



HAL
open science

Speciation and reduction of U(VI) in acidic chloride brines under hydrothermal conditions: From transport to deposition of uranium in unconformity-related deposits

Maxime Dargent

► **To cite this version:**

Maxime Dargent. Speciation and reduction of U(VI) in acidic chloride brines under hydrothermal conditions: From transport to deposition of uranium in unconformity-related deposits. Earth Sciences. Université de Lorraine, 2014. English. NNT : 2014LORR0278 . tel-01751347

HAL Id: tel-01751347

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751347v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



geo
Ressources



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Université de Lorraine, GeoRessources-CREGU
UMR 7359, Vandœuvre-lès-Nancy, 54506 Nancy, France
Ecole doctorale RP2E (Ressources, Procédés, Produits et Environnement)
Collegium Sciences et Technologies

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine (Nancy)
en **Géosciences**

par
Maxime Dargent

Spéciation et réduction de l'U(VI) dans les fluides chlorurés acides en conditions hydrothermales : Du transport au dépôt de l'uranium dans les gisements sous discordance

Soutenance publique le 17 décembre 2014

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. Pichavant	Directeur de Recherches (CNRS), ISTO
	G. Pokrovski	Directeur de Recherches (CNRS), GET
Examineurs :	M. Cathelineau	Directeur de Recherches (CNRS), GeoRessources
	D. Testemale	Chargé de Recherches (CNRS), Institut Néel
	S. Szenknect	Chercheur (CEA), ICSM
Directeurs de thèse :	J. Dubessy	Directeur de Recherches (CNRS), GeoRessources
	L. Truche	Maitre de Conférences, Université de Lorraine
Invité :	M. Brouand	Ingénieur, Areva

Résumé

Les circulations de saumures chlorurées acides dans la croûte terrestre sont associées à plusieurs types de gisements d'uranium, dont les gisements de type discordance. Ces derniers sont des gisements géants par leur tonnage et leur concentration ce qui amène à s'interroger sur les processus de transport et de dépôt de l'uranium contribuant à leur genèse. Cette thèse est donc dédiée à des études expérimentales de la spéciation de l'U(VI) et sa précipitation en uraninite par réduction en U(IV) en condition hydrothermale. Concernant le transport de l'uranium, l'étude de la spéciation de l'U(VI) dans ces fluides chlorurés ($T \leq 350$ °C) est réalisée par spectroscopie Raman et d'absorption X. Les résultats montrant la coexistence de plusieurs complexes d'uranyle chlorurés $UO_2Cl_n^{2-n}$ ($n = 0 - 5$) dont certaines constantes de complexation sont proposées. Ainsi, la capacité des chlorures à complexer l'uranyle explique la forte capacité de transport en U(VI) par les saumures chlorurées acides, condition nécessaire à la formation de gisements de fort tonnage. Pour le dépôt de l'uranium, les cinétiques de réduction de l'U(VI) en U(IV) par H_2 , CH_4 , Fe(II) et C-graphite sont mesurées et paramétrées en fonction de la température, de la chlorinité, du pH et de la concentration en réducteur. H_2 , CH_4 et le C-graphite sont être très efficaces, contrairement au fer(II). La durée de l'épisode minéralisateur n'est donc pas contrôlée par la cinétique de réduction mais par (i) la concentration en U dans les fluides transporteurs et (ii) sans doute par la production de gaz réducteurs. Le caractère mobile des gaz réducteurs explique en partie les minéralisations massives et focalisées observées dans ces gisements. Enfin des coefficients de partage uraninite/fluide d'éléments en traces, dont certaines ETR, sont mesurés, ouvrant de nouvelles perspectives quant à (i) la compréhension de la signature des ETR caractéristiques de chaque type de gisement d'uranium, et (ii) la composition des fluides à l'origine des minéralisations uranifères.

Mots-clés : Gisements d'uranium type discordance, spéciation de l'U(VI), complexes d'uranyle chlorurés, cinétique de réduction, fractionnement des ETR.

Abstract

Circulations of acidic chloride brines in the earth's crust are associated with several types of uranium deposits, particularly unconformity-related uranium (URU) deposits. The spectacular high grade combined with the large tonnage of these deposits is at the origin of the key questions concerning the geological processes responsible for U transport and precipitation. The aim of this work is to performed experimental studies of U(VI) speciation and its reduction to U(IV) subsequently precipitation to uraninite under hydrothermal condition. About uranium transport, the study of U(VI) speciation in acidic brines at high temperature is performed by Raman and XAS spectroscopy, showing the coexistence of several uranyl chloride complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ ($n = 0 - 5$). From this study, complexation constants are proposed. The strong capability of chloride to complex uranyl is at the origin of the transport of U(VI) at high concentration in acidic chloride brines. Concerning uranium precipitation, the reactivity of four potential reductants under conditions relevant for URU deposits genesis is investigated: H_2 , CH_4 , Fe(II) and the C-graphite. The kinetics of reduction reaction is measured as a function of temperature, salinity, pH and concentration of reductant. H_2 , CH_4 , and the C-graphite are very efficient while Fe(II) is not able to reduce U(VI) in same conditions. The duration of the mineralizing event is controlled by (i) the U concentration in the ore-forming fluids and (ii) by the generation of gaseous reductants, and not by the reduction kinetics. These mobile and efficient gaseous reductant could be at the origin of the extremely focus and massive character of ore in URU deposits. Finally, first partition coefficients uraninite/fluid of trace elements are obtained. This last part opens-up new perspectives on (i) REE signatures interpretation for a given type of uranium deposit (ii) and reconstruction of mineralizing fluids composition.

Keywords: Unconformity-related uranium deposits, U(VI) speciation, uranyl chloride complexes, reduction kinetics, partitioning of REE.

REMERCIEMENTS

Cette thèse aura d'une certaine manière, commencé pendant ma deuxième année de Master lorsque je suis entré pour la première fois dans le bureau de Jean Dubessy en janvier 2011, pour obtenir mon stage de fin de cursus. Après cette première mise en bouche dans le monde de l'expérimentation, Jean m'a proposé ce sujet de thèse co-dirigé par Laurent Truche. Je les remercie sincèrement de m'avoir fait confiance en m'offrant cette opportunité. Merci, merci à vous pour votre grande disponibilité, votre pédagogie, votre patience et vos encouragements tout au long de ces 3 années, et encore plus sur les derniers jours/heures. Je ne pouvais espérer meilleur encadrement aussi bien sur le plan scientifique qu'humain et je suis fier d'avoir été à la fois le premier thésard de Laurent et sans doute le dernier de Jean. Merci pour tout !

Je remercie bien évidemment tous les membres du jury de bien avoir voulu évaluer ce travail : Michel Pichavant et Gleb Pokrovski en qualité de rapporteurs, et Michel Cathelineau, Denis Testemale ainsi que Stéphanie Szenknect en tant qu'examineurs de ce travail.

Ce travail n'aurait pas pu être finalisé sans l'aide de certaines personnes :

Je pense tout d'abord à Chinh Nguyen-Trung qui m'a beaucoup aidé à préparer les solutions. Merci pour vos critiques constructives, vos conseils et pour nos nombreuses discussions scientifiques sur la chimie de l'uranium !

Un GROS спасибо à Elena Bazarkina ! Je te remercie de t'être autant investie dans mon travail : tes corrections de dernières minutes sur mon premier papier, ton aide à l'étude EXAFS depuis ta participation aux manip sur la ligne FAME jusqu'à l'interprétation des données, et ta grande disponibilité sur les derniers jours de rédaction. Et grâce à toi et ta patience, les logiciels ARTEMIS et ATHENA me font (un peu) moins peur !! Merci à toi Elena.

Je remercie également Jean-Louis Hazemann de m'avoir accueilli sur la ligne FAME et m'avoir permis de réaliser des manip d'absorption de rayons X. Merci pour ta participation à ce travail, nos nombreux échanges par mail ou sur place à Grenoble, et pour ta convivialité ! Je remercie également Isabelle Llorens pour son aide au traitement des données, sa disponibilité et ses critiques. Et je remercie bien évidemment tous ceux de la ligne FAME qui ont participé de près ou de loin à mes travaux. (Encore désolé d'avoir actionné l'arrêt d'urgence du faisceau par erreur lors de la semaine de formation... !).

Merci à Hervé Marmier du LIEC pour les analyses ICP-OES et sa disponibilité ainsi qu'à Alexander Graham de l'ETH de Zurich, d'avoir consacré quelques jours à l'analyse ICP-MS de mes échantillons. Je remercie aussi Lise Salsi du SCMEM pour les analyses MEB et Sylvie Migot du CCMEM pour les analyses MET.

Merci également à Jean-Pierre Milesi et Marc Brouand d'AREVA de leur intérêt pour cette étude.

Je remercie également tous ceux du labo qui ont contribué à cette thèse. Je pense en particulier à Marie-Camille Caumont pour son aide au Raman, Pascal Robert pour ses bricolages de dernières minutes sur la ligne haute pression, sans oublier Gilles Bessaque pour sa réactivité à usiner des pièces à vitesse grand V, Antonin Richard pour sa disponibilité et nos discussions sur les gisements d'U, et Julien Mercadier pour son aide sur le fractionnement des REE et qui m'a permis de réaliser des analyses ICP-MS à l'ETH de Zurich.

Je remercie aussi les nombreux thésards du labo aussi bien ceux partis que ceux arrivés en cours de route et qui ont contribué à la bonne ambiance durant ces 3 années. Je tiens également à remercier tout le staff administratif du labo et en particulier : Patrick Lagrange pour sa bonne humeur, sa convivialité en toute circonstance et nos discussions entre 2 impressions, mais également Marie-Odile Campadiou, Rachida El Ouardani, ou encore Laurence Moine. J'espère continuer à jouer au badminton avec votre fils et gagner des tournois ! Et je n'oublie pas non plus Zira, qui a pensé à me nourrir en fin de thèse lorsque moi je n'y pensais plus. Merci à toi, ta tartiflette était délicieuse !

Merci à mes compagnons de bureau : Elodie (sur le papier seulement vu que tu étais finalement au CRPG) et bien sur Juju avec qui j'ai commencé en L1 et avec qui je finis en thèse. Des cours de maths en L1 où je ne pigeais rien, aux dernières minutes de rédaction du manuscrit en passant par les stages terrains en licence et master, on aura décidément traversé tout ça ensemble. Merci toi et ton aide notamment en informatique (word, excel, origin etc), sans toi mon PC serait passé par la fenêtre une paire de fois (et moi avec...) !

Je veux également remercier certains membres de l'ancienne communauté d'être passés nous rendre visite à moi et Juju au bureau. Je veux bien évidemment parler de Ben, Yoyo, Arnaud ou encore JP. Je n'oublie pas non plus la tata de la fenêtre d'en face, je parle de toi Romain, thésard au LIEC, avec qui j'ai pu partager les galères de la thèse. J'espère que tu soutiendras avant 2016... !

Et tous les autres...

Ce manuscrit n'aurait pas vu le jour sans toi Jen. Tu as été présente au moment le plus difficile de cette thèse. Tu m'as relevé et soutenu, je t'en serai toujours reconnaissant.

Je remercie bien sur les membres de ma famille qui m'ont toujours soutenue et qui sont fier de moi, en particulier ma sœur et ma mère que j'aime profondément. Toi aussi Charles, plus qu'un ami, un frère, tu as largement contribué à ce manuscrit. Et Lucie, je te remercie, toi qui m'as supporté ces derniers mois sans broncher et avec le sourire comme à ton habitude !

Enfin, je terminerai en m'adressant à toi qui es parti alors que je commençais à peine ma thèse. Je sais que tu aurais été fier de moi. Merci pour tout papa.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : INTRODUCTION	13
1. Contexte géologique	16
1.1. Les gisements d'uranium relatifs aux processus hydrothermaux	16
1.2. Le cas des gisements d'uranium associés aux discordances	18
1.2.a. Géologie de ces gisements	18
1.2.b. Modèle génétique	20
1.3. L'apport des ETR associés aux gisements d'uranium.....	22
1.3.a. Substitution dans les oxydes d'uranium	22
1.3.b. Les spectres en ETR dans les gisements sous discordance	24
2. Données expérimentales en lien avec les conditions de formation des gisements d'uranium sous discordance	26
2.1. Spéciation de l'U(VI).....	26
2.2. Réduction expérimentale de l'U(VI).....	31
3. Objectifs scientifiques de la thèse.....	33
CHAPITRE II : SPÉCIATION DE L'U(VI) DANS LES FLUIDES CHLORURES ACIDES EN CONDITION HYDROTHERMALE	37
A. Etude par spectroscopie Raman.....	39
1. Introduction.....	41
2. Experimental method.....	43
2.1. Solutions preparation.....	43
2.2. Spectroscopic cell	43
2.3. Fitting procedure of Raman spectra	46
3. Results	49
4. Discussion	58
5. Conclusions.....	61
6. Acknowledgements.....	61
B. Etude par spectroscopie d'absorption X.....	62
1. Introduction.....	62
2. Matériel et méthodes	64
2.1. Préparation des solutions	64
2.2. Conditions d'acquisition des spectres XAS.....	65
2.3. Procédure d'analyse des spectres EXAFS.....	69
2.4. Procédure d'analyse des spectres XANES	70
3. Résultats.....	71
4. Discussion et comparaison avec l'étude par spectroscopie Raman	78
C. Conclusions générales	84

CHAPITRE 3 : RÉDUCTION DE L'U(VI) DANS LES FLUIDES CHLORURÉS ACIDES EN CONDITION HYDROTHERMALE 89

1. Introduction.....	93
2. Geological and geochemical constraints for URU deposits genesis	94
2.1. Conditions for U transport in URU deposits.....	94
2.2. Possible conditions for U deposition in URU deposits.....	95
3. Experimental methods	100
3.1. Uranyl chloride solutions	100
3.2. Reactor design and experimental procedure.....	100
3.3. Sampling and analytical techniques	104
4. Results	104
4.1. Validation of the experimental procedure.....	104
4.2. Experiments with hydrogen as reducing agent.....	107
4.2.a. Effect of temperature.....	107
4.2.b. Effect of chlorinity	109
4.2.c. Effect of pH.....	110
4.2.d. Effect of PH_2	111
4.3. Experiment with methane as reducing agent.....	112
4.4. Experiment with C-graphite as reducing agent.....	113
4.5. Experiment with dissolved Fe^{2+} as reducing agent	114
5. Discussion	114
5.1. Efficiency of the different reducing agents tested: H_2 , CH_4 , C-graphite and $Fe^{2+}_{(aq)}$ 114	
5.2. Parametrization of reaction kinetics: experiments with H_2	117
5.2.a. Reduction rate	117
5.2.b. Induction period	120
5.3. Geological implications for URU genesis: constraints on the mineralizing event .	121
5.3.a. Modelling the duration of the mineralizing event.....	121
5.3.b. Possible origins for H_2 and CH_4 in URU deposits.....	126
6. Conclusions.....	130
7. Acknowledgments	131

CHAPITRE IV : FRACTIONNEMENT DES ÉLÉMENTS TRACES DANS LES URANINITES 133

1. Introduction.....	135
2. La Lattice Strain Theory	140
3. Protocole expérimental.....	143
3.1. Solution expérimentale	143
3.2. Procédure expérimentale.....	144
3.3. Procédure d'analyse	144
3.3.a. Concentrations en U.....	144
3.3.b. Concentrations en éléments en traces	145
4. Résultats et discussion	145
4.1. Cinétique d'incorporation des éléments en traces dans l'uraninite.....	145
4.2. Quantification des éléments en traces incorporés dans l'uraninite	149
4.2.a. Quantification par dissolution d'uraninite	149
4.2.b. Quantification par perte en solution.....	151

4.3. Calcul des coefficients de partage et modélisation LST	152
5. Conclusions.....	156
CHAPITRE V : CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES	159
BIBLIOGRAPHIE.....	167
LISTE DES FIGURES.....	183
LISTE DES TABLES	187
ANNEXE A : DÉCOMPOSITION DES SPECTRES RAMAN.....	188

CHAPITRE I : INTRODUCTION

La compréhension de tout gisement métallifère passe par la connaissance de trois étapes inhérentes à la formation d'un gisement : (i) la source des métaux souvent en faible concentration contenue dans un volume important, (ii) l'extraction de leur roche source puis leur transport par des fluides capables de les complexer, et enfin (iii) leur dépôt, souvent à concentration nettement supérieure à celle du clark (concentration moyenne dans la croûte terrestre) dans des volumes de plus petite dimension. L'élément d'intérêt peut soit former une phase minérale en tant que tel, ou bien être un élément mineur d'une autre phase minérale. L'investigation de ces trois processus est réalisée classiquement par une étude des gisements allant de l'échelle macroscopique (géologie continentale, régionale, affleurement, échantillon) à l'échelle microscopique (pétrographie sur lame mince ou section polie, inclusion fluide) jusqu'à l'échelle atomique en passant par l'analyse géochimique. Afin de dégager un modèle conceptuel de genèse d'un gisement, il est nécessaire de déterminer les conditions de transport et de dépôt de l'élément considéré, estimés à partir des échantillons naturels. La réponse à ces questions exige l'acquisition de données expérimentales sur des modèles proches du système naturel permettant de connaître la forme de transport du métal, les constantes de stabilité des complexes, la solubilité de la phase porteuse du métal, c'est-à-dire l'ensemble des données thermodynamiques nécessaires à la modélisation de la formation des gisements sous certaines contraintes (température, pression, composition chimique, pH, état redox). Il faut également noter que la source des fluides, essentiellement déduite des études de géochimie des isotopes stables, la datation des différents épisodes minéralisateurs et l'intégration de ces données dans le contexte géologique régional, complète le modèle général.

Le travail réalisé a pour but de comprendre la genèse des gisements d'uranium associés aux discordances en se focalisant sur le transport de l'U et son dépôt, par le biais d'études expérimentales pionnières en condition hydrothermale. Ce premier chapitre présente tout d'abord (i) le contexte géologique de cette étude expérimentale, puis (ii) un rappel des

propriétés physico-chimiques de l'uranium dans les fluides associés aux gisements d'U sous discordance, et enfin (iii) les objectifs scientifiques de cette étude.

1. Contexte géologique

1.1. Les gisements d'uranium relatifs aux processus hydrothermaux

A l'heure actuelle, il existe plus d'une dizaine de types de gisements d'uranium différents d'après l'IAEA (International Atomic Energy Agency). Une classification originale est proposée par Cuney (2009) dans laquelle les gisements d'uranium sont répertoriés en fonction de leurs conditions de formation à travers le cycle géologique (Figure 1). Dans cette classification, on retrouve les gisements liés à des processus hydrothermaux. Ces gisements de types épigénétiques sont associés à des circulations de fluides à travers des roches poreuses et/ou fracturées, durant ou postérieurement à l'enfouissement. L'origine de ces fluides peut être météorique, diagénétique, métamorphique ou encore un mélange de ces différents fluides. D'après cette classification, il existe cinq types de gisements liés à des processus hydrothermaux de basse température (< 200 °C) :

Les gisements de type "basal" :

Les roches encaissantes sont des niveaux gréseux fluviaux à lacustres recouverts de basalte, le long de paléovallées incisées dans le socle. L'uranium contenu dans le granite est lessivé par des fluides circulant dans les niveaux sableux perméables entre deux couvertures imperméables (socle et basalte). L'uranium précipite par réduction au contact de la matière organique. Le gisement de Blizzard au Canada est caractéristique de ce type de dépôt (Boyle, 1982).

Les gisements de type tabulaire :

La minéralisation se situe dans des couches gréseuses intercalées entre des niveaux d'argiles imperméables. Les cendres volcaniques contenues dans ces couches gréseuses représentent la source potentielle d'uranium. Le transport de l'uranium par des saumures et son dépôt par réaction avec de la matière organique sont proposés par (Spirakis, 1991).

Les gisements de type "Roll-front" :

La minéralisation est retrouvée dans les dépôts fluviaux et lacustres. Les sources potentielles d'uranium dans ces gisements sont les cendres volcaniques présentes dans la roche encaissante mais également les formations granitiques et volcaniques avoisinantes. Le transport de l'uranium est post-diagénétique et se fait par l'intermédiaire de fluides météoriques oxydants à basse température (Finch et Davis, 1985). Au contact d'un front redox, l'uranium est réduit et précipite. Plusieurs réducteurs sont envisagés notamment la matière organique ou encore H₂S produit via la sulfato-réduction bactérienne (Cai et al., 2007).

Les gisements de type tectono-lithologique :

Ces gisements se forment dans des grès dont la circulation des fluides est essentiellement contrôlée par des failles (Pagel et al., 2005). Les processus de dépôts dans ces gisements sont similaires à ceux proposés dans les gisements de type tabulaire.

Les gisements de type effondrement brèchique :

Ces gisements sont situés dans la région du Grand Canyon (USA) dans les dépôts de plateforme marine. Les fluides circulant et responsables de la minéralisation sont des saumures oxydantes d'origine diagénétique (Wenrich et Sutphin, 1989).

Les gisements associés aux discordances :

Ce dernier type de dépôt est le plus représentatif des gisements associés à des processus hydrothermaux. Le paragraphe qui suit est dédié à la géologie de ces gisements particuliers.

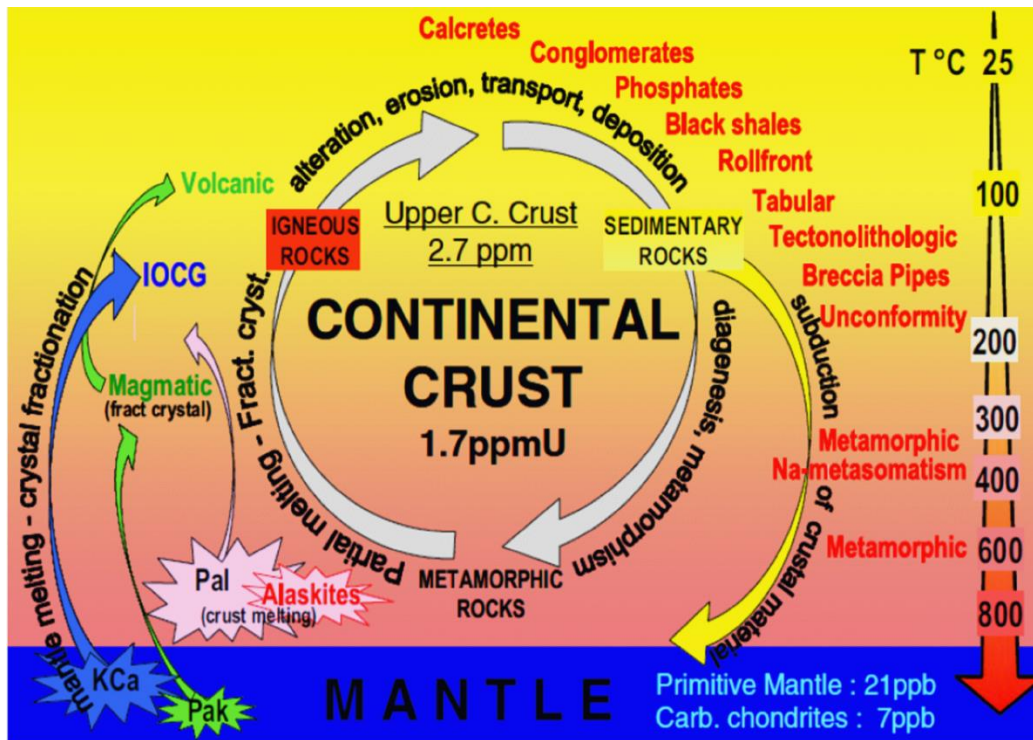


Figure 1. Position des types de gisements d'uranium en relation avec les principaux processus de fractionnements lors du cycle géologique, d'après Cuney (2009).

1.2. Le cas des gisements d'uranium associés aux discordances

1.2.a. Géologie de ces gisements

Ces gisements sont principalement localisés dans deux bassins intracratoniques datés du protérozoïque : le Bassin de l'Athabasca (Saskatchewan, Canada) et le Bassin de McArthur (Northern Territory, Australie). Les bassins, dans leurs parties inférieures, sont constitués essentiellement de grès conglomératiques dont la profondeur maximale est de quelques kilomètres (Ramaekers, 2007). Les bassins reposent en discordance sur un socle magmatique et métamorphique datant de l'archéen au protérozoïque inférieur. Le socle est altéré sur une zone de quelques mètres d'épaisseur, appelée régolite.

Les gisements uranifères sont observés au niveau de la discordance séparant le socle du bassin et sont généralement localisés à l'intersection de grandes failles inverses souvent riches en graphite qui s'enracinent dans le socle cristallin (*e.g.* Hoeve et Sibbald, 1978; Hoeve et al., 1980; Hoeve et Quirt, 1984; Sibbald, 1988; Quirt, 1989; Jefferson et al., 2007). Dans certains gisements les minéralisations peuvent être également localisées dans le socle ou au-dessus de l'interface socle/bassin (minéralisations perchées) mais toujours associées à des zones de cisaillement (Figure 2). Les minéralisations uranifères sont essentiellement constituées d'uraninite et de pechblende. Des produits d'altération postérieurs au dépôt de ces phases sont également observées (*e.g.* coffinite).

Les minéralisations primaires pour ce type de gisement sont datées de 1700 Ma à 1300 Ma (Ludwig et al., 1987; Maas, 1989; Cumming et Krstic, 1992; Fayek et al., 2002; Kister, 2003; Alexandre et al., 2009). Des âges plus récents autour de 800 Ma et 400 Ma ont également été mesurés. Ces âges peuvent être interprétés comme étant soit des épisodes de minéralisations tardives, soit des épisodes de remobilisation et recristallisation par des fluides d'origine météorique (Hoeve et Quirt, 1984; Wilson et Kyser, 1987). Le débat est toujours ouvert.

Ces minéralisations en forme de lentilles, de filons et/ou de corps semi-massifs, sont systématiquement entourées d'un halo d'altération argileux (Figure 2). Ce halo d'altération est composé essentiellement d'illite, chlorite, sudoïte et dravite. Par endroit du quartz d'origine hydrothermal et des alumino-phosphate-sulfates sont également observés. Dans cette zone, les grès du bassin sont blanchis par lessivage de l'hématite d'origine détritique en condition réductrice. De la pyrite et sidérite peuvent également être présents.

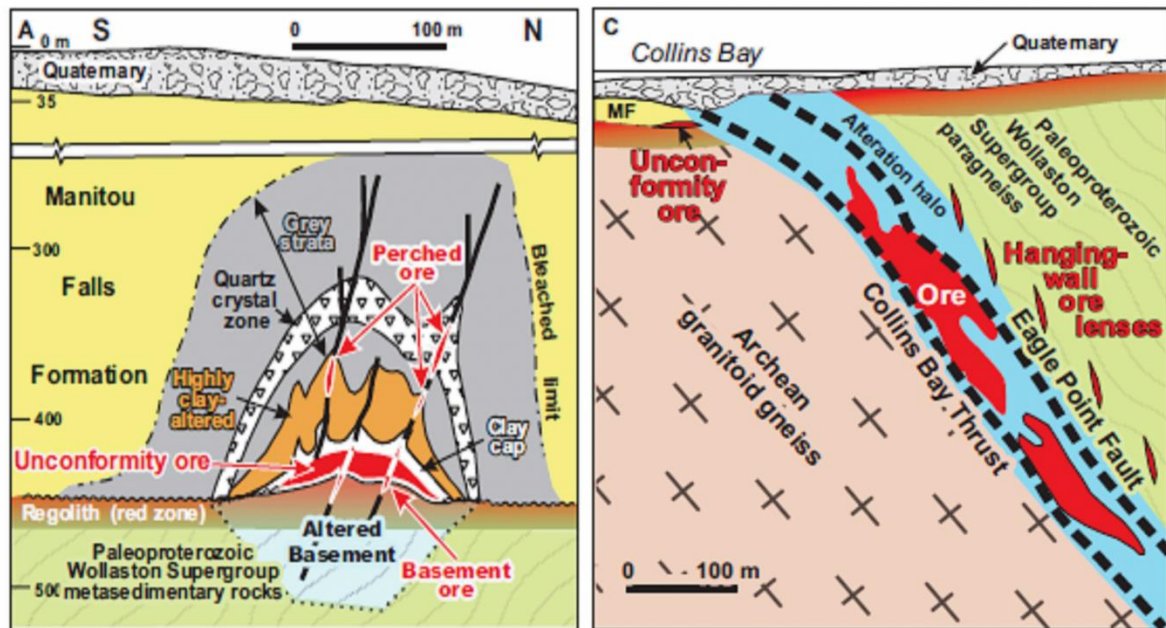


Figure 2. Schéma du gisement Cigar Lake (Canada) avec minéralisations à la fois perchées et à l'interface socle/bassin (à gauche), et Eagle Point (Canada) avec minéralisations dans le socle cristallin (à droite), d'après Jefferson et al. (2007).

Les tonnages et concentrations en U exceptionnelles dans ces gisements en font une source majeure d'uranium, représentant un tiers de la ressource mondiale. Les deux plus grands gisements du Canada sont celui de Cigar Lake avec 875 kt de minerai à 15 % en U et McArthur River avec 1017 kt de minerai à plus de 22 % en U (Hoeve et Sibbald, 1978; Jefferson et al., 2007; Kyser et Cuney, 2008b).

1.2.b. Modèle génétique

La source d'uranium dans ces gisements est actuellement débattue. Toutefois, deux sources potentielles sont principalement retenues : (i) une source provenant du bassin sédimentaire (Fayek et al., 2002) et (ii) une source provenant du socle cristallin (Hecht et Cuney, 2000; Richard et al., 2010).

Les gisements associés aux discordances sont les témoins d'importantes circulations de fluides à grande échelle entre 120 et 200 °C. Ces fluides sont des saumures oxydantes provenant d'anciens niveaux évaporitiques subjacents et ayant percolé à travers le bassin. La circulation de ces saumures, dont le moteur semble être la convection thermique, se concentre au niveau de la discordance socle/bassin (Hoeve et Sibbald, 1978; Derome et al., 2005; Boiron et al., 2010). Le transport de l'uranium dans les gisements sous discordance a largement été étudié ces dernières années par l'analyse d'inclusions fluides associées à la minéralisation. Ces analyses ont démontré que les saumures sodiques/calciques sont concentrées entre 6 M et 9 M wt% en NaCl/CaCl₂ dans les gisements de l'Athabasca (Canada) (e.g. Pagel et al., 1980; Kotzer et Kyser, 1995; Derome et al., 2005). En revanche, les gisements d'Australie montrent des fluides à concentrations en chlorures plus faibles, n'excédant pas 1 M (Derome et al., 2003b). Des analyses par ablation laser ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) et XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) sur inclusions fluides ont également mis en évidence la présence d'U(VI) associé à ces saumures sodiques/calciques, avec des concentrations pouvant atteindre 600 ppm d'U (Richard et al., 2010; Richard et al., 2012; Richard et al., 2013b). Des mesures de solubilité de l'uranate (U(VI)) de sodium ont été réalisées dans des saumures sodiques expérimentales en fonction du pH à 155 °C, à pression de vapeur saturante (Rozsypal, 2009; Richard et al., 2012). Les résultats ont démontré que ces fluides chlorurés peuvent transporter l'U(VI) en concentrations équivalentes à celles observées dans les inclusions fluides uniquement dans des conditions acides, à pH inférieur à 4 à 155 °C. Cependant, la spéciation de l'U(VI) dans de telles conditions (température, chlorinité, pH) n'est pas connue.

Le processus de dépôt dans les gisements sous discordance fait appel à un modèle diagénétique hydrothermal dans lequel un fluide oxydant riche en uranium rencontre à l'interface socle/bassin un fluide réduit capable de précipiter l'uranium sous forme UO₂

(Hoeve et Sibbald, 1978; Hoeve et al., 1980; Hoeve et Quirt, 1984; Richard et al., 2010; Richard et al., 2012; Richard et al., 2013a). Plusieurs candidats sont proposés comme réducteur de l'uranium dans les gisements sous discordance. Le premier est le graphite, présent dans les métasédiments du socle et le long des zones de cisaillement (Kyser et al., 1989; Alexandre et al., 2005). Le méthane est généralement invoqué comme réducteur, provenant de l'altération hydrothermale du graphite (Hoeve et Sibbald, 1978; Derome et al., 2003b). Le fer(II) provenant du socle (Alexandre et al., 2005) ou encore H₂S, par altération de minéraux sulfurés (Spirakis, 1979), sont également des agents réducteurs potentiels cités dans la littérature. Enfin, bien qu'il ne soit pas expressément invoqué comme réducteur dans la littérature actuelle traitant du sujet, la présence d'hydrogène dans des contextes géologiques comparables aux gisements sous discordance est évoquée par certains auteurs. Notamment la génération d'H₂ par altération hydrothermale de minéraux ferreux (Hawkes, 1972) présents dans le socle cristallin ou encore le métamorphisme de roches graphitiques à partir de réactions impliquant le graphite et le méthane (French, 1966; Levinson, 1977) sont des hypothèses qui doivent être prises en considération. Toutefois, il n'existe à l'heure actuelle aucune étude confirmant la capacité des réducteurs cités dans la littérature à réduire l'U(VI) en condition hydrothermale.

1.3. L'apport des ETR associés aux gisements d'uranium

1.3.a. Substitution dans les oxydes d'uranium

Les oxydes d'uranium UO₂ (uraninite ou pechblende) sont capables d'incorporer de nombreux éléments en traces par substitution à l'uranium dans la structure cristalline au moment de la croissance des minéraux (Cathelineau, 1982; Janeczek et al., 1996; Fayek et Kyser, 1997). Ces éléments sont principalement Ca, Th, Y et les Eléments de Terres Rares (ETR) en raison de leurs rayons ioniques proches de celui de U⁴⁺ (Table 1). Le groupe Eléments Terres Rares, ou Lanthanides, est composé de 14 éléments stables : La, Ce, Pr, Nd,

Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu. Ils forment tous des ions de valence 3+ et ont des rayons ioniques comparables (Table 2). Y et Sc sont souvent inclus au groupe des ETR car ils présentent des propriétés physico-chimiques similaires à ces éléments.

Table 1. Rayons ioniques des éléments se substituant de l'U dans les oxydes d'uranium (Shannon, 1976).

Cations	U ⁴⁺	Ca ²⁺	Th ⁴⁺	Y ³⁺	ETR ³⁺	Zr ⁴⁺	Pb ²⁺
Rayons (Å)	1	1,12	1,05	1,02	1,16-0,98	0,84	1,32

Table 2. Rayons ioniques des ETR trivalents (Shannon, 1976)

ETR	Rayons (Å)	ETR	Rayons (Å)	ETR	Rayons (Å)
La ³⁺	1,16	Eu ³⁺	1,07	Er ³⁺	1,00
Ce ³⁺	1,14	Gd ³⁺	1,05	Tm ³⁺	0,99
Pr ³⁺	1,12	Tb ³⁺	1,04	Yb ³⁺	0,985
Nd ³⁺	1,10	Dy ³⁺	1,03	Lu ³⁺	0,977
Sm ³⁺	1,08	Ho ³⁺	1,01		

Les éléments substitués dans les oxydes d'uranium et leurs teneurs dépendent des conditions de dépôt comme par exemple la composition des fluides minéralisateurs ou encore leurs températures de circulation des fluides (Janeczek et Ewing, 1992). Il est important de noter que la composition des oxydes d'uranium est fréquemment modifiée par des rééquilibrages postérieurs aux dépôts précoces des uraninites. Ces rééquilibrages sont dus à des circulations de fluides tardifs (Alexandre et Kyser, 2005). Cependant, les ETR ont la particularité d'être des éléments très peu sensibles aux changements redox (sauf Ce et Eu) et sont par conséquent peu perturbés par des épisodes de cristallisation postérieurs (Fron del, 1958). Les ETR se révèlent donc être un précieux outil permettant de retracer la composition des fluides minéralisateurs.

1.3.b. Les spectres en ETR dans les gisements sous discordance

Malgré des propriétés physico-chimiques similaires, les ETR se distinguent par leur variation de rayon ionique (Table 2). De récentes méthodes d'analyses localisées à l'échelle micrométrique ont été développées d'abord par SIMS (Bonhoure, 2007 ; Bonhoure et al., 2007) puis par ablation laser ICP-MS afin de quantifier les ETR aussi bien dans les oxydes d'uranium que dans les inclusions fluides associées aux minéralisations uranifères (Leisen, 2011 ; Leisen et al., 2012 ; Lach, 2012). La variation en ETR est représentée sous forme de spectres des concentrations en ETR dans les oxydes d'uranium normalisées à celles dans les chondrites. Ces études ont permis d'obtenir des spectres d'ETR caractéristiques en fonction du type de gisement (Mercadier et al., 2011). La Figure 3, proposée par Lach (2012), présente les données REE sur oxydes d'uranium en fonction de différents types de gisements d'uranium.

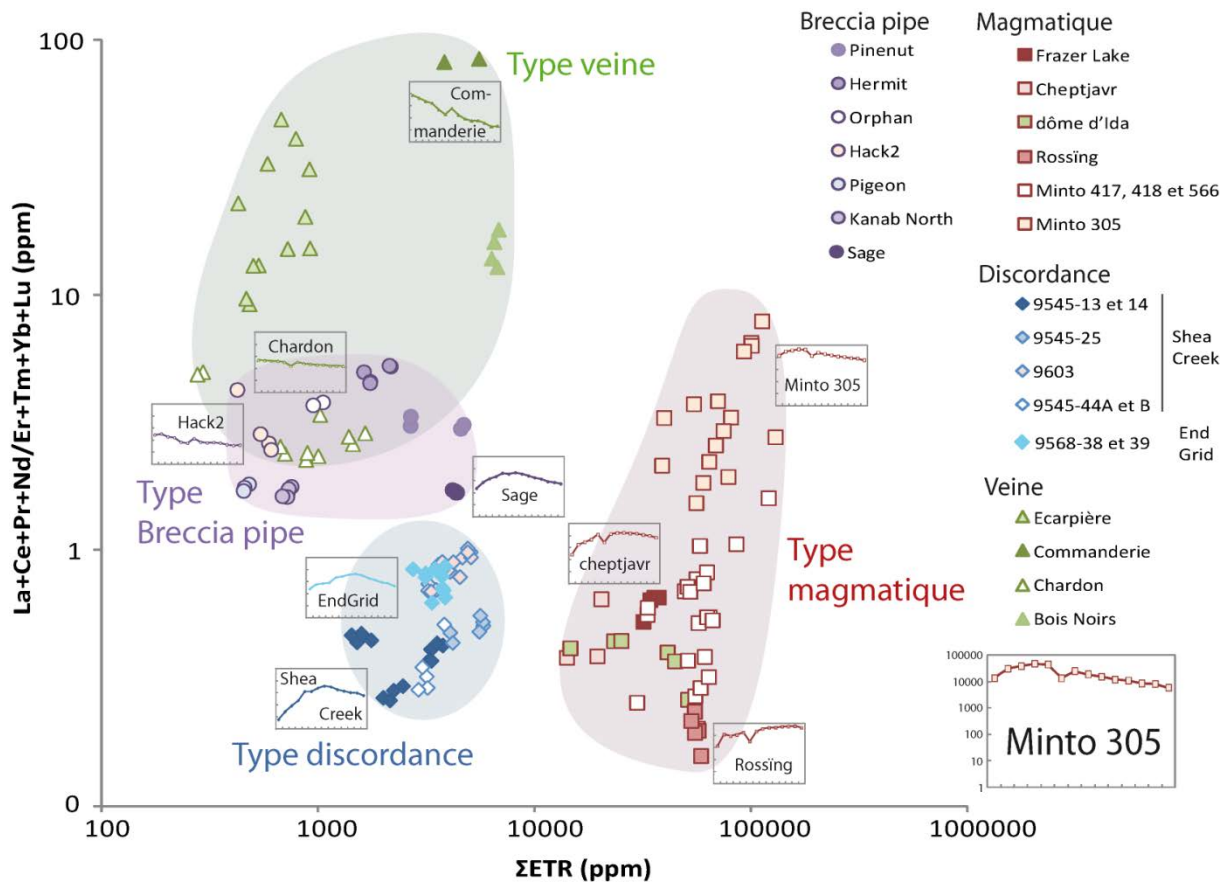


Figure 3. Graphique présentant le fractionnement des ETR en fonction de la concentration globale pour les différents types de gisements d'uranium. L'échelle logarithmique pour les spectres ETR normalisés aux chondrites est donnée en exemple en bas à droite, d'après Lach (2012).

En ce qui concerne les spectres en ETR des oxydes d'uranium provenant des gisements sous discordance, ils se présentent sous forme de cloche centrée sur Gd et Er montrant l'incorporation préférentielle d'ETR intermédiaires par rapport aux autres ETR lourdes et légères (Mercadier et al., 2011). Ceci s'explique en partie par leurs rayons ioniques proches de celui de l'U tétravalent en environnement octaédrique (Table 1, Table 2). Les données préliminaires sur les teneurs en ETR dans les paléo-fluides du bassin d'Athabasca acquises par ablation laser ICP-MS sur inclusions fluides (Leisen, 2011) montrent des fluides chargés en ETR avec des concentrations variant entre 5 ppm et 250 ppm selon les ETR considérées. Ces concentrations en ETR élevées dans les fluides minéralisateurs expliqueraient les teneurs élevées des ETR dans les oxydes d'uranium.

Cependant la comparaison entre les ETR dans les fluides et les oxydes d'uranium reste qualitative par manque de données. En effet, en plus de contraintes purement cristallographiques, l'incorporation des ETR dans les oxydes d'uranium dépend de la complexation des ETR qui dépend elle-même de la chimie, du pH et de la température des fluides minéralisateurs. L'influence de ces paramètres est encore mal connue.

2. Données expérimentales en lien avec les conditions de formation des gisements d'uranium sous discordance

2.1. Spéciation de l'U(VI)

L'uranium est un élément sensible aux conditions redox. La forme dans laquelle il s'accumule dans les systèmes hydrothermaux reflète l'état redox du milieu où il se trouve. Dans les systèmes géologiques, les valences prédominantes de l'uranium sont +6 et +4. La présence d'uranium hexavalent reflète donc un milieu oxydant tandis que l'uranium tétravalent est associé à des milieux réduits. Dans les conditions de formation des gisements associés aux discordances, l'uranium hexavalent soluble dans les fluides oxydant est stable sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} , alors qu'en milieu réduit l'uranium tétravalent précipite sous forme de dioxyde d'uranium UO_2 . La structure de l'ion uranyle présentée Figure 4a, est composée d'une liaison linéaire $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ et de 5 molécules d'eau dans son plan équatorial par des liaisons U-O (Aaberg et al., 1983; Thompson et al., 1997).

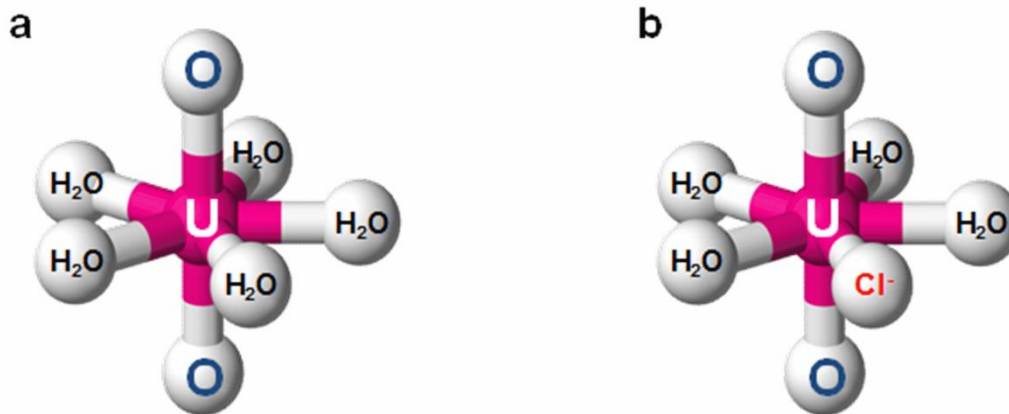


Figure 4. Géométrie de l'ion uranyle solvaté $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (a) et du complexe $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}^+$ (b)

Les saumures sodiques/calciques associées aux fortes concentrations en U(VI) dans les gisements sous discordance suggèrent un transport de l'uranium sous forme de complexes d'uranyle chlorurés. A l'heure actuelle, les seules données disponibles sur la spéciation de l'uranium dans les solutions chlorurées acides ont été obtenues à température ambiante. Des constantes de complexations ont été calculées par différentes techniques telles que la potentiométrie, la spectrophotométrie, la chromatographie ou encore par force électromotrice, et sont répertoriées dans Grenthe et al. (1992). La réaction de complexation s'écrit : $\text{UO}_2^{2+} + n\text{Cl}^- = \text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$. Choppin et Du (1992), et Awasthi et Sundaresan (1980) ont déterminées les valeurs $\log_{10}\beta_1^0 = 0.17 \pm 0.02$ et $\log_{10}\beta_2^0 = -1.20 \pm 0.3$ respectivement pour les complexes UO_2Cl^+ et UO_2Cl_2^0 . Une valeur de la constante de complexation de l'espèce UO_2Cl_3^- a récemment été proposé par Soderholm et al., 2011 ($\log_{10}\beta_3^0 = -0.40$) obtenue par spectroscopie d'absorption de rayons X à haute énergie. Cette même étude révèle l'existence d'un complexe $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$. La structure de ces complexes d'uranyle chlorurés a été investiguée essentiellement par spectroscopie d'absorption de rayons X (Allen et al., 1997; Hennig et al., 2005; Hennig et al., 2008; Soderholm et al., 2011). Les oxygènes dans le plan équatorial de l'uranyle sont remplacés par des chlorures (Figure 4b).

L'étude par spectroscopie Raman dans les solutions chlorurées acides à température ambiante a révélé l'existence de complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ avec n allant de 0 à 5 (Nguyen Trung et al., 1992). Cette étude a permis d'établir une relation entre le nombre de chlorures et la fréquence de vibration ν_1 (cm^{-1}) de la liaison $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ de l'uranyle : $\nu_1 = -A \cdot n + 870$ (Figure 5). Le paramètre A représente le coefficient directeur ($= 4 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$) et n le nombre de chlorures.

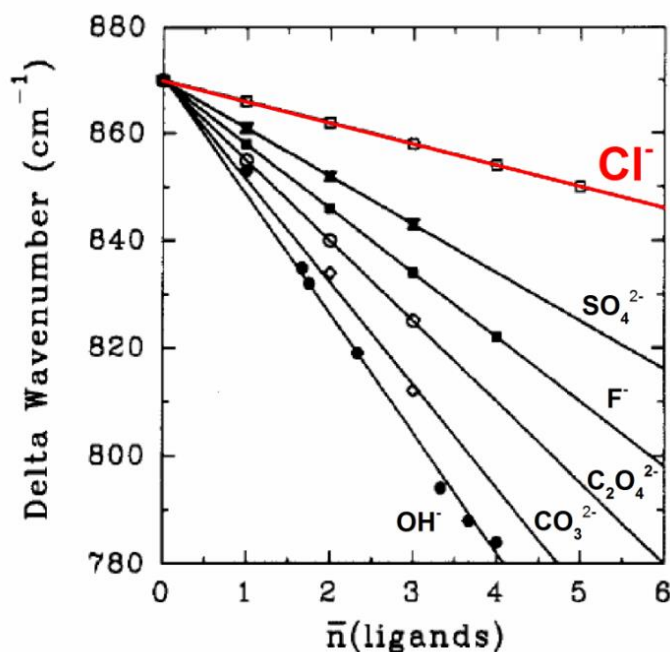


Figure 5. Fréquence de vibration ν_1 de l'uranyle en fonction de la nature et du nombre de ligands dans son plan équatorial, d'après Nguyen-Trung (1992).

Des études par spectroscopie Raman et d'absorption UV-visible ont également montré la présence de complexes hydroxylés à pH compris entre 2 et 4. Ces espèces n'ont pas été étudiées dans les solutions chlorurées mais il est important de les citer. A pH compris entre 2 et 4, les principaux complexes hydroxylés sont $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+}$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (Nguyen-Trung et al., 2000; Fujii et al., 2001). De nombreux complexes hydroxylés de stœchiométrie $(\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{2m-n}$ ont été mis en évidence par diverses techniques quantitatives pour des gammes de pH allant de 2 à 14 (Figure 6a). Des constantes

d'équilibres ont été calculées jusqu'à 200 °C. La robustesse de ces données à haute température, rassemblées dans Grenthe et al. (1992), est toutefois remise en question. La spéciation de l'uranyle dans d'autres systèmes (*e.g.* sulfaté, carbonatés) a également été étudiée là encore à température ambiante (Figure 6b et c) (Kestou et Panias, 2004; Hennig et al, 2007). Il est intéressant de constater que les complexes hydroxylés prédominent pour des valeurs de pH supérieures à 3,5 – 4. Les complexes sulfatés sont très faibles (*i.e.* peu stable) et ne dominant quasiment jamais la spéciation de l'U(VI). L'uranyl forme des complexes stables avec les carbonates pour des valeurs de pH supérieures à 7.

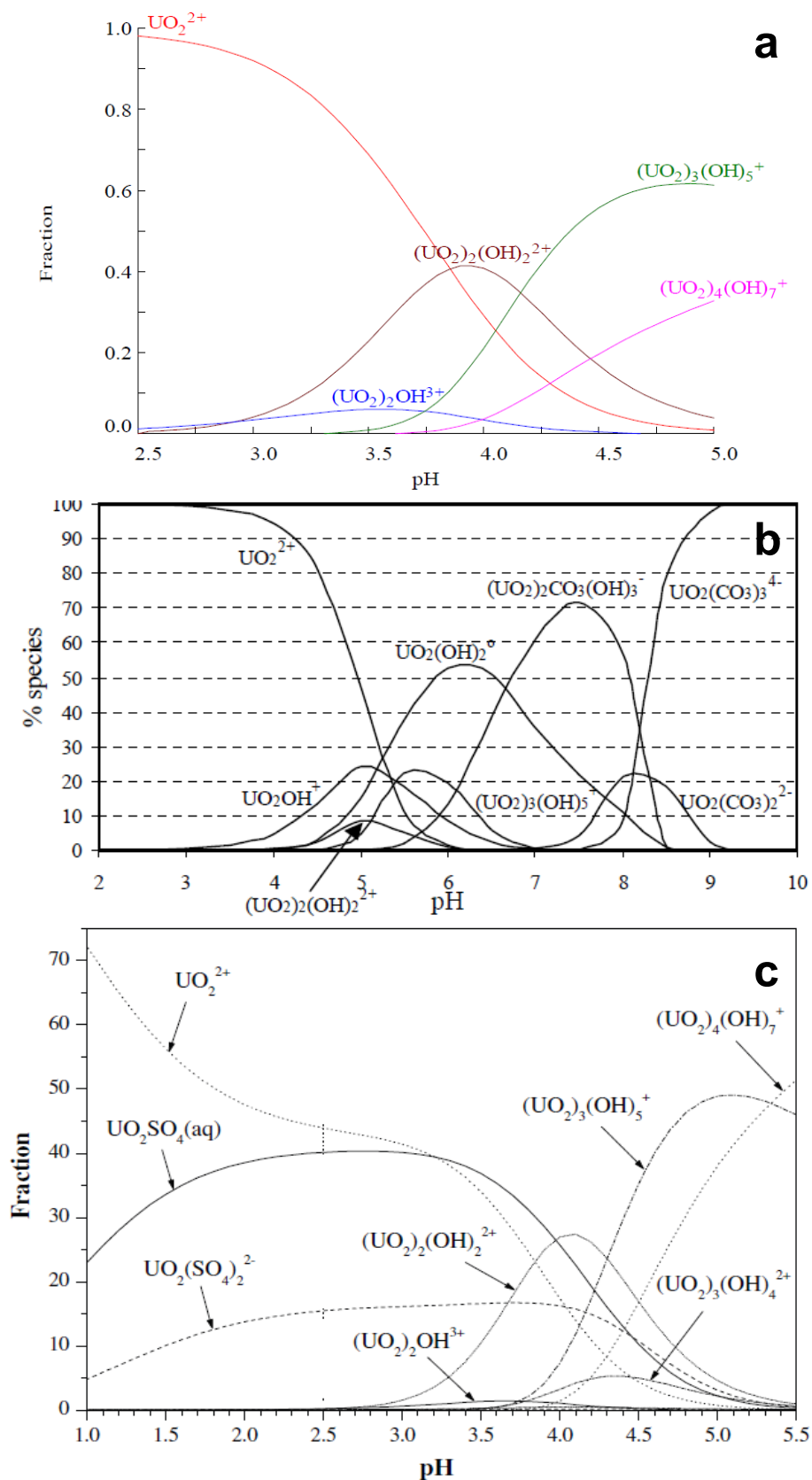


Figure 6. Spéciation de l'U(VI) à 25 °C (a) en système hydroxylé à force ionique nulle et $[U]$ à 0,01 M (Guillaumont et al., 2003) (b) en système carbonaté à force ionique 0,01 M et $[U]$ à 10^{-5} M (Kestou and Panias, 2004) et (c) en système sulfaté à force ionique 0,05 M et $[U]$ à 0,05 M (Hennig et al, 2007).

Les seules données expérimentales sur la solubilité des phases contenant l'U(VI) (uranate de sodium) à haute température ont été obtenues en fonction du $\text{pH}_{155\text{ °C}}$ dans des saumures sodiques à 155 °C-Psat (Figure 7, d'après Richard et al., (2012)). Les résultats ont montré la forte solubilité de l'uranate de sodium pour des valeurs de pH inférieures à 4 ($[\text{U}^{\text{VI}}] > 10^{-6}\text{ M}$).

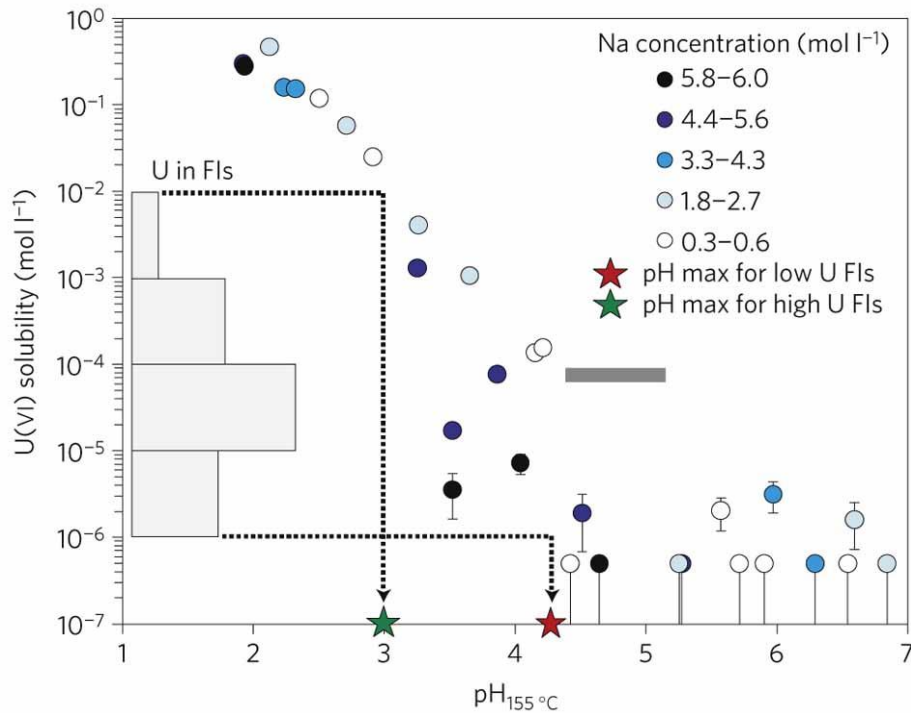


Figure 7. Solubilité de l'uranate de sodium dans le système H₂O-NaCl à 155 °C-Psat en fonction du $\text{pH}_{155\text{ °C}}$ et de la chlorinité, d'après Richard et al. (2012). Les concentrations en U obtenues par ICP-MS dans les inclusions fluides associées aux gisements sous discordance y sont également représentées.

2.2. Réduction expérimentale de l'U(VI)

Les données expérimentales de réduction de l'uranyle en uraninite à haute température et en lien avec les conditions de formation des gisements d'uranium sous discordance sont très limitées. Nakashima et al. (1999) ont étudié la cinétique de réduction de l'uranyle par la matière organique en comparant trois lignites de maturité différente. La cinétique de réduction a été mesurée jusqu'à 200 °C en milieu acide à l'aide d'une solution UO_2Cl_2 ($E_a = 115 \pm 15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dans un contexte de stockage de déchets radioactifs,

Ekeroth et al. (2004) ont expérimentalement étudié la réactivité de l'hydrogène de 74 °C à 100 °C et à 40 bar de H₂ en milieu carbonaté ($E_a = 130 \pm 24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La réduction de l'U(VI) en présence de H₂S a été investiguées uniquement à température ambiante et en milieu carbonaté alcalin (Hua et al., 2006). Enfin, la réduction de l'U(VI) par le fer(II) a largement été étudiée dans le cadre notamment d'études du transport de radionucléides dans les sols (O'Loughlin et al., 2003; Ilton et al., 2004; Scott et al., 2005; Jang et al., 2008; Ilton et al., 2010; Chakraborty et al., 2010). Ces réactions font intervenir des processus de réduction surfacique par adsorption dans des gammes de pH neutre à alcalin.

Des modèles de circulation de fluides ont également été développés, le plus récent étant celui de Aghbelagh et Yang (2014), dans lequel ils évaluent la précipitation d'uraninite induit soit par le méthane ou soit par diminution de la fugacité en oxygène pour laquelle cette diminution n'est pas expliquée. D'autres modèles comme celui de Raffensperger et Garven (1995) ou Cui et al. (2012) ont été développés afin de déterminer le mode de circulation des fluides minéralisateurs (Figure 8). Cependant tous ces modèles sont calculés sur la base de données thermodynamiques à température ambiante, en particulier les complexes chlorurés où seulement deux complexes (UO₂Cl⁺ et UO₂Cl₂⁰) sont pris en compte. Les limites de ces modèles montrent la nécessité d'investiguer la spéciation et la réduction de l'U(VI) à haute température.

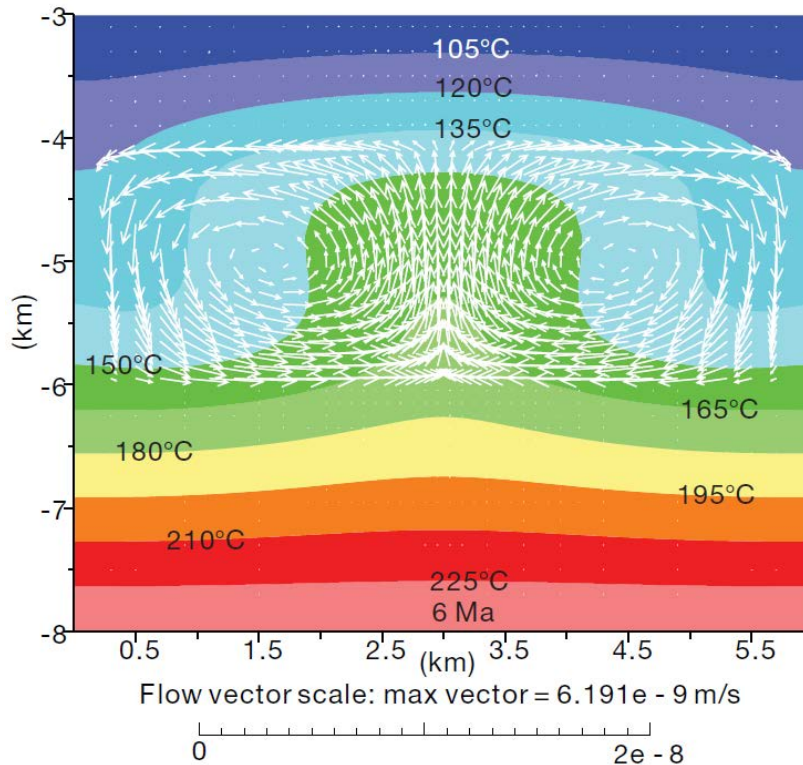


Figure 8. Exemple de circulation de fluides dont le moteur est la convection thermique, appliquée aux gisements sous discordance (Cui et al., 2012).

3. Objectifs scientifiques de la thèse

Depuis ces dernières décennies, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des gisements d'uranium sous discordance. Ces études s'intéressent notamment au comportement physico-chimique de l'uranium au cours des trois principales étapes de formation de ces gisements : (i) l'extraction du métal d'une source de grand volume contenant l'uranium en général à faibles teneurs ; (ii) le transport de l'uranium par la phase fluide ; (iii) le dépôt de l'uranium par précipitation suite à différents mécanismes possibles: changements de température, variations de pH, d'état redox, de chimie du fluide suite à des processus de mélange de fluides, d'immiscibilités ou de réactions avec l'encaissantet conduisant à une déstabilisation des complexes d'U(VI).

Les observations faites sur échantillons naturels (inclusions fluides, minéraux hôtes ou d'altération) indiquent que les saumures chlorurées oxydantes circulant à des températures comprises entre 120 °C et 200 °C jouent un rôle important dans les phénomènes minéralisateurs et plus spécifiquement dans le transport de l'uranium. D'autres gisements d'uranium d'intérêts sont associés à la circulation de ces saumures à haute température : les gisements d'effondrement brèchique (Wenrich et Titley, 2009), les gisements carbonatés non métamorphisés (Min et al., 2002), ou encore les dépôts synmétamorphiques montrant des fluides ayant circulés jusqu'à 350 °C (Kish et Cuney, 1982). Ces observations montrent l'importance de l'étude de la spéciation de l'uranium dans les saumures chlorurées entre 100 °C et 350 °C. A ce jour, il faut noter la quasi ou totale absence de données expérimentales à température supérieure à 100 °C sur la spéciation de l'U(VI) en solution aqueuse dans les saumures chlorurées. Pourtant ces données sont essentielles à la compréhension du comportement de l'U(VI) dans les conditions de formation des gisements sous discordance (solubilité, complexation, réduction).

Concernant la réduction de l'U(VI), les seules données cinétiques actuelles ne concernent que des contextes environnementaux de surface (migration de radionucléides en contexte de stockage géologique, pollution minière ou industrielle) ou bien que des réducteurs peu pertinents dans le cadre géologique de mise en place des gisements sous discordance (*e.g.* réduction microbactérienne ou surfacique catalysée). De plus, il n'existe aucune étude sur la réduction de l'U(VI) qui soit couplé avec sa spéciation en milieu chloruré. De telles études sont pourtant nécessaires pour comprendre la formation de ces dépôts massifs et localisés d'UO₂, et pour lever les incertitudes sur la nature du ou des agents réducteurs impliqués.

Ces incertitudes concernant la nature et l'efficacité des réducteurs potentiels à l'origine de la précipitation de l'uranium par réduction de l'U(VI) en U(IV) montrent que l'un des besoins les plus fondamentaux dans le domaine de la métallogénèse de cet élément est l'acquisition de données thermodynamiques et cinétiques sur les possibles réactions redox mises en jeu. Pour cela, des études expérimentales paramétriques sur des systèmes simplifiés dont tous les paramètres physicochimiques sont contrôlés, s'avèrent nécessaires. De telles données sont indispensables pour le développement d'une modélisation thermodynamique des conditions de genèse de ces gisements plus satisfaisante que celles qui ont été tentées jusqu'à présent pour les gisements d'uranium associés aux discordances protérozoïques (Raffensperger et Garven, 1995; Cui et al., 2012; Aghbelagh et Yang, 2014).

En effet, les données thermodynamiques actuellement disponibles dans les conditions de formation de ces gisements proviennent essentiellement de l'extrapolation de données expérimentales obtenues à température ambiante ou dans des conditions expérimentales mal contrôlées ($f(\text{O}_2)$, pH, artefacts liés à la réactivité des réacteurs, spéciation de l'U(VI)). La connaissance des propriétés fondamentales des fluides expérimentaux en termes, de spéciation et de composition, est essentielle pour pouvoir préciser les mécanismes réactionnels et paramétrer les lois cinétiques. C'est pourquoi, il est important de coupler des développements méthodologiques et expérimentaux permettant de développer des approches physiques de caractérisation in-situ à la modélisation des propriétés physico-chimiques des fluides géologiques.

Enfin, comme souligné précédemment, les ETR et leurs comportements lors de la précipitation d'oxydes d'uranium sont des outils puissants qui permettraient d'obtenir de nouvelles connaissances sur la formation des gisements d'uranium. Les spectres d'ETR disponibles à l'heure actuelle ne sont interprétés qualitativement qu'au premier ordre (*i.e.* type de gisement) alors qu'ils renferment potentiellement des informations beaucoup plus subtiles

sur les conditions de dépôt et sur les propriétés des fluides minéralisateurs. Une approche expérimentale du fractionnement des ETR entre fluides et uraninite dans des conditions *PTX* contrôlées est nécessaire afin d'obtenir des données quantitatives sur les coefficients de partage et prédire le comportement des ETR vis-à-vis de l'uraninite en fonction des conditions physico-chimiques du fluide minéralisateur. L'analogie de telles expériences pourra être faite avec une étude de van Hinsberg et al. (2010) où les coefficients de partage fluide/fluorine de certains éléments traces dont des ETR, ont été obtenus à 90 °C.

L'objectif de cette thèse est donc double : (i) comprendre le rôle des saumures chlorurés acides dans le transport de l'uranium par l'étude de la spéciation de l'U(VI) dans ces fluides à haute température, et (ii) investiguer le processus de réduction de l'U(VI) dans les conditions de formation des gisements sous discordance en testant la capacité de réducteurs proposés dans la littérature. Ce mémoire de thèse comporte 3 parties :

1) L'étude expérimentale de la spéciation de l'U(VI) de 25 à 350 °C dans les saumures chlorurés acides par deux outils que sont (i) la spectroscopie Raman et (ii) la spectroscopie d'absorption de rayons X. L'étude par spectroscopie Raman rédigée en anglais, a été publiée dans l'*European Journal of Mineralogy*.

2) L'étude de la cinétique de réduction de l'U(VI) en uraninite en condition hydrothermale. Cette étude de cinétique paramétrée (température, chlorinité, pH et concentration du réducteur) est réalisée en présence de 4 agents réducteurs potentiels : H₂, CH₄, Fe(II) dissous, et le carbone graphite. Cette partie rédigée en anglais, a donné lieu à un article soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

3) L'étude du fractionnement des métaux en traces dont les Eléments Terres Rares (Ho, Ce, Dy, Nd, La) dans les uraninites. Cette étude pionnière en lien avec la partie 2, amènera certaines perspectives intéressantes quant à la connaissance de la composition des fluides minéralisateurs à l'origine des gisements d'uranium.

CHAPITRE II : SPECIATION DE L'U(VI) DANS LES FLUIDES CHLORURES ACIDES EN CONDITION HYDROTHERMALE

A. Etude par spectroscopie Raman

Experimental study of uranyl(VI) chloride complex formation in acidic LiCl aqueous solutions under hydrothermal conditions (T = 21 °C - 350 °C, P_{sat}) using raman spectroscopy

Maxime Dargent, Jean Dubessy, Laurent Truche, Elena F. Bazarkina, Chinh Nguyen-Trung, Pascal Robert

Etude publiée dans l'*European Journal of Mineralogy*

Abstract

The chemistry of mineralizing fluids associated with several types of uranium deposits are chloride brines. To understand and model the formation of uranium deposits, knowledge of the behavior of U(VI) in chloride brines is necessary. The speciation of U(VI) in chloride aqueous solutions is studied here along the vapor saturation curve using Raman spectroscopy. Chemical composition of solutions is the following: UO₂Cl₂ (0.01 M), HCl (0.1 M), and LiCl concentrations (0.3 up to 12 M). These solutions have been loaded in silica glass capillary and heated from 21 °C up to 350 °C at saturated vapor pressure. Raman spectra show an evolution of the band profile of the symmetric stretching (ν_1) of UO₂²⁺ with increasing temperature and chlorinity. This band profile evolution results from the variation of the contribution of each chloride complex UO₂Cl_n²⁻ⁿ (n = 0 to 5) and an unidentified complex at 841 cm⁻¹ which could be a polyuranyl chloride complex. U(VI) is transported by a mixture of uranyl chloride complexes in acidic brines conditions. From fitted Raman spectra, equilibrium constants K_{n+1} (UO₂Cl_n²⁻ⁿ_(aq) + Cl_(aq)⁻ = UO₂Cl_{n+1}¹⁻ⁿ_(aq)) have been calculated as a function of temperature and chlorinity. Comparison of the value of the stepwise equilibrium constant (β^0) at room temperature for the first chloride complex (n = 1) agrees with literature data. The stability of the presumed polyuranyl complex ($\nu_1 \approx 841$ cm⁻¹) has to be unraveled for lower uranyl concentration.

Keywords: Raman spectroscopy, fitted Raman spectrum, speciation, chloride brines, uranyl, equilibrium constant

1. Introduction

Unconformity type uranium deposits are known to be giant deposits both in tonnage and concentration, the famous one being the McArthur River deposits (Canada). Analysis of fluid inclusions genetically linked with the uranium mineralization event from this deposit exhibit high chloride concentration ($[\text{NaCl}] = 6 \text{ to } 9 \text{ mol/kgH}_2\text{O}$) (Derome et al., 2005; Cuney, 2009) together with high uranium content from a few ppm up to 500 ppm (Richard et al., 2010). Chloride-rich brines have also been identified in many other types of uranium deposits formed under hydrothermal conditions: in diagenetic-hydrothermal karsts such as solution-collapse breccia pipe (Wenrich and Titley, 2009), in Devonian-Carboniferous unmetamorphosed carbonate rocks (Min et al., 2002), or in synmetamorphic uranium deposits up to 350 °C (Kish and Cuney, 1982). To achieve high uranium concentration found in these mineralizing fluids, chloride brines must be acid with pH between 2.5 and 4.5 in conditions of genesis of these deposits as demonstrated by comparison between solubility measurements and fluid inclusions U concentration (Richard et al., 2011).

These studies, both from field investigations and experimental data, strongly suggest that U-Cl complexes play an important role in the transport of U under hydrothermal conditions. The determination of the nature of these complexes and their stability constants are required to model the transport of U in chloride-rich brines. Until now, numerous experimental data on uranium chloride complexes have been only obtained at room temperature using several methods such as spectrophotometry, chromatography or electromotive force. For example, Choppin & Du (1992) and Awasthi & Sundaresan (1980) determined the value of stability constants at room temperature respectively $\log_{10}\beta_1^0 = 0.17 \pm 0.02$ and $\log_{10}\beta_2^0 = -1.20 \pm 0.3$ respectively, for the following reaction: $\text{UO}_2^{2+} + n\text{Cl}^- = \text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$.

More recently, a third stability constants was measured, $\log_{10}\beta_3^0 = -0.40$, by high energy X-ray scattering (Soderholm et al., 2011). The structure of uranium complexes in chloride solutions has been investigated at room temperature by EXAFS. Hennig et al. (2005) identified the following species: UO_2^{2+} , UO_2Cl^+ , and UO_2Cl_2^0 . They also determined the U-O distance $1.76 \pm 0.02 \text{ \AA}$ and U-Cl distance $2.71 \pm 0.02 \text{ \AA}$ in the equatorial plane. Raman spectroscopy was also used to study the speciation of chloride complexes at room temperature. A linear relation between the vibration wavenumber ν_1 of the U-O and the number n of ligands Cl^- (0 up to 5) was established: $\nu = -A.n + 870$ (Nguyen-Trung et al. 1992) with A (cm^{-1}) the slope of line depending of anionic ligand. The present study is based on this relation to identify the different complexes.

The aims of the present work are: (i) the study of the behavior of uranyl in acidic chloride brines and its capability to form uranyl-chloride complexes with increasing temperature and chlorinity, (ii) the quantification of the relative abundance of each uranyl species as a function of temperature up to $350 \text{ }^\circ\text{C}$ and 12 M Cl^- concentration. An original experimental system based on pure silica glass capillaries (Chou et al., 2008) for the spectroscopic cell coupled with a Raman spectrometer and a specially designed heating cell was used to obtain data under vapor saturation pressure conditions.

2. Experimental method

2.1. Solutions preparation

Uranium chloride aqueous solutions were prepared in presence of air from dissolution of $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in H_2O . This phase was obtained from heated uranyl acetate powder (99.95 % pure from Prolabo) during three days at 500 °C in order to obtain UO_3 powder. UO_3 is subsequently dissolved in HCl (10 M) at 150 °C and the solution is evaporated to obtain $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Similarly, a aqueous solution $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ was prepared by dissolving UO_3 in HNO_3 (10 M) at 150 °C and subsequently the solution was evaporated. This solution was used for the fitting procedure of Raman spectra as described below.

Solution compositions are the following: 0.01 M UO_2Cl_2 , 0.1 M HCl and the chloride concentrations are adjusted from 0.3 up to 12 M by addition of LiCl (0.3, 1, 3, 5, 8, and 12 M). Solutions were acidified by HCl (pH < 1) in order to avoid the formation of uranyl hydrolysis species (Fujii et al, 2001) and precipitation of uranates (Richard et al., 2011). LiCl was used instead of NaCl in order to achieve high chloride concentrations.

2.2. Spectroscopic cell

To obtain high quality Raman spectra, solutions must be contained into a material which satisfies several constraints. First the cell material must have enough mechanical resistance at the experimental P-T conditions. Second, it must be transparent in the visible spectral region and it must not induce fluorescence. Third, the cell material has to be chemically inert with respect to the aqueous solutions and must not promote the precipitation of mineral phase containing the element for which the aqueous speciation is studied. Pure silica glass capillary satisfies all these properties. This method was introduced by Chou et al. (2008).

Capillaries have an internal diameter of 200 μm and an external diameter of 320 μm . First, the capillary is sealed at one extremity using a $\text{H}_2\text{-O}_2$ micro torch (®Elmaflamme). Then, the capillary is loaded with the solution to the sealed extremity using a centrifuge (12000 rpm). The loaded capillary is immersed into liquid nitrogen in order to freeze the solution while a system of vacuum pump evacuates the atmosphere above the solution without evacuating the dissolved oxygen in the solution. Thus it is reasonable to assume the absence of reduction of UO_2^{2+} because of the oxidizing character of the solution. Then, the capillary is sealed at the second extremity. A heating-stage dedicated to capillary heating at saturated vapor pressure (®CAP-500 Linkam) is used to get the experimental temperature (Figure 9). The heating-stage is coupled with a Raman spectrometer (Labram HR, ®Jobin-Yvon, Horiba) and an optical microscope. The best compromise combining the highest intensity of the ν_1 Raman band of uranyl ion and the best rejection of silica glass spectrum was obtained using a 20 μm magnification (®Olympus) and a 500 μm diameter for the confocal hole .

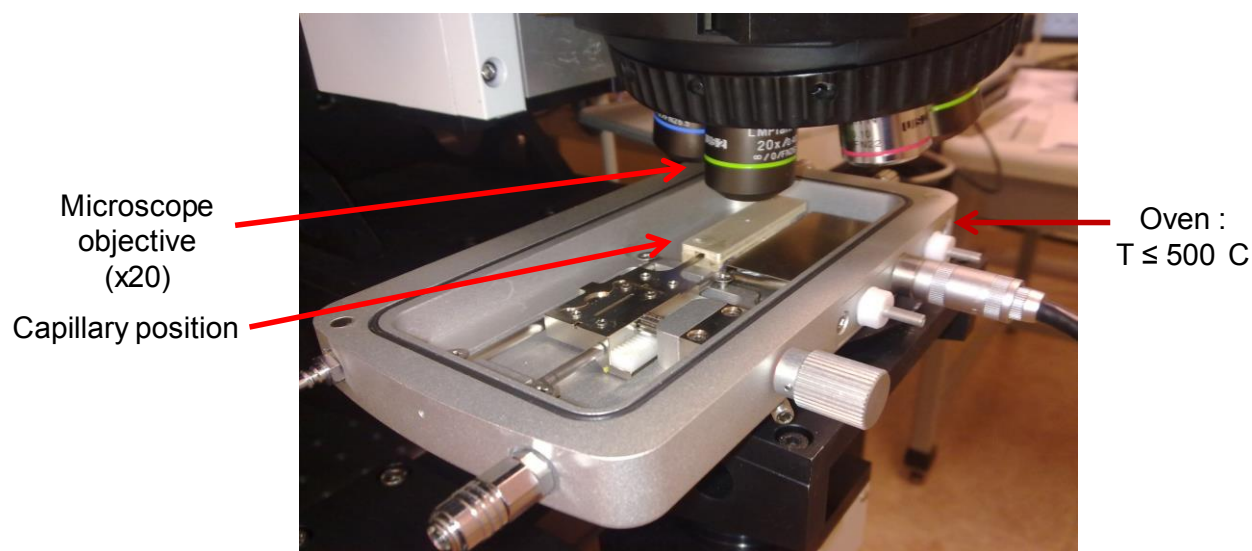


Figure 9. Picture of the heating-stage dedicated to capillary heating (®CAP-500 Linkam).

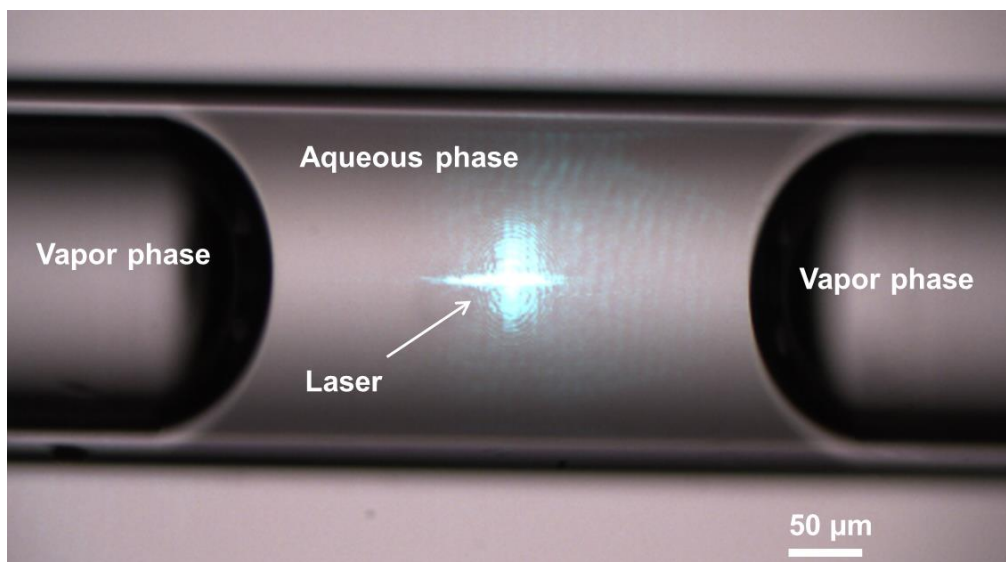


Figure 10. Picture of capillary under optical microscope (objective x20)

The grating (1800 grooves per mm), the 800 mm focal distance of the spectrometer and the 100 μm slit width gives a spectral resolution of 0.5 cm^{-1} . Raman spectra were obtained by an excitation using the 514.532 nm line of an Ar^+ laser. The laser power at the sample was 70 mW. Spectra were collected in the spectral interval range between 700 cm^{-1} and 2400 cm^{-1} . High quality spectra were obtained after 60 s acquisition time per spectral window and 4 accumulations. Measurements were performed first at room temperature (21 $^{\circ}\text{C} \pm 1$ $^{\circ}\text{C}$) and from 50 $^{\circ}\text{C}$ up to 350 $^{\circ}\text{C}$ by step of 50 $^{\circ}\text{C}$ for each solution coexisting with a vapour phase. Raman spectra have shown any evolution of the whole area of $\nu_{1, \text{UO}_2^{2+}}$ with increasing and decreasing temperature indicating there is no reduction of uranyl into species of valence IV.

2.3. Fitting procedure of Raman spectra

The fit has been performed using a commercial software (®Origin). A pseudo-Voigt function (a linear combination of Gaussian and Lorentzian functions) was used to model the band profile of each band component. Fitting an experimental Raman profile containing more than 3 or 4 components is always difficult to achieve. Thus, the wavenumbers at maximum intensity of the different band components were constrained before the fitting calculation according to the procedure described below. First, the ν_1 wavenumber values for the chloride complexes at room temperature are those given by Nguyen et al. (1992). In addition, the value at maximum intensity of ν_1 for the uncomplexed UO_2^{2+} ion given by Maya and Begun (1981) was selected and experimentally controlled by fitting Raman spectra of a UO_2NO_3 solution at 0.01 M. Brooker et al. (1980) demonstrated that the formation of a weak complex between UO_2^{2+} and NO_3^{2-} occurs at room temperature only when the UO_2NO_3 concentration is above 1.5 M. This fitting gave also access to the value of the full width at half maximum (FWHM) of the uncomplexed uranyl ion.

Figure 11 shows Raman spectra of the UO_2NO_3 solution from room temperature up to 150 °C. FWHM of the ν_1 band of uncomplexed uranyl ion is around 9 cm^{-1} and seems to be constant regardless of the temperature. Figure 11 also shows a small shift of the ν_1 band of UO_2^{2+} ion to higher frequencies with increasing temperature. Above 150 °C, the whole ν_1 band of uranyl becomes asymmetric suggesting the formation of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_n^{2-2n}$. The shift of uranyl ion band has been determined up to 350 °C by extrapolation of data from 21 °C to 150 °C. The variation of the wavenumber at maximum intensity with increasing temperature has been considered in fitting procedure for uranyl ion.

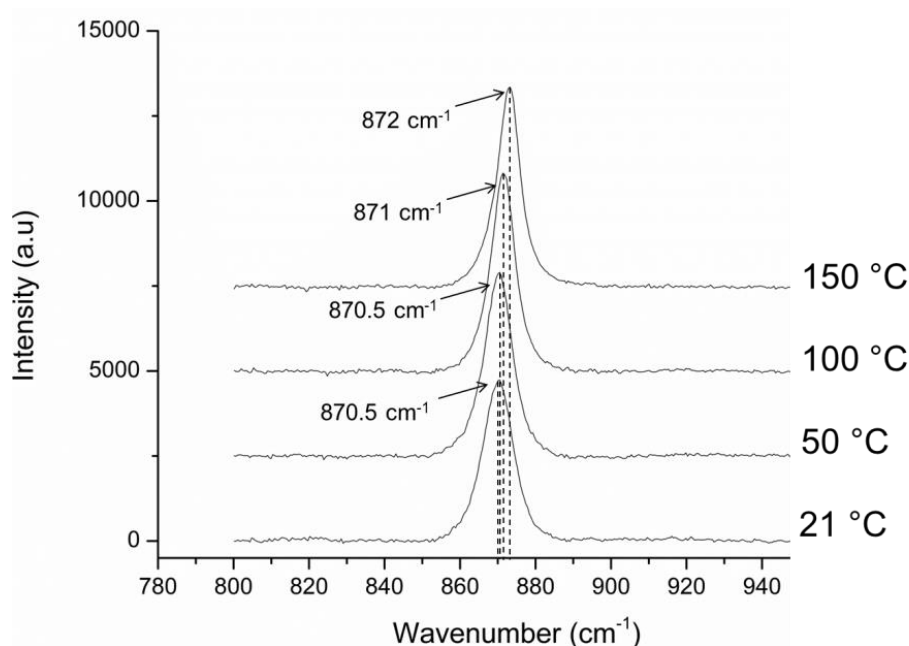


Figure 11. Raman spectra between 800 cm^{-1} and 950 cm^{-1} of a UO_2NO_3 solution (0.01 M) from $21\text{ }^\circ\text{C}$ up to $150\text{ }^\circ\text{C-P}_{\text{sat}}$ showing the band of uranyl ion.

Fitting parameters of another species have been estimated from Raman spectra of different UO_2Cl_2 solutions. Raman spectra with a chlorinity above 8 M and at temperature above $250\text{ }^\circ\text{C}$ systematically show a simple band profile almost symmetric and without any feature indicating an obvious presence of other complexes or it would be minority (Figure 14m and Figure 14p). These spectra have been considered to be representative of one uranyl complex allowing the determination of the wavenumber at maximum intensity ($841 \pm 1\text{ cm}^{-1}$) and its FWHM ($11 \pm 1\text{ cm}^{-1}$). The assignment of this band will be discussed later on. For other uranyl species, the wavenumber at given temperature were determined directly by: (i) the positions of highest maxima intensity and shoulders (ii) the comparison with data of Nguyen et al. (1992) and (iii) considering the shift of the uranyl ion band with increasing temperature (Figure 11). Note that the shift observed with increasing temperature for uranyl ion wasn't observed for certain species as $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, $\text{UO}_2\text{Cl}_5^{3-}$ and the species at 841 cm^{-1} (Table 3). Some spectra used to define position of different components are shown in Figure 12.

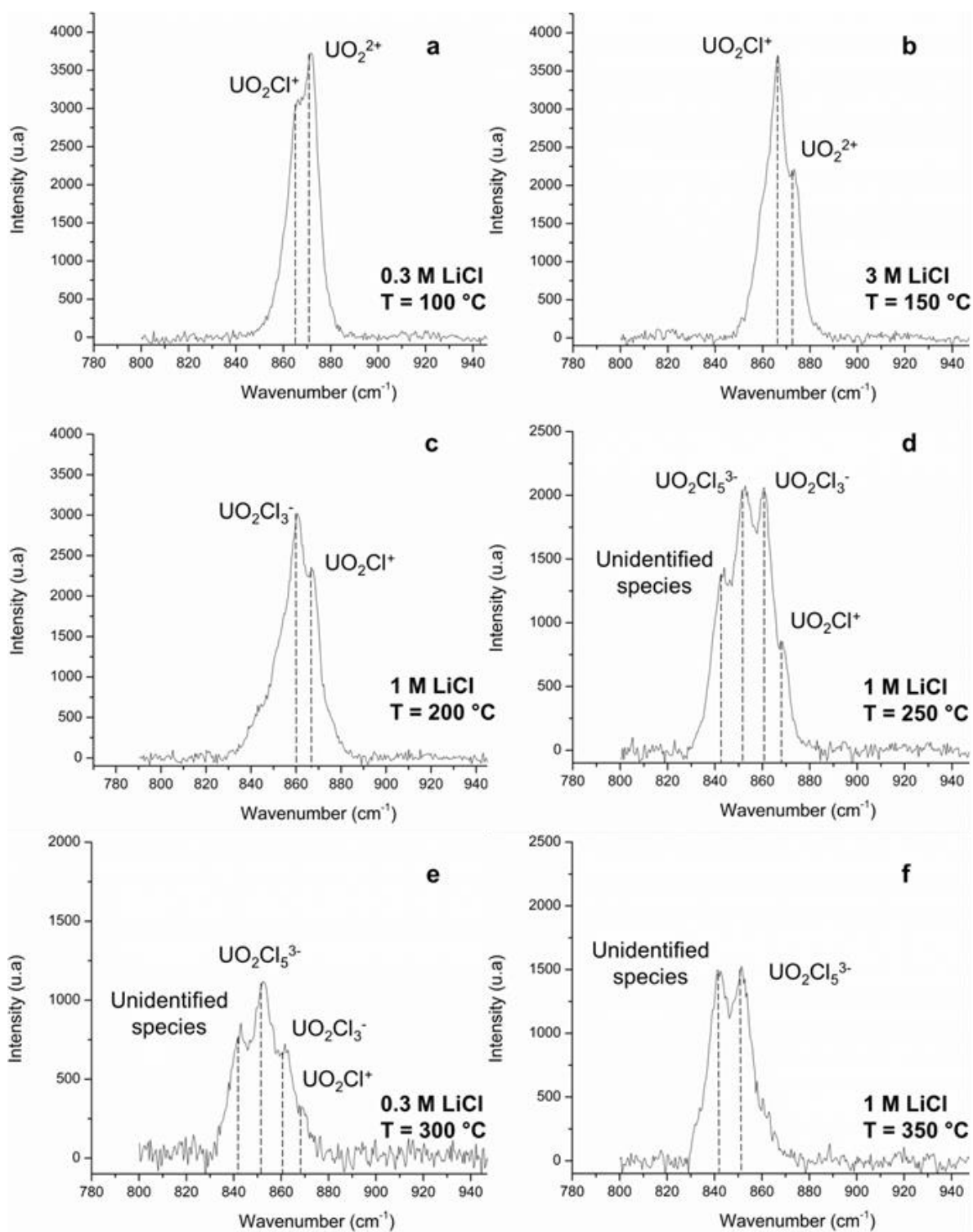


Figure 12. Raman spectra of UO_2Cl_2 solutions used to determine the wavenumber of different components at (a) 0.3 M LiCl-100°C, (b) 3 M LiCl-150 °C, (c) 1 M LiCl-200 °C, (d) 1 M LiCl-250 °C, (e) 0.3 M LiCl-300 °C, and (f) 1 M LiCl-350 °C. The unidentified species corresponds to the band at 841 cm^{-1} .

FWHM of uranyl chloride complexes have been calculated by the fitting procedure. A variation of 1 cm^{-1} was let possible for the position and FWHM of each band. Table 3 summarizes parameters determined and used to the fitting procedure.

Table 3. Assignment of the wavenumber of the symmetric stretching and FWHM of uranyl involved in different chloride complexes.

Uranyl species	FWHM ± 1 (cm^{-1})	$\nu_1 \pm 1$ (cm^{-1}) at T ($^{\circ}\text{C}$)								Reference for ν_1 at 21 $^{\circ}\text{C}$
		21	50	100	150	200	250	300	350	
UO_2^{2+}	9	870	870.5	871	872	873	874	875	876	Maya and Begun (1981)
UO_2Cl^+	5.5	866	866	866	867	868	868	868	869	Nguyen et al. (1992)
UO_2Cl_2^0	5.5	862	862	863	864	864	864	864	865	Nguyen et al. (1992)
UO_2Cl_3	5.5	858	858	858	859	860	860	861	861	Nguyen et al. (1992)
$\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$	5.5	854	854	854	854	854	854	854	855	Nguyen et al. (1992)
$\text{UO}_2\text{Cl}_5^{3-}$	9	850	850	850	850	850	850	850	850	Nguyen et al. (1992)
Unidentified species	11	841	841	841	841	841	841	841	841	-

3. Results

Figure 13a shows the Raman spectra of the symmetric U-O stretching vibration ν_1 of UO_2^{2+} in chloride solution with chlorinity at 1 M from 21 $^{\circ}\text{C}$ up to 350 $^{\circ}\text{C}$. The whole ν_1 band of UO_2^{2+} shifts to lower frequencies. In addition, the shape of the band evolves strongly with increasing temperature, and display up to four intensity maxima at 250 $^{\circ}\text{C}$. Each maxima or shoulder indicates a well defined spectral contribution which can be assigned to a given uranyl complex. Thus this shows the existence of at least four uranyl species. The evolution of

the band profile with increasing temperature is the result of the variation of the contribution of each species with increasing temperature. The shift of ν_1 of UO_2^{2+} band to lower frequency with increasing temperature indicates a contribution of the complexes with lower frequencies at higher temperatures. This decreasing of the stretching frequency with the type of uranyl complexes has been documented at room temperature (Toth et Begun, 1981; Burneau et al., 1992; Allen et al., 1997). A new band at 841 cm^{-1} is observed at high temperature (Figure 13a) and high chlorinity (Figure 13b).

The Raman spectra obtained at constant temperature ($150\text{ }^\circ\text{C}$) for increasing LiCl concentration from 0.3 M to 12 M are displayed in Figure 13b. Both the shape and the wavenumber of the highest maximum intensity of the $\nu_{1,\text{UO}_2^{++}}$ band change with increasing salinity. At 0.3 M LiCl, at least three species are present at 858 cm^{-1} , 866 cm^{-1} , and 871 cm^{-1} corresponding respectively to UO_2Cl_3^- , UO_2Cl^+ , and UO_2^{2+} (Nguyen et al., 1992). At 8 M and 12 M LiCl, the Raman signal is asymmetric with an obviously dominant band at 841 cm^{-1} . The shoulder on the high wavenumber part of the Raman band corresponds to contributions of species $\text{UO}_2\text{Cl}_5^{3-}$ at 850 cm^{-1} and $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ at 854 cm^{-1} .

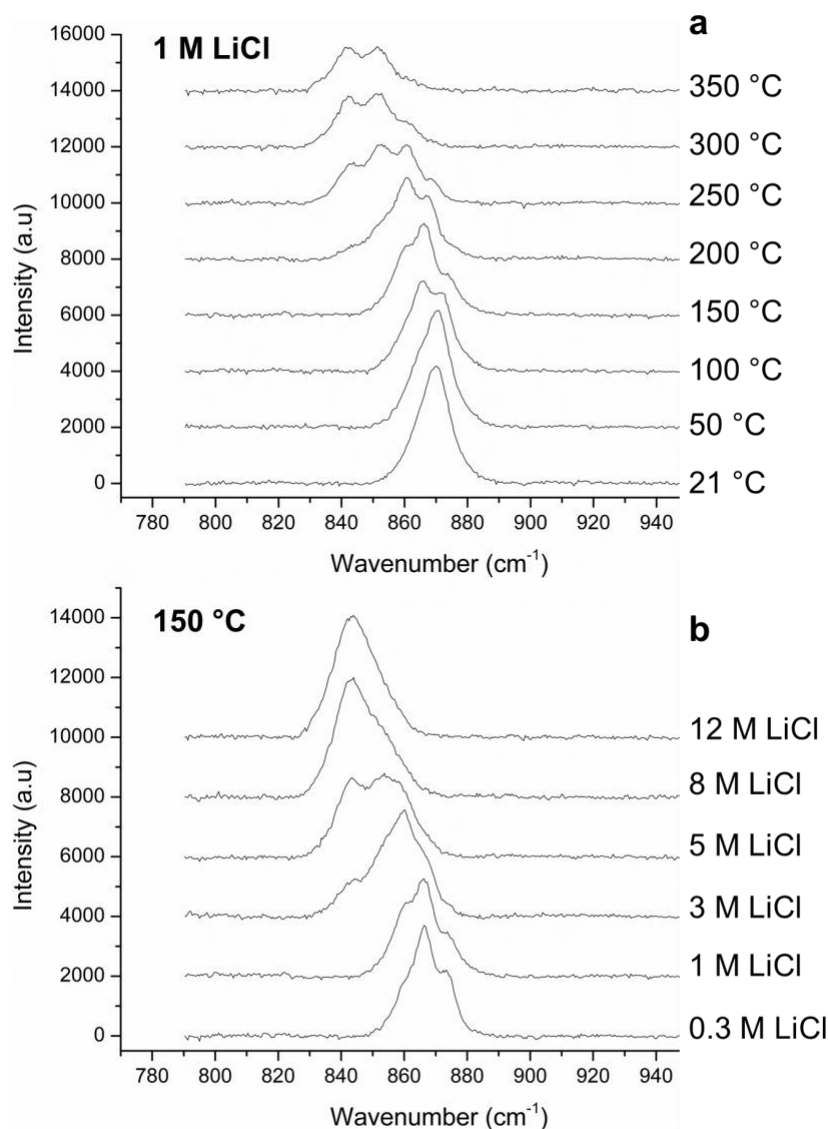


Figure 13. Raman spectra between 800 cm⁻¹ and 950 cm⁻¹ of uranyl chloride solution (a) with 1 M LiCl at room temperature up to 350 °C- P_{sat} and (b) at 150 °C- P_{sat} from 0.3 M up to 12 M LiCl.

The contribution of each band, assigned to one species, can be determined by fitting the spectrum. Some examples of fitted Raman spectra are represented in Figure 14 for 0.3, 3 and 8 M LiCl at 21, 100, 200, 250, and 300 °C (all of fitted Raman spectra are given in Annex A). Each chloride complex is represented by a band component. At 21 °C and at 0.3 M LiCl, species UO_2^{2+} is dominant and complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ with n from 1 to 3 are minor species (Figure 14a).

At the same temperature and at 8 M LiCl, three additional chloride complexes contribute to the whole Raman band and UO_2^{2+} becomes a minor species (Figure 14c). At 100 °C and 3 M LiCl, complexes with low chloride number ($n = 0$ to 2) are dominant (Figure 14b) whereas complexes at 841 cm^{-1} and with higher chloride number ($n = 4$ to 5) become the dominant species at 250 °C for the same chlorinity (Figure 14k). At 300 °C and 3 M LiCl, species at 841 cm^{-1} and $\text{UO}_2\text{Cl}_5^{3-}$ are obviously dominant (Figure 14o). And at higher chlorinity (8 M LiCl) and from 250 °C, the species at 841 cm^{-1} mainly contributes to the whole Raman band (Figure 14i). Even if species $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ and $\text{UO}_2\text{Cl}_5^{3-}$ are represented on the fitted spectrum, their contribution is weak compared to the last complex at 841 cm^{-1} . At 350 °C, the Raman spectra with LiCl concentrations above 1 M are similar to the spectra of the 8 LiCl solutions at 200 °C, 250 °C and 300 °C (Figure 14i, 4m, 4p). In a general manner, the stability of chloride complexes with high ligand number increases with increasing temperature and/or chlorinity.

Assuming that the Raman cross section of each band is identical whatever the chloride complexes, it is possible to quantify the percentage of each complex $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ ($n = 0$ to 6). This representation is shown in Figure 15a for 8 M LiCl and Figure 15b for 1 M LiCl. At 1 M, all species are present between 150 °C and 250 °C. At 8 M of LiCl, above 100 °C the component at 841 cm^{-1} is the predominant species and above 200 °C, the other complexes are negligible. Figure 15a shows the importance of this last species at 841 cm^{-1} , which covers a wide range of temperature and chlorinity.

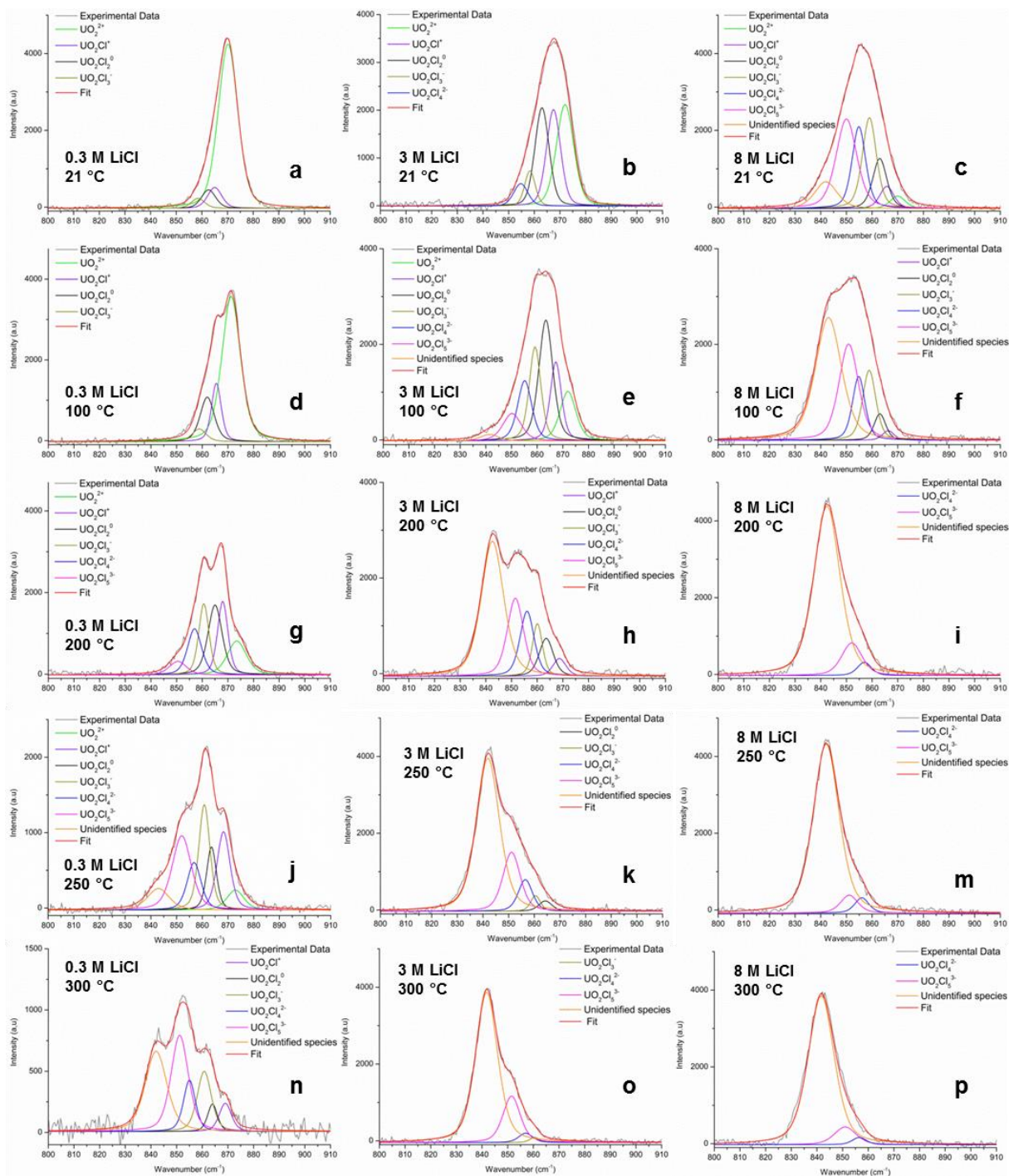


Figure 14. Fitted Raman spectra of the U-O stretching vibration from 21 °C up to 300 °C- P_{sat} at 0.3 M, 3 M, and 8 M LiCl. Fitted spectra show the different band components assigned to the different chloride complexes. The unknown species corresponds to the band at 841 cm^{-1} .

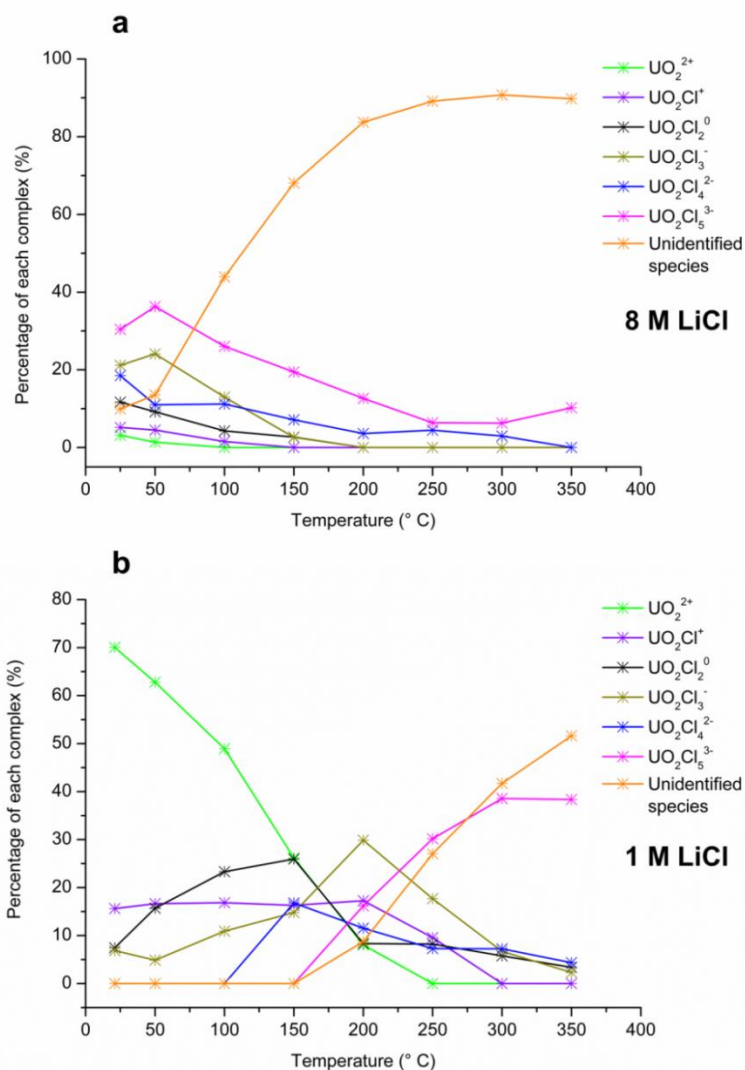
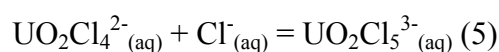
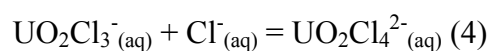
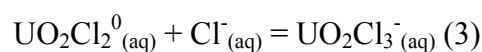
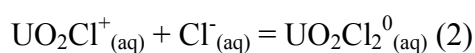
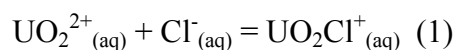


Figure 15. Percentage of each component $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ versus temperature (a) at 8 M and (b) 1 M of LiCl. The unidentified species corresponds to the band at 841 cm^{-1} .

The following equilibria between $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ and $\text{UO}_2\text{Cl}_{n+1}^{1-n}$ chloride bearing-complexes are considered to describe the uranyl speciation:



Despite the fact that the species at 841 cm^{-1} is of primary importance at high chlorinity and/or high temperature, an equilibrium relationship cannot be proposed for this species, because its stoichiometry remains unknown. This point is discussed in detail in the discussion section. From fitted Raman spectra, the reaction quotients are estimated. The equilibrium constant K_{n+1}^i of previous reactions at T_i, P_i^{sat} can be written as:

$$K_{n+1}^i = \frac{a_{UO_2Cl_{n+1}}^{i, 2-(n+1)}}{a_{UO_2Cl_n}^{i, 2-n} \times a_{Cl^-}^i} \quad (6)$$

where a_j^i activity at T_i, P_i^{sat} of species j . Activity at T_i, P_i^{sat} of j species is: $a_j^i = \gamma_j \times m_j^i$ (7) with γ the activity coefficient and m molality scale. Activity coefficients have been calculated using the relation: $\log_{10}\gamma_j = -z_j^2 D$ (8)

with z the ionic charge of the species j and D an extended Debye-Hückel term taken from the specific ion theory (Grenthe et al., 1992): $D = \frac{A\sqrt{I}}{1+Be_j\sqrt{I}} + \varepsilon_{(j,k,l)}I$ (9)

A and B are constants depending on temperature and e_j is the diameter of the hydrated j species depending of the solute. This parameter is taken from data in system H_2O - $LiCl$ (Helgeson et al., 1981). I is the ionic strength (mol/kg H_2O). $\varepsilon_{(j,k,l)}$ corresponds to the ion interaction coefficient between species j and ligand k at ionic strength I . By combination of equations (6) and (7) expression of $\log_{10}K_{n+1}^i$ is:

$$\log_{10}K_{n+1}^i = \log_{10} \frac{m_{UO_2Cl_{n+1}}^{i, 2-(n+1)}}{m_{UO_2Cl_n}^{i, 2-n} \times m_{Cl^-}^i} + \log_{10} \frac{\gamma_{UO_2Cl_{n+1}}^{i, 2-(n+1)}}{\gamma_{UO_2Cl_n}^{i, 2-n} \times \gamma_{Cl^-}^i} \quad (10)$$

For simplification, ratio of concentrations in equation (10) will be noted Q_{n+1}^i . Dissolved UO_2Cl_2 at 0.01 M can be neglected in the calculation of the solution density. Equation (10) involves the concentration of free chloride in solution. The concentration chloride in the molality scale is deduced from its value in molarity scale by the following expression:

$$m_j^i = M_j^i \times \frac{1000}{1000\rho_{sol}^i - \bar{M}_{LiCl}} \quad (11)$$

with ρ_{sol}^i and \bar{M}_{LiCl} respectively the density of solution at T_i and P_i^{sat} and the molecular weight of LiCl. Molality of Cl⁻ has been calculated using expression (11) at room temperature and 1 bar. The density of solution at 21 °C and 1 bar is determined from a thermodynamic model in LiCl-H₂O system up to 8 M LiCl (Mao et Duan, 2008). The concentrations of free chloride, in molality scale, have been calculated taking into account LiCl⁰ and HCl⁰ formation at T_i , P_i^{sat} (Shock et al., 1989; Tagirov et al., 1997). The concentration in molality scale of each uranyl chloride complex has been calculated using the following relation:

$$m_{UO_2Cl_n}^{2-n} = \frac{A_{UO_2Cl_n}^{2-n} \times m_{T,UO_2^{2+}}}{A_T^i} \quad (12)$$

with $m_{T,UO_2^{2+}}$ and A_T^i are respectively the total molality of UO₂²⁺ and the whole area of $\nu_{1,UO_2^{2+}}$ at T_i and P_i^{sat} . From the equations (8), (9) and (10), the following expression can be written:

$$\log_{10} K_{n+1}^i - \Delta \epsilon I = \log_{10} Q_{n+1}^i + \log_{10} \frac{\gamma_{UO_2Cl_{n+1}}^{2-(n+1)}}{\gamma_{UO_2Cl_n}^{2-n} \times \gamma_{Cl^-}^i} \quad (13)$$

$\log_{10} K_{n+1}^i$ can be determined plotting $\log_{10} Q_{n+1}^i + \log_{10} \frac{\gamma_{UO_2Cl_{n+1}}^{2-(n+1)}}{\gamma_{UO_2Cl_n}^{2-n} \times \gamma_{Cl^-}^i}$ versus

ionic strength I by linear regression. I is limited to 3.5 mol/kgH₂O. Above this value, the plot doesn't follow a linear regression indicating the limit of the ion specific theory. $\log_{10} K_{n+1}^i$ corresponds to the value at zero ionic strength (Figure 16). The same technique was used to determine the complexation constants $\log \beta_1^0$ and $\log \beta_2^0$ (Grenthe et al., 1992). Results are given in Table 4.

Table 4. Calculations of $\log_{10}K_{n+1}$ from data at 0.3 M up to 3 M LiCl.

Temperature (°C)	$\log_{10}K_1$	$\log_{10}K_2$	$\log_{10}K_3$	$\log_{10}K_4$	$\log_{10}K_5$
21	0.40 ± 0.14	0.76 ± 0.28	0.34 ± 0.09	-	-
50	0.83 ± 0.14	0.86 ± 0.09	-0.39 ± 0.14	-	-
100	0.91 ± 0.08	1.08 ± 0.02	-0.11 ± 0.06	-	-
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

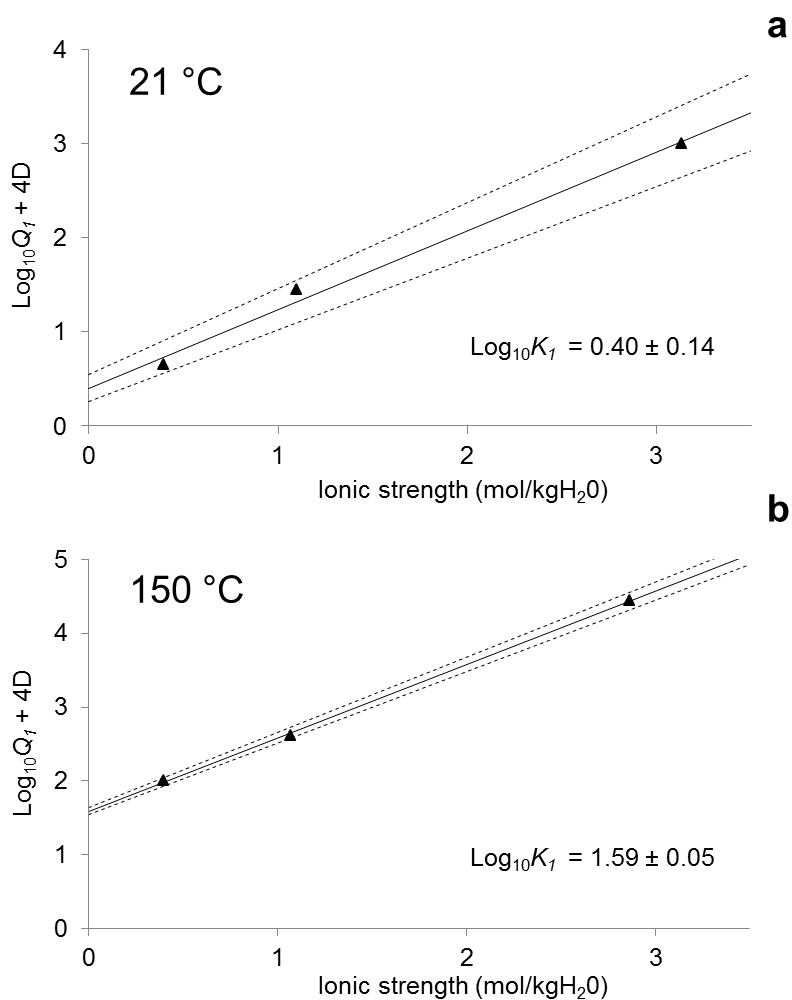


Figure 16. $\log_{10}Q_I + 4D$ versus ionic strength at 21 °C (a) and 150 °C (b) for the reaction (2) and determination of $\log_{10}K_I$. The dotted lines represent the error estimation.

4. Discussion

Species at 841 cm^{-1} is predominant at high temperature and high chlorinity (Figure 15a). The extrapolation of the linear relation (ν_1 versus n chloride ligand) established by Nguyen et al. (1992) to 6 chloride ligands gives a wavenumber at 846 cm^{-1} . This difference in wavenumber suggests another geometric structure than that determined by Hennig et al. (2005) (free uranyl ion surrounded by five water molecules in its equatorial plan). With increasing chlorinity and/or temperature, water molecules are replaced by chloride. Raman studies of hydrolysis of uranyl solutions have shown formation of $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ species at 839 cm^{-1} , a value very close to the band at 841 cm^{-1} in Figure 14p (Toth and Begun, 1981, Asano and Koningstein, 1982). In the acidic conditions of the present work ($\text{pH} \leq 1$), formation of hydrolysis species like $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ or $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ is not feasible. But close wavenumbers of the two bands (839 cm^{-1} and 841 cm^{-1}) and large FWHM compared to the other chloride-bearing species could suggest also a polyuranyl species $(\text{UO}_2)_m\text{Cl}_n^{2m-n}$ at 841 cm^{-1} . With increasing temperature, the dielectric constant of water decreases. The U-Cl interaction (charge-charge) will compete favorably with respect to the U-OH₂ interaction (charge-dipole) leading to the formation of polyuranyl chloride. But Raman spectroscopy on its own is not sufficient to confirm the structure of the uranyl complex with a wavenumber at 841 cm^{-1} . It is worth noting that polyuranyl species at 25°C in HCl-HClO₄ solutions containing 0.5 molal UO_2^{2+} was not identified by High-energy X-ray scattering (HEXS) by Soderholm et al. (2011). Other techniques such as fluorescence or X-ray absorption have to be applied in order to check such assumptions. In addition, structure studies of solid uranyl chloride polymers and alkali-uranyl-peroxide clusters a possible existence of polyuranyl in aqueous solutions (Bean et al., 2002; Nyman et al., 2010).

In chloride-rich brines, uranium concentration can reach 10^{-3} mol/kgH₂O (Richard et al., 2010) which is ten times lower than the concentration used in the present study. Because of the insufficient sensitivity of the experimental set-up (capillary coupled with the Raman system), uranyl solutions with concentrations around 10^{-3} molal cannot be investigated using Raman spectroscopy. Thus, other spectroscopic methods are required to know if the species appearing at 841 cm^{-1} is predominant above $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ and salinity above 3 M.

The method used in the present work for the calculation of equilibrium constant (K_{n+1}) is limited to ionic strength lower than 3.5 mol/kgH₂O to the maximum. In addition, the lack of thermodynamic data for the LiCl system at high temperature and high chlorinity prevents the calculation of the activity coefficients of Cl⁻. As the concentration of free uranyl decreases with increasing temperature and salinity (above 3 M), the determination of β_n are possible only below $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\log_{10}K_I$ determined in Figure 16 (0.40 ± 0.14) corresponds to $\log_{10}\beta_1^0$ from reaction (1). Table 5 summaries some values of $\log_{10}\beta_1^0$ in literature. The published values depend on the experimental method used for their determination. However, the value of $\log_{10}\beta_1^0$ determined in the present work is in close agreement with those of Ahrland (1951) and Brown & Wanner (1987). This also suggests that the hypothesis on the equality of the Raman cross-sections of the ν_1 band of each complex is valid. The value of $\log_{10}\beta_2^0$ have been also determined in the present work at 0.74 ± 0.03 . Previous works give different values from -1.20 to 0.60 (Table 6). The more recent determination of $\log_{10}\beta_2^0$ by Soderholm et al. (2011) is calculate by High-energy X-ray scattering. By this method, the authors determine an average of the UO₂²⁺ coordination number of Cl⁻ at a given chlorinity to calculate β_2^0 . But this method doesn't take account of each uranyl chloride complex. For example, at 1 mol/kgH₂O [Cl⁻], they find a coordination number of Cl⁻ for uranyl ion at 1.

However, the fitted Raman spectrum at 1 mol/kgH₂O [Cl⁻] (Figure 14b) show at least three major species (UO₂²⁺, UO₂Cl⁺, and UO₂Cl₂⁰). Anyway Table 5 and Table 6 show a large variety of log₁₀β_n⁰ (n = 1 to 2). Thus a comparison of the values of log₁₀β_n⁰ determined by different methods remains difficult.

Table 5. Log₁₀β₁⁰ calculated from different authors.

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)
0.45	Unified theory of metal ion complexation	Brown & Wanner (1987)
0.17	Solvent extraction	Choppin & Du (1992)
0.16	High-energy X-ray scattering	Soderholm et al. (2011)
0.40	Raman spectroscopy	The present study

Table 6. Log₁₀β₂⁰ calculated from different authors.

log ₁₀ β ₂ ⁰	Method	Reference
-1.20	Spectrophotometry	Awasthi & Sundaresan (1980)
0.60	Unified theory of metal ion complexation	Brown & Wanner (1987)
-0.10	High- energy X-ray scattering	Soderholm et al. (2011)
0.74	Raman spectroscopy	The present study

From a geological point of view, the present study emphasizes the importance of chloride-bearing uranyl complexes for the transport of this metal in acidic chloride brines. It is also important to note that under certain conditions, most notably below 250 °C and 3 M LiCl (Figure 14), several uranyl chloride complexes coexist at the same time. Such a behavior for complexation processes is not common in the nature. The calculation of UO₂ solubility in acidic chloride brines is limited by the knowledge of the stability of the presumed polyuranyl species at low uranyl concentration.

5. Conclusions

The present study is the first one about speciation of U(VI) in chloride solutions up to 350 °C at vapor saturation pressure. Raman data have been obtained in pure silica glass capillary. Raman spectra show an evolution of the band profile with increasing temperature and chlorinity resulting from the variation of the contributions of each U-Cl complexes. These contributions have been quantified by fitting Raman spectra. Fitted Raman spectra show a good distribution and coherent evolution of components with increasing temperature and chlorinity. The estimation of the first complexation constant (β_1^0) agrees with the literature.

The contribution of an unknown species was discovered at 841 cm^{-1} and is widely dominant at high temperature ($T > 150$ °C) and chlorinity ($M_{\text{Cl}^-} > 3$ M). This complex may potentially play an important role for U(VI) transport and unconformity type deposit formation. Thus, it is of primary importance i) to identify this complex using EXAFS spectroscopy, and ii) to evaluate the stability of this species at lower U concentration. Study has shown uranium solubility is maximal for pH around 2.5 under hydrothermal conditions in brines (Richard et al., 2011). This first study of uranyl speciation under strong acidic condition ($\text{pH} \leq 1$) in chloride fluids must be continued using solutions with higher pH.

6. Acknowledgements

The authors thank GUTEC and NEEDS INSU program for their financial support as well as the Areva company. The authors greatly appreciated Jean-Pierre Milesi for his interest in this study.

B. Etude par spectroscopie d'absorption X

1. Introduction

La connaissance de la spéciation des métaux en solution aqueuse peut être menée grâce à l'utilisation de nombreuses approches. Parmi celles-ci, existent les techniques spectroscopiques qui chacune apportent des informations spécifiques. La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est un outil puissant qui, à la différence de la spectroscopie Raman, permet de sonder à la fois l'état de valence d'un élément (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) et le voisinage de cet élément (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS). En particulier, la spectroscopie EXAFS permet d'obtenir une mesure précise des distances inter-atomiques, le nombre et l'identité des voisins ainsi que le désordre structural/thermique. Le principe de la spectroscopie d'absorption X est d'exciter un atome par un photon d'énergie équivalente à l'énergie de transition d'un électron de cœur de l'atome absorbeur. L'excitation de l'atome par l'absorption du photon se traduit par un saut du coefficient d'absorption de l'échantillon. Le coefficient d'absorption est fonction du rapport des intensités du faisceau incident et du faisceau sortant (transmis) de l'échantillon (loi Beer-Lambert). La spectroscopie de fluorescence est un outil associé au phénomène d'absorption des rayons X. Lorsque qu'un électron de cœur de l'atome absorbeur est éjecté sous l'effet de l'absorption d'un photon X, un électron de plus haute énergie le remplace. Cette différence d'énergie provoque l'émission d'un photon. Ce phénomène est appelé fluorescence et est souvent couplé aux mesures en transmission.

L'étude par spectroscopie Raman de la spéciation de l'U(VI) dans les solutions aqueuses chlorurées acides jusqu'à 350 °C a montré l'existence de plusieurs complexes chlorurés $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ ($n = 0$ à 5). Elle a également mis en évidence un complexe de stoechiométrie inconnue dominant à haute température et haute chlorinité (> 150 °C et > 3 M

LiCl). Sa fréquence de vibration symétrique de la liaison O=U=O est de 841 cm^{-1} et sa bande sur les spectres Raman se distingue des autres complexes d'uranyle chlorurés par une largeur à mi-hauteur bien supérieure à celle des autres complexes.

A l'heure actuelle, la structure des complexes chlorurés dans les solutions aqueuses acides a été étudiée uniquement à température et à pression ambiante par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), la spectroscopie d'absorption d'UV-visible ou encore la spectroscopie XAS. Dans les solutions sans chlorures, il a été montré que l'uranyle libre, non complexé, a une structure bipyramidale à base pentagonale $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ avec deux oxygènes apicaux O_{ap} situés à une distance de $1,77\text{ \AA}$ de l'uranium (Aaberg et al., 1983; Thompson et al., 1997). Dans le plan équatorial de la liaison $\text{O}_{\text{ap}}=\text{U}=\text{O}_{\text{ap}}$, l'uranium est entouré de 5 molécules H_2O par l'intermédiaire de liaisons $\text{U}-\text{O}_{\text{eq}}$ de longueur $2,42\text{ \AA}$ (Aaberg et al., 1983; Thompson et al., 1997). A température et pression ambiante, le nombre d'oxygènes apicaux et équatoriaux ainsi que les distances inter-atomiques de l'uranyle non complexé sont en accord avec les différentes études réalisées sur le sujet (Aaberg et al., 1983; Hennig et al., 2005; Hennig et al., 2008; Soderholm et al., 2011; Thompson et al., 1997).

Dans les solutions chlorurées, Hennig et al. (2005) a montré par étude EXAFS l'existence des complexes chlorurés $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ avec n allant de 1 à 3 et une longueur de liaison $\text{U}-\text{Cl}$ de $2,71\text{ \AA}$. Un autre complexe, $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, a été suggéré par Hennig et al. (2008) par spectroscopie EXAFS et spectroscopie d'absorption UV-vis, et Soderholm et al. (2011) par spectroscopie de rayons X à haute énergie.

L'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X qui suit, a été réalisée afin d'une part, obtenir les paramètres structuraux des complexes d'uranyle chlorurés en fonction de la température et de la chlorinité, et d'autre part, d'identifier l'espèce inconnue révélée récemment par spectroscopie Raman (Dargent et al., 2013). Cette étude fournit donc les

premières données EXAFS sur la spéciation de l'U(VI) en milieu chloruré acide à haute température et haute pression. Le travail qui suit donnera lieu ultérieurement à un article dans une revue scientifique internationale.

2. Matériel et méthodes

Quatre solutions d'uranyle ont été analysées en fonction de la chlorinité (0 à 12 M) et la température (25 à 350 °C) à 600 bar. La solution sans chlorures a été utilisée comme standard d'U(VI). Un spectre d'un échantillon naturel d'uraninite a été acquis à température ambiante lors d'une étude antérieure non publiée. Ce spectre a été utilisé comme standard de l'uranium de valence 4+.

2.1. Préparation des solutions

Le protocole de préparation des solutions chlorurées d'uranyle reprend celui utilisé lors de l'étude par spectroscopie Raman (paragraphe II.A.2.1). La composition des solutions chlorurées est la suivante : 0,001 M UO_2Cl_2 , 0,1 M HCl et LiCl en concentration variable (0, 3 et 12 M).

Une solution standard d'uranyle non complexé (sans chlorure) a également été préparée à partir d'acide triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Du fait de son fort rayon ionique, le triflate (CF_3SO_3^-) est anion faiblement nucléophile, c'est-à-dire qu'il ne complexe pas les espèces chimiques cationiques tel que l'uranyle (Fabes et Swaddle, 1975). Comme tout composé organique, le triflate se décompose à haute température ($T > 250^\circ\text{C}$). La préparation d'une solution $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ a été réalisée à partir d'une poudre d'acétate d'uranyle chauffée jusqu'à 500 °C pendant environ 3 jours jusqu'à l'obtention d'une poudre grise de trioxyde d'uranium UO_3 . La poudre d' UO_3 a été dissoute par de l'acide triflique 4 M dans un bécher en pirex® chauffé à l'aide d'une plaque chauffante réglée à 200 °C. Le bécher a été recouvert d'une lentille de verre dans le but de limiter l'évaporation de l'acide triflique pendant la phase

de dissolution. Après dissolution de la totalité de la poudre UO_3 et la solution devenue jaune, l'acide a été évaporé en retirant la lentille de verre et en maintenant la chauffe à 200 °C. Le sel $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtenu est ensuite dissous dans l'eau déionisée milliQ (18 M Ω) et l'uranium en solution est dosé par ICP-OES. La composition de la solution standard est la suivante : 0,001 M $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ et 0,1 M $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. L'ensemble des solutions est résumé dans la Table 7.

Table 7. Résumé des solutions et températures expérimentales investiguées lors de l'étude EXAFS

Solutions	Compositions	Gammes de températures expérimentales (°C)
Solution d'uranyle non-chlorurée	$\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 0,001 M $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,1 M	25 - 250 (600 bar)
Solutions d'uranyle chlorurées	UO_2Cl_2 0,001 M HCl 0,1 M LiCl 0,1 M	25 - 300 (600 bar)
	UO_2Cl_2 0,001 M HCl 0,1 M LiCl 3 M	25 - 350 (600 bar)
	UO_2Cl_2 0,001 M HCl 0,1 M LiCl 12 M	25 - 350 (600 bar)

2.2. Conditions d'acquisition des spectres XAS

L'étude de la spéciation de l'uranyle dans les solutions chlorurées par spectroscopie XAS a été réalisée sur la ligne BM30b-FAME (Proux et al., 2005) à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble (France) en collaboration avec Jean-Louis Hazemann (Institut Néel, CNRS). L'anneau de stockage délivre des électrons à une énergie de 6 GeV et un courant de 200 mA en mode 7/8 bunchs. Les spectres ont été acquis simultanément en mode transmission et fluorescence au seuil L_3 de l'uranium ($\sim 17,166$ keV) dans la gamme d'énergie 17-18 keV. Les valeurs d'énergie ont été sélectionnées grâce à un monochromateur à double cristaux Si(220). Avant le début des expériences, le calibrage de la ligne en énergie a

été réalisée à l'aide d'un échantillon de zirconium pur, son seuil d'absorption étant à 17,998 keV, maximum de la dérivée du spectre. La taille du faisceau de rayon X arrivant sur l'échantillon est d'environ 300 μm de largeur sur 200 μm de hauteur. L'intensité des rayons X incidents et transmis a été mesurée par des diodes de silicium. Les spectres en mode fluorescence ont été acquis à l'aide d'un détecteur solide Canberra 30 éléments. Deux scans d'une durée ~40 min chacun ont été enregistrés pour chaque solution, à chaque température.

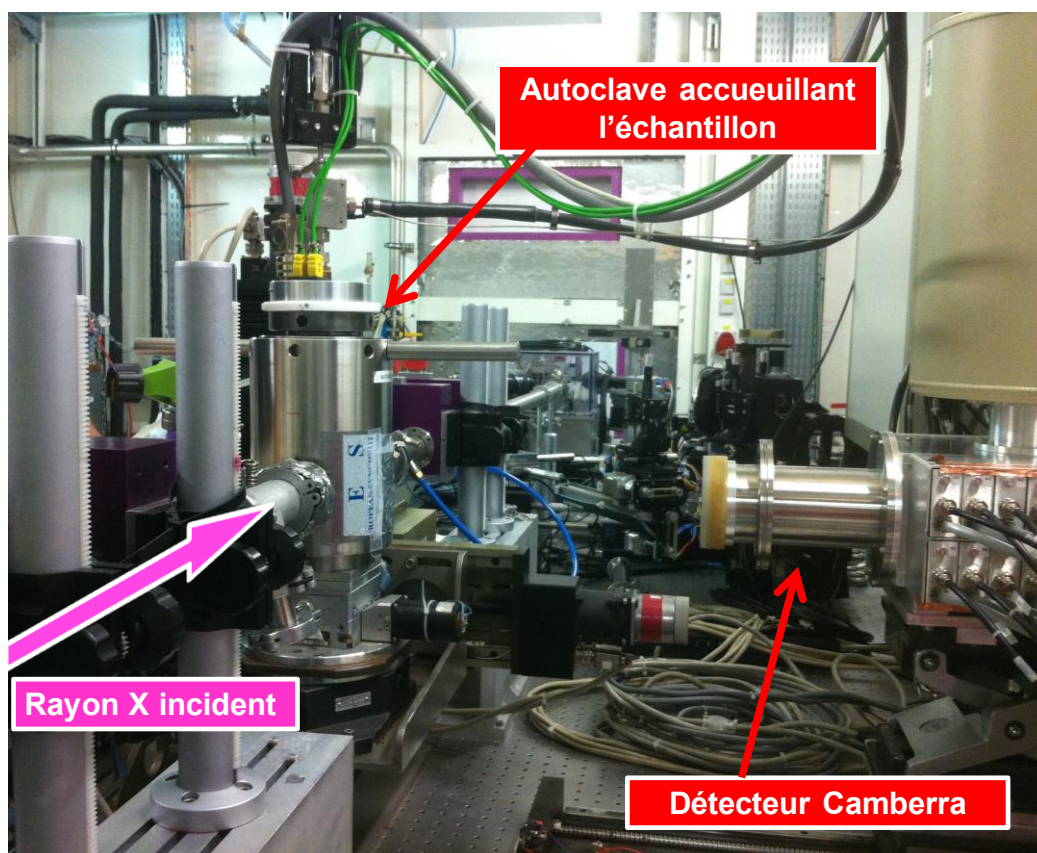


Figure 17. Photographie du montage expérimental sur la ligne FAME (ESRF, Grenoble) utilisé pour l'acquisition des spectres d'absorption et fluorescence X.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une cellule et d'un autoclave haute pression/température développés par l'institut Néel (Testemale et al., 2005). Ce dispositif a largement été utilisé en condition hydrothermale, comme par exemple lors des études de spéciation de l'or dans les fluides chlorurés ou sulfurés (Pokrovski et al., 2009a; Pokrovski et al., 2009b), la spéciation de Zn en présence de brome (Simonet et al., 2002), le cobalt dans les fluides chlorurés (Liu et al., 2011), la palladium en milieu chloruré (Bazarkina et al., 2014) ou encore la dissolution de la sidérite en milieu chloruré (Testemale et al., 2009). La cellule est composée d'un cylindre et de deux pistons en carbone vitreux. Les solutions expérimentales ont été placées dans la cellule entre les deux pistons (Figure 18a, Pokrovski et al., 2009a). L'extrémité de chaque piston est munie d'un joint Viton® assurant l'étanchéité de la cellule lors de la montée en pression et température.

Une fois la solution chargée dans la cellule (0,1 ml), les pistons sont positionnés de manière à ce que la solution soit parfaitement située au milieu de la cellule afin d'optimiser le passage des rayons au travers de la solution. La cellule est ensuite insérée dans un autoclave sur mesure en acier inox pressurisé. La cellule est chauffée par une résistance électrique et la pressurisation est contrôlée par un flux d'hélium. L'autoclave est muni de fenêtres en béryllium permettant le passage des rayons X (Figure 18b, Testemale et al., 2005 et Figure 18c Pokrovski et al., 2008).

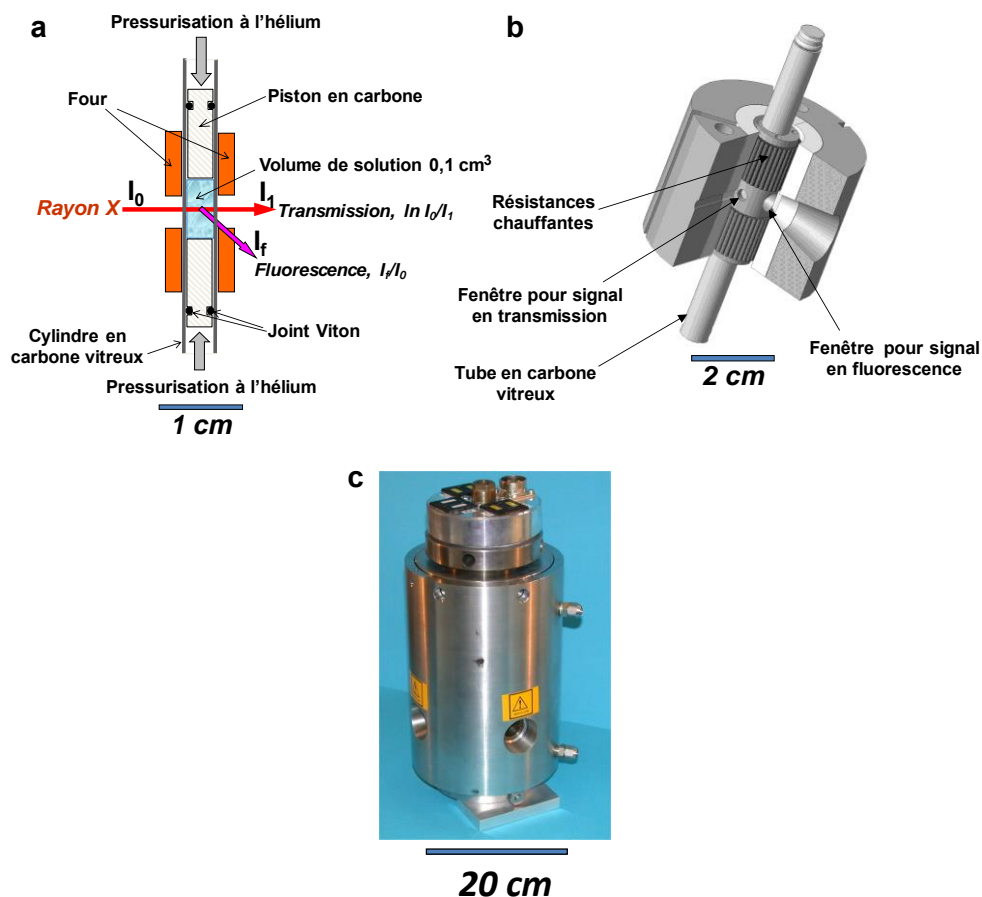


Figure 18. (a) Schéma de la cellule en carbone vitreux (modifié d'après Pokrovski et al., 2009a). (b) partie interne de l'autoclave pressurisé (modifié d'après Testemale et al., 2005). (c) Autoclave (Pokrovski et al., 2008).

L'acquisition de l'ensemble des spectres a été obtenue à une pression de 600 bar afin de réaliser les expériences uniquement en phase aqueuse liquide à toutes les températures investiguées. La solution standard $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ est chauffée jusqu'à 250 °C, au-delà l'acide triflique se décompose. Les solutions UO_2Cl_2 à 3 M et 12 M LiCl ont été portées jusqu'à 350 °C. Les spectres de la solution UO_2Cl_2 à 0,1 M HCl ont été réalisés jusqu'à 300 °C (Table 7).

Le spectre d'uraninite a été obtenu à température ambiante sur la ligne FAME, antérieurement à l'étude présentée ici. Afin de pouvoir comparer le spectre de l'uraninite à ceux de cette étude, le spectre de l'uraninite a été corrigé en énergie suivant les réglages de la ligne au moment de son acquisition.

2.3. Procédure d'analyse des spectres EXAFS

L'exploitation des spectres EXAFS a été réalisée à l'aide des logiciels de traitement Athena et Artemis (Ravel et Newville, 2005) faisant partie du programme de calcul IFEFFIT (Newville, 2001). Pour chaque température expérimentale, deux spectres en mode fluorescence ont été sommés afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Pour exprimer en vecteur d'onde k (\AA^{-1}) les spectres EXAFS obtenus en énergie, ceux-ci ont été normalisés à l'aide du logiciel Athena ((i) pre-edge/post-edge ; (ii) position du seuil d'absorption E_0 , conventionnellement choisi comme étant le maximum de la dérivée du spectre brut XANES ; et (iii) soustraction du fond après le seuil en utilisant l'algorithme AUTOBK).

La modélisation des spectres EXAFS a été réalisée à l'aide du logiciel Artémis. Le calcul des fonctions EXAFS théoriques prend en compte différents chemins parcourus par l'électron éjecté de l'uranium vers ses voisins (diffusion). La diffusion simple correspond à un aller-retour de l'électron de l'uranium vers ses voisins et la diffusion multiple représente plusieurs trajets parcourus par l'électron avant de revenir vers l'uranium. Les chemins de diffusion simple vers les oxygènes apicaux, les oxygènes équatoriaux et les chlorures, ainsi que trois chemins de diffusion multiple vers les oxygènes apicaux ont été pris en compte. Les fonctions EXAFS théoriques sont déterminés par calculs ab initio à l'aide du code FEFF6 (Zabinski et al., 1995). Les calculs ab initio sont basés sur la structure des solides $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (Taylor, 1971) et UO_2Cl_2 (Taylor et Wilson, 1973).

Afin d'obtenir les paramètres structuraux, la modélisation des spectres a été réalisée en R (distance inter-atomiques) entre 1 et 3,9 \AA ($\delta r = 0,2$) et en vecteur d'onde k entre 2 et 11,6 \AA^{-1} ($\delta k = 1$) pondéré par $k^{1,2,3}$. Le facteur de réduction d'amplitude ($S_0^2 = 1$) a été déterminé par traitement du spectre de la solution standard de triflate d'uranyle à 25 °C et fixé pour l'ensemble des spectres. Les modélisations ont montré que le nombre d'oxygènes apicaux est constant et égale à 2. Ce paramètre a donc été fixé à 2. Le facteur Debye-Waller

(ou DW) est un paramètre qui tient compte des vibrations de chaque liaison dues à l'agitation thermique et au désordre structural à une température donnée. Les facteurs Debye-Waller (σ^2) des liaisons U–O_{ap} et U–O_{eq} ont été déterminés pour chaque température à partir du traitement du spectre de la solution standard de triflate d'uranyle. Ces valeurs ont été utilisées pour la modélisation des spectres des solutions d'uranyle chlorurées. Le facteur Debye-Waller de la liaison U–Cl, il a été déterminé pour chaque température à partir du traitement du spectre de la solution d'uranyle chlorurée à 12 M LiCl. Les valeurs obtenues ont été utilisées pour la modélisation des spectres des autres solutions d'uranyle chlorurées. On notera R (Å) la longueur d'une liaison entre l'uranium et un élément donné et N le nombre d'atomes de cet élément dans la première sphère de coordination.

2.4. Procédure d'analyse des spectres XANES

Des calculs XANES ont été réalisés à l'aide du programme FDMNES développé par Joly (2001). Les spectres XANES de deux solides ont été calculés: Li₂UCl₆ (Bendall et al., 1983) et UCl₆ (Taylor et Wilson, 1974) dont la valence de l'uranium est respectivement +4 et +6. Le spectre XANES théorique du complexe UCl₆ a également été calculé en utilisant la longueur de la liaison U–Cl obtenue par modélisation des spectres (voir ci-dessous). La géométrie de ce complexe utilisée pour le calcul est la suivante : deux chlorures apicaux et 4 chlorures dans le plan équatorial séparés de 90°, l'uranium étant l'atome central (coordonnées cylindriques utilisées).

3. Résultats

La Figure 19 présente deux séries de spectres normalisés en énergie proche du seuil d'absorption L_3 de l'uranium (XANES) : (i) à chlorinité constante (3 M LiCl ; 25 °C – 350 °C) et (ii) à température constante (200 °C ; 0 M Cl^- – 12 M LiCl). Cette figure montre l'évolution des oscillations en fonction de la chlorinité et de la température.

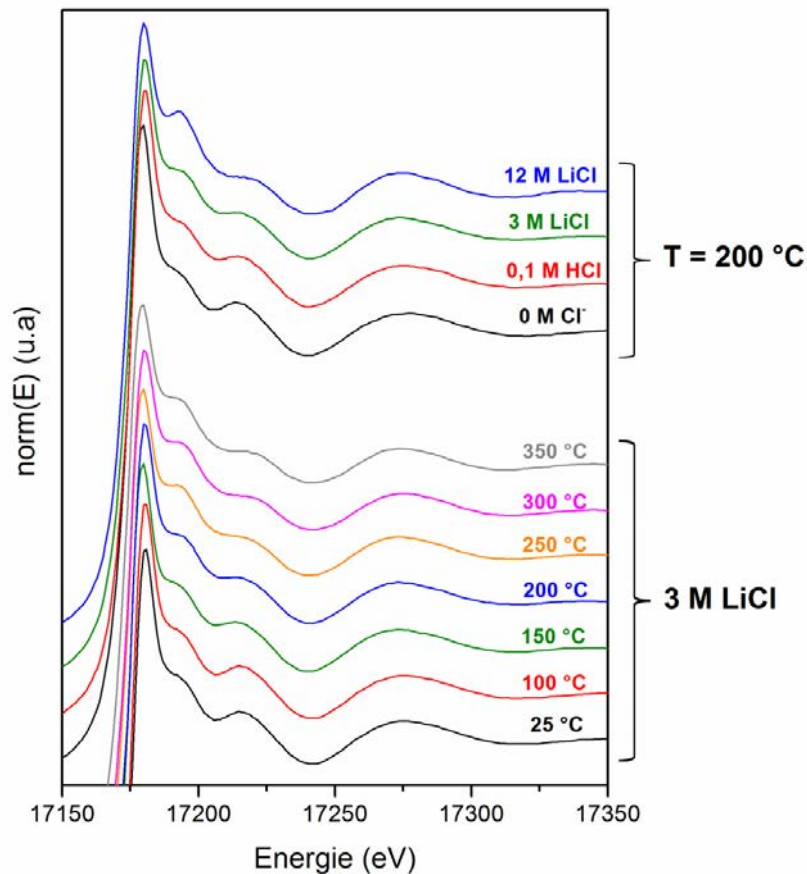


Figure 19. Spectres normalisés en énergie au seuil d'absorption L_3 de l'uranium (XANES). Effet de la température à chlorinité constante (3 M LiCl ; 25 °C – 350 °C, 600 bar) et effet de la chlorinité à température constante (200 °C ; 0 M Cl^- – 12 M LiCl, 600 bar)

Les spectres EXAFS expérimentaux et leurs modélisations exprimés en vecteur d'onde k ($\chi(k)$) et pondérés en k^3 , ainsi que les transformées de Fourier en amplitude correspondantes ($F_m\chi(k)k^3$) sont représentés sur la Figure 20. L'ensemble des paramètres structuraux est résumé dans la Table 8.

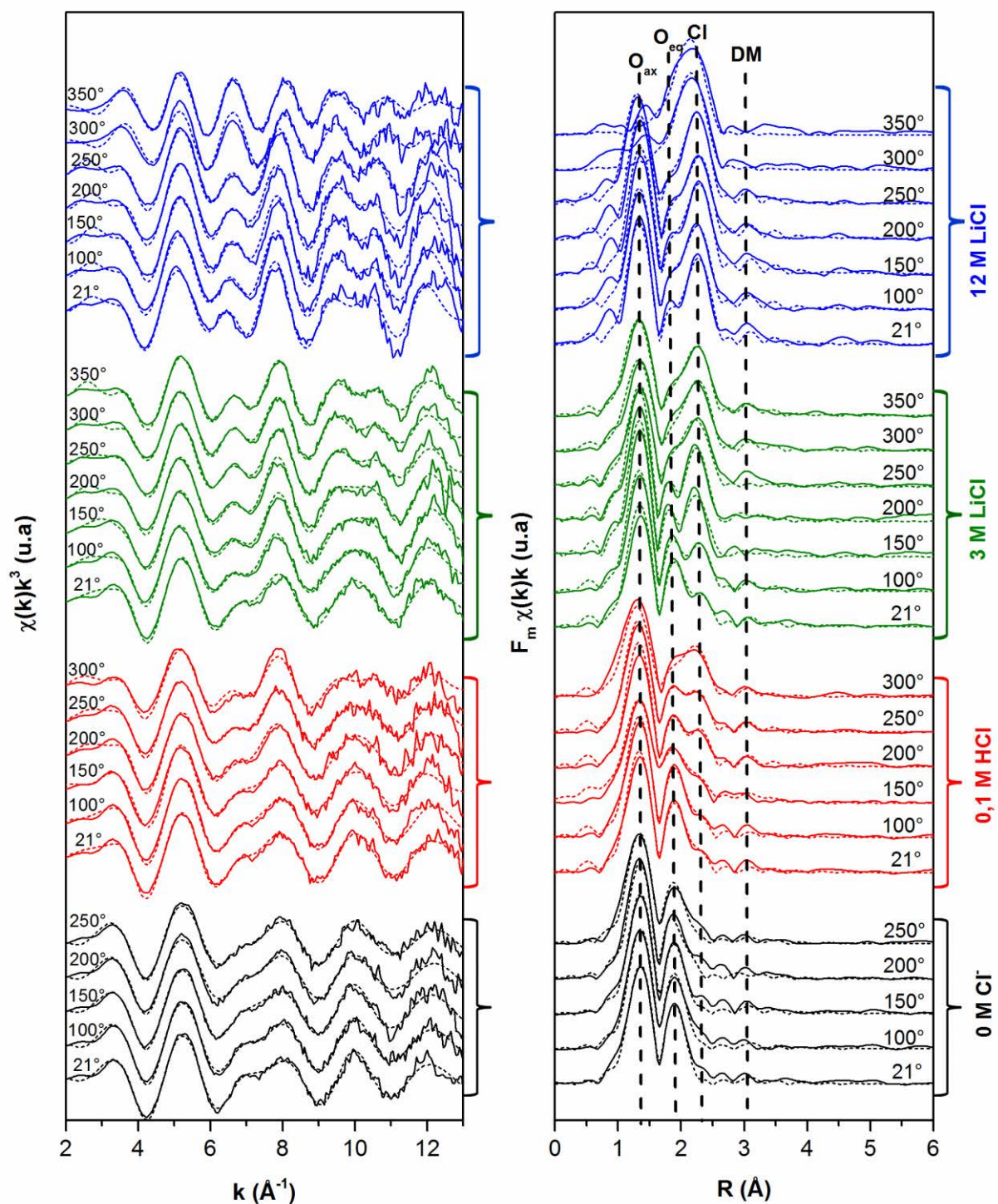


Figure 20. Spectres EXAFS normalisés en vecteur d'onde et pondérés en k^3 ($\chi(k)k^3$, à gauche) et leurs transformées de Fourier en amplitude ($F_m \chi(k)k^3$, à droite). Les spectres sont rassemblés par chlorinité des solutions expérimentales et par température croissante (en °C, à 600 bar). Les spectres expérimentaux sont en traits pleins et ceux calculés sont en traits discontinus. Les lignes verticales discontinues représentent : (i) le signal des oxygènes apicaux (O_{ap}), (ii) le signal des oxygènes équatoriaux (O_{eq}), (iii) le signal des chlorures, et (iv) le signal de la diffusion multiple (DM) de la liaison linéaire $O_{ap}=U=O_{ap}$.

Table 8. Paramètres structuraux EXAFS des solutions d'uranyle non chlorurées et chlorurées

[Cl]	T (°C)	U-O _{ax}			U-O _{eq}			U-Cl			ΔE_0 (eV)	R-factor	N _{eq} ^b
		N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)			
0	25	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0025	5.2 ± 0.5	2.40 ± 0.01	0.0081				9 ± 0.9	0.0005	5.2
	100	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0025	5.3 ± 0.5	2.41 ± 0.01	0.0093				9.6 ± 0.7	0.0004	5.3
	150	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0024	5.0 ± 0.5	2.41 ± 0.01	0.0096				8.8 ± 1.1	0.0006	5
	200	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0022	5.0 ± 0.5	2.42 ± 0.01	0.0101				8.7 ± 1.2	0.001	5
	250	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0032	5.1 ± 0.5	2.42 ± 0.01	0.0114				8.9 ± 0.9	0.0005	5.1
0.1 M	25	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0025 ^a	4.3 ± 0.5	2.40 ± 0.01	0.0081 ^a	0.4 ± 0.5	2.70 ± 0.03	0.0055 ^a	5.5 ± 0.9	0.0003	4.7
HCl	100	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0025 ^a	4.5 ± 0.5	2.40 ± 0.01	0.0093 ^a	0.4 ± 0.5	2.69 ± 0.05	0.0057 ^a	6.5 ± 1.3	0.0005	4.9
	150	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0024 ^a	4.2 ± 0.5	2.42 ± 0.01	0.0096 ^a	0.3 ± 0.5	2.71 ± 0.03	0.0051 ^a	6.2 ± 1.1	0.0004	4.5
	200	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0022 ^a	3.3 ± 0.6	2.43 ± 0.02	0.0101 ^a	0.5 ± 0.5	2.70 ± 0.02	0.0061 ^a	7.1 ± 1.1	0.0008	3.8
	250	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0032 ^a	2.9 ± 0.5	2.43 ± 0.02	0.0114 ^a	1.1 ± 0.5	2.69 ± 0.02	0.0064 ^a	5.5 ± 0.9	0.0002	4
	300	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0050 ^a	1.9 ± 0.9	2.41 ± 0.02	0.0118 ± 0.0011	2.5 ± 0.5	2.68 ± 0.02	0.0076 ^a	3.8 ± 0.7	0.0016	4.4
3 M	25	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0025 ^a	3.7 ± 0.6	2.41 ± 0.02	0.0081 ^a	0.8 ± 0.5	2.72 ± 0.02	0.0055 ^a	7.6 ± 1.1	0.0011	4.3
LiCl	100	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0025 ^a	2.9 ± 0.5	2.42 ± 0.04	0.0093 ^a	1.4 ± 0.5	2.72 ± 0.01	0.0057 ^a	6.2 ± 1.0	0.0006	4.6
	150	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0024 ^a	2.2 ± 0.9	2.43 ± 0.03	0.0096 ^a	1.5 ± 0.5	2.70 ± 0.01	0.0051 ^a	6.5 ± 1.2	0.001	4.2
	200	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0022 ^a	1.3 ± 0.8	2.42 ± 0.05	0.0101 ^a	2.2 ± 0.5	2.70 ± 0.01	0.0061 ^a	5.8 ± 1.1	0.0015	3.9
	250	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0032 ^a	0.5 ± 0.5	2.41 ± 0.05	0.0114 ^a	2.5 ± 0.5	2.70 ± 0.01	0.0064 ^a	8.7 ± 1.3	0.0019	3.5
	300	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.005				3.1 ± 0.5	2.69 ± 0.02	0.0076	7.0 ± 1.0	0.0015	3.1
	350	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0046				3.3 ± 0.5	2.69 ± 0.01	0.0084	6.8 ± 0.9	0.0009	3.3
12 M	25	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0025 ^a	1.8 ± 0.8	2.54 ± 0.03	0.0081 ^a	2.5 ± 0.5	2.73 ± 0.01	0.0055	7.5 ± 0.2	0.001	4.3
LiCl	100	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0025 ^a	2.0 ± 0.7	2.55 ± 0.04	0.0093 ^a	2.6 ± 0.5	2.70 ± 0.01	0.0057	7.6 ± 1.0	0.0005	4.6
	150	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0024 ^a	1.5 ± 0.9	2.54 ± 0.05	0.0096 ^a	2.7 ± 0.5	2.65 ± 0.05	0.0051	9.1 ± 1.0	0.0017	4.2
	200	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0022 ^a	1.0 ± 0.6	2.52 ± 0.08	0.0101 ^a	2.9 ± 0.5	2.70 ± 0.01	0.0061	8.9 ± 1.1	0.0008	3.9
	250	2.0 ^a	1.77 ± 0.01	0.0032 ^a				3.5 ± 0.5	2.68 ± 0.02	0.0064	6.9 ± 1.0	0.0006	3.5
	300							5.1 ± 0.5	2.65 ± 0.01	0.0088	3.4 ± 0.9	0.0003	5.1
	350							6.0 ± 0.5	2.65 ± 0.01	0.0106	2.9 ± 1.2	0.0011	6

^a Paramètres fixés. ^b Nombre total d'atomes dans le plan équatorial. $S_0^2 = 1$. σ^2 donné avec 20 à 30 % d'erreur.

Les transformées de Fourier des spectres XAS de la solution de référence (uranyle non complexé) montrent trois pics, (i) le premier correspondant aux oxygènes apicaux de l'uranyle (O_{ap}) à une distance de 1,77 Å, (ii) le second correspondant aux oxygènes équatoriaux (O_{eq}) des molécules d'eau dans le plan équatorial de l'uranyle (2,40 Å), et (iii) un dernier pic, moins intense, correspondant à la diffusion multiple de la liaison linéaire $O_{ap}=U=O_{ap}$. Le nombre d'oxygènes équatoriaux obtenu est de $5 \pm 0,5$ quelle que soit la température expérimentale. Ces résultats sont en accord avec les paramètres structuraux de l'uranyle $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ non complexé obtenus à température ambiante par Aaberg et al. (1983), Allen et al. (1997) et Hennig et al., (2005). Avec l'augmentation de la température, le nombre d'oxygènes apicaux et équatoriaux reste constant, au moins jusqu'à 250 °C. Les facteurs DW des liaisons $U-O_{ap}$ et $U-O_{eq}$ augmentent avec la température, ceci étant due à l'augmentation du désordre avec la température. Ce phénomène a été observé pour d'autres métaux (e.g. Cd (Bazarkina et al., 2010), Ag (Pokrovski et al., 2013)).

En présence de chlorure, la longueur de la liaison $U-O_{ap}$ est constante quelles que soient la température et la chlorinité, et est égale à celle obtenue pour la solution de triflate d'uranyle (Table 8), à l'exception des données obtenues à 12 M LiCl et à 300/350 °C. Pour ces dernières ces conditions, les oxygènes apicaux sont absents (pic caractéristique des oxygènes apicaux absent en transformée de Fourier (Figure 20)). Ces deux séries de données (12 M LiCl–300/350 °C) sont commentées ci-après. Dans toutes les autres séries de données, le nombre d'oxygènes équatoriaux diminue avec l'augmentation de la température et de la chlorinité comme le montre la Figure 21a. En ce qui concerne les chlorures la tendance inverse est observée, le nombre de chlorure augmente avec la température et la chlorinité (Figure 21b). Concernant les distances inter-atomiques, celles-ci varient faiblement sans montrer une tendance nette en fonction de la température ou de la chlorinité. Cependant, la longueur de la liaison $U-O_{eq}$ augmente drastiquement entre les séries à faible chlorinité (0,1

M HCl, 3 M LiCl : 2,40 à 2,43 Å) et la série à 12 M LiCl (2,54 à 2,52 Å). Le facteur DW de la liaison U–Cl augmente avec la température. Celui obtenu à température ambiante est en accord avec le facteur DW donné par Allen et al. (1997) et Hennig et al. (2005).

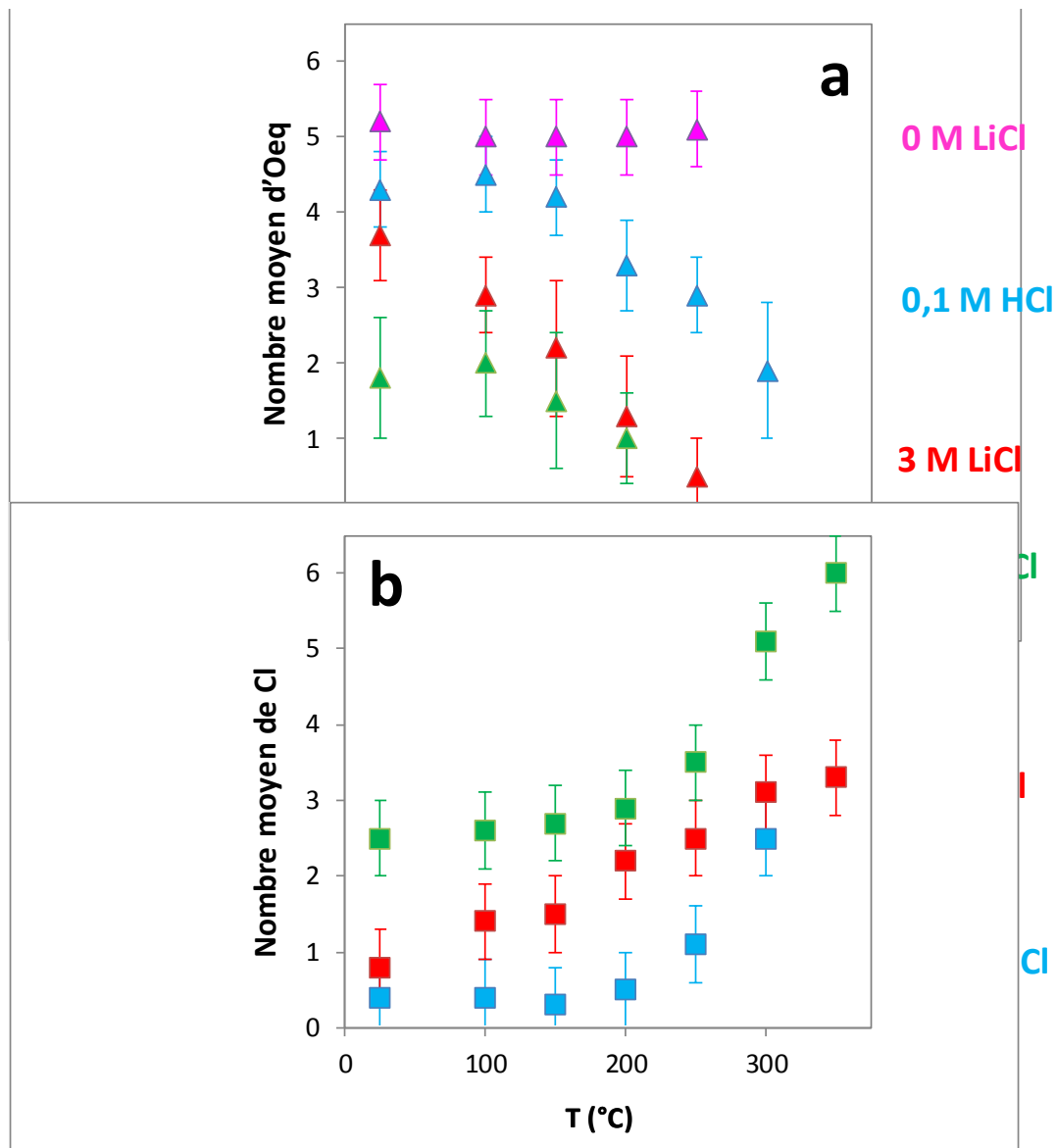


Figure 21. (a) Nombre moyen d'atomes d'oxygène et (b) de chlorure dans le plan équatorial de l'uranyle en fonction de la température et de la chlorinité.

Dans la solution à 12 M LiCl à 300 °C et 350 °C, une transformation remarquable de l'allure des spectres est observable (Figure 20). A ces températures le signal des oxygènes équatoriaux mais également des oxygènes apicaux est faible et ne permet pas de les prendre en compte dans la modélisation des spectres EXAFS. Le nombre de chlorures entourant

l'uranium est alors compris entre 5 et 6, à une distance de 2,65 Å de l'uranium. Ces paramètres structuraux ne correspondent pas à ceux de l'uranyle. Afin d'interpréter ces données, la modélisation XANES a été utilisée.

Le maximum de la dérivée des spectres XANES de l'uraninite et des solutions à 3 M et 12 M LiCl à 350 °C sont représentés sur le Figure 18. La position du maximum de la dérivée d'un spectre XANES (énergie au seuil d'absorption, E_0) reflète la valence de l'élément absorbeur. La position en énergie du maximum de la dérivée est 17172 eV, 17174 eV, et 17176 eV respectivement pour l'uraninite (U(IV)), la solution à 12 M LiCl-350 °C (U de valence inconnue) et la solution à 3 M LiCl-350 °C (U(VI)). La position du maximum de la dérivée d'un spectre normalisé correspondant à la solution 12 M LiCl-350 °C se situe donc entre celle correspondant à l'U(IV) et l'U(VI). Le décalage de la position de E_0 vers les hautes énergies avec l'augmentation de la valence de l'uranium a déjà été observé par Huber et al. (2012). Le décalage de E_0 suggère donc un changement de valence de l'U dans la solution à 12 M LiCl-300/350 °C. A noter qu'aucun précipité n'a été observé en fin d'expérience.

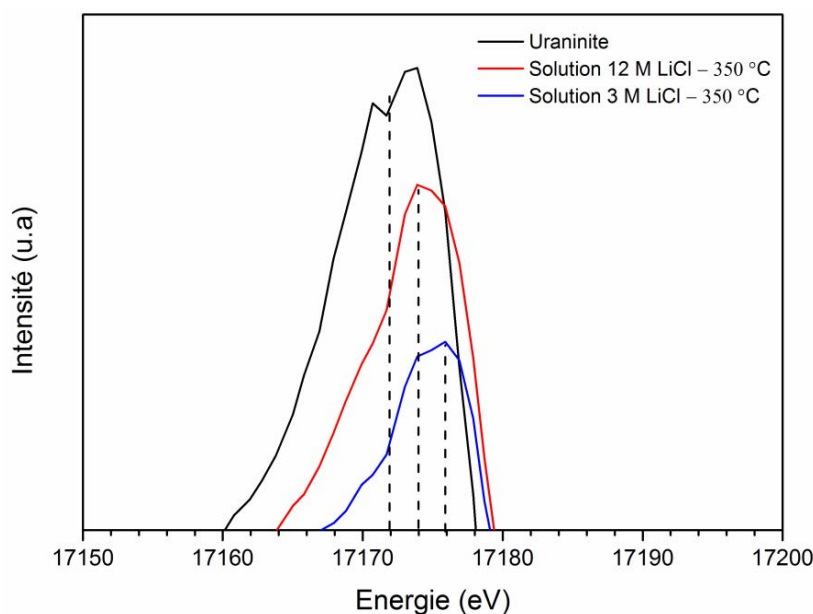


Figure 22. Maximum des dérivées des spectres EXAFS normalisés des solutions à 3 M LiCl-350 °C, 12 M LiCl-350 °C et d'un solide naturel UO_2 .

Le spectre XANES de la solution à 12 M LiCl–350 °C est comparé aux spectres théoriques des solides Li_2UCl_6 (Bendall et al., 1983) et UCl_6 (Taylor et Wilson, 1974) dont la valence de l'uranium est respectivement +4 et +6. Un spectre théorique du complexe UCl_6 a été calculé à partir des paramètres structuraux obtenus à 350 °C et 12 M LiCl (Table 8). Ce spectre ainsi que le spectre XANES de l'uraninite sont également comparés. Les résultats sont présentés sur la Figure 23. Le spectre XANES obtenu à 12 M LiCl–350 °C ne correspond ni au solide Li_2UCl_6 (Bendall et al., 1983), ni au solide UCl_6 (Taylor et Wilson, 1974). Par contre, les oscillations correspondant au complexe théorique UCl_6 sont semblables à celles du spectre obtenu à 12 M LiCl–350 °C. Etant donné que le nombre de voisins et les longueurs de liaison sont moyennées, il est possible que le signal expérimental obtenu corresponde à (i) un mélange de complexe $\text{UCl}_n^{(x-n)}$ (x la valence de l'U), ou bien (ii) un complexe UCl_n de géométrie différente de celle choisie pour le calcul du spectre XANES théorique (paragraphe 2.4).

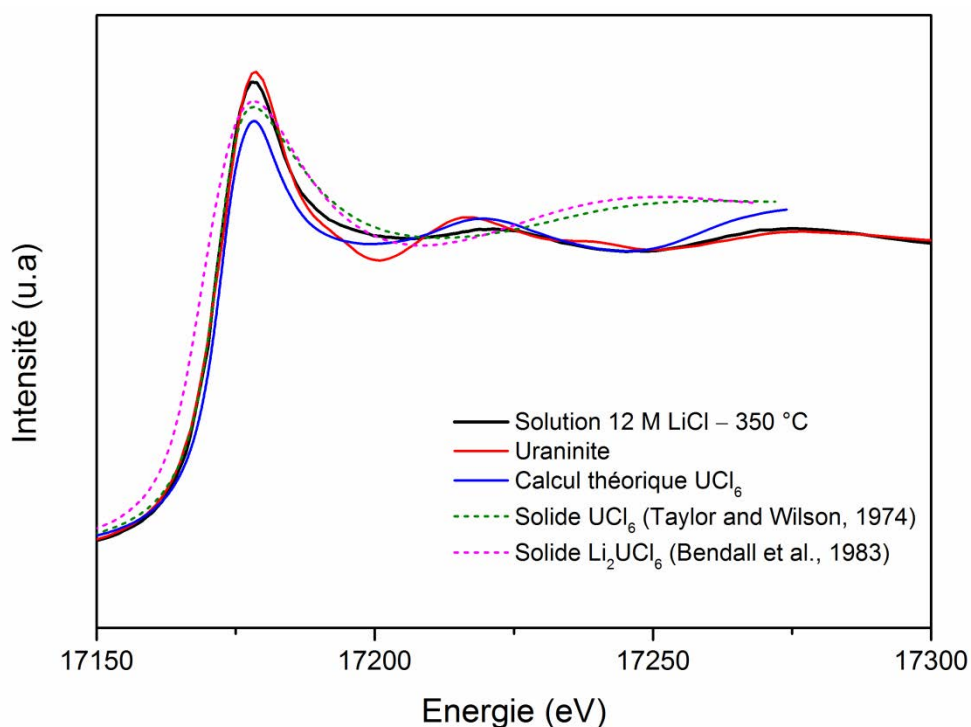


Figure 23. Spectres XANES calculés de UCl_6 , ainsi que des solides Li_2UCl_6 (Bendall et al., 1983) et UCl_6 (Taylor et Wilson, 1974) à partir du programme FDMNES (Joly, 2001) ; Comparaison avec le spectre normalisé de la solution à 12 M LiCl–350 °C et d'un solide UO_2 .

4. Discussion et comparaison avec l'étude par spectroscopie

Raman

Tout comme les spectres Raman, les spectres EXAFS et les paramètres structuraux calculés montrent une évolution cohérente et progressive avec l'augmentation de la température et la chlorinité (jusqu'à 12 M LiCl–250 °C) : plus la valeur de ces deux paramètres est élevée, plus l'uranyle est complexé par les chlorures. A l'inverse, le nombre de molécules d'eau, représentés par les oxygènes, dans le plan équatorial de l'uranyle diminue. Pour autant, le remplacement stœchiométrique des molécules d'eau par les chlorures n'est pas toujours observé. En effet, comme nous pouvons le voir dans la Table 8, le nombre total de voisins N_{eq} dans le plan équatorial de l'uranyle est constant à une température donnée quelle que soit la chlorinité. Toutefois, le nombre de voisin N_{eq} mais celui-ci diminue avec l'augmentation de la température pour une chlorinité donnée. Par exemple, à 3 M LiCl et à 25 °C, $N_{eq} = 4,3$ ($3,7 O_{eq} + 0,8 Cl$) alors qu'à 3 M LiCl et à 350 °C, $N_{eq} = 3,3$ ($3,3 Cl$). Les paramètres structuraux (R , N et σ^2) calculés à température ambiante sont très proches de ceux obtenus par Allen et al. (1997) (0 M et 12 M Cl^-), Hennig et al. (2005) (0 M et 3 M Cl^-), et Soderholm et al. (2011) (3 M Cl^-). La cohérence des résultats à température ambiante de cette étude avec ceux des différents auteurs permet de valider notre procédure d'analyse des spectres XAS et conforte notre confiance dans les résultats obtenus à haute température.

A la différence de la spectroscopie Raman qui permet d'identifier une espèce à partir de sa fréquence de vibration, la spectroscopie EXAFS donne une moyenne de chaque type de voisin et ne permet pas différencier les complexes les uns des autres dans le cas d'un mélange de complexes. La spectroscopie Raman a montré la coexistence de plusieurs complexes à une température et une chlorinité données. Toutefois, aux températures et chlorinité extrêmes, les

analyses EXAFS reflètent les espèces dominantes. C'est le cas à 0,1 M HCl jusqu'à 150 °C, l'uranyle non complexé semble être l'espèce dominante. Cette observation est cohérente avec les mesures réalisées par spectroscopie Raman. De manière générale, les mesures EXAFS concernant le domaine de prédominance en température et en chlorinité de l'espèce UO_2^{2+} non complexé dans les solutions acides sont en parfaites accord avec les mesures Raman.

A 0,1 M HCl et à 300 °C, le nombre de chlorures est de 2,5 ce qui sous-entend la présence d'un complexe $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3^-$ coexistant avec d'autres complexes moins abondants dont le nombre de chlorures n varie de 0 à 2. De la même manière, à 12 M LiCl et à 250 °C, le nombre de chlorures est de 3,5 suggérant la contribution importante d'un complexe $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$. Le nombre de chlorures dans le plan équatorial de l'uranyle n'atteint pas un minimum de 4, ce qui suggère l'absence ou tout au moins la faible concentration d'un complexe d'uranyle chlorurés $\text{UO}_2\text{Cl}_5^{3-}$. Ce complexe est pourtant identifié par spectroscopie Raman (Figure 14d, f, et e) d'après Nguyen Trung et al. (1992). Notons toutefois que le complexe $\text{UO}_2\text{Cl}_5^{3-}$ n'est jamais observé dans les spectres Raman et EXAFS comme étant le complexe dominant.

L'espèce inconnue étant prédominante à haute température et haute chlorinité (> 200 °C et > 3 M LiCl) par spectroscopie Raman, n'est par contre pas clairement identifiée par spectroscopie XAS. Les deux études, par spectroscopie Raman et XAS, ont été réalisées avec les mêmes solutions expérimentales et aux mêmes températures. Seul le contenant est différent : capillaires de silice pour la spectroscopie Raman et cellule en carbone vitreux pour la spectroscopie EXAFS. Afin de vérifier si les capillaires en silice pure induisent la formation de cette espèce inconnue, une mesure par spectroscopie Raman (514,532 nm) a été réalisée à l'institut NEEL (Grenoble) dans une cellule en saphir de même dimension que la cellule en carbone vitreux utilisée pour l'étude par spectroscopie EXAFS. La composition de la solution placée dans la cellule est la suivante : 0,01 M UO_2Cl_2 , 12 M LiCl, 0,1 M HCl. La cellule, placée dans un autoclave dédié à la spectroscopie Raman, est chauffée à 350°C (600

bar). Bien que le rapport signal/bruit soit faible, la bande à 841 cm^{-1} a pu être clairement observée (Figure 24). Ce test prouve bien l'existence d'un complexe d'uranium et qu'il n'est pas le produit d'une réaction chimique entre la silice et les solutions expérimentales.

Les données EXAFS ne montrent pas la présence de complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_6^{4+}$ ou un complexe polyuranyle comme il a été supposé à l'issue de l'étude par spectroscopie Raman. L'hypothèse la plus probable concernant l'identité du complexe inconnu observé par spectroscopie Raman, est un complexe hydroxylé $\text{UO}_2(\text{O},\text{OH})_m\text{Cl}_n^{2-(m+n)}$. Un tel complexe se distingue difficilement d'un complexe $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_m\text{Cl}_n^{2-n}$ par spectroscopie XAS. Les valeurs théoriques du pH dans une solution à 0,1 M HCl–3 M NaCl chauffée à 200 °C et 350 °C sont respectivement 1,5 et 2,7 (Shock et al., 1989; Tagirov et al., 1997), sachant que la neutralité dans ces conditions est respectivement 5,8 et 6. Par ailleurs, la formation des premiers complexes d'uranyle hydroxylés est observée pour des valeurs de pH supérieures à 2 à température ambiante (Nguyen-Trung et al., 2000). Il est donc probable de former des groupements hydroxyles qui complexes l'uranyle par des liaisons U–OH difficilement discernables des liaisons U–OH₂ et U–Cl. Il est intéressant de noter que des complexes d'uranyle chlorurés hydroxylés ont déjà été proposés dans la littérature mais à haute température (> 500 °C) et dans solutions ioniques NaCl–NaF ou des solutions à HCl (Peiffert et al., 1996 ; Kovalenko et al., 2011).

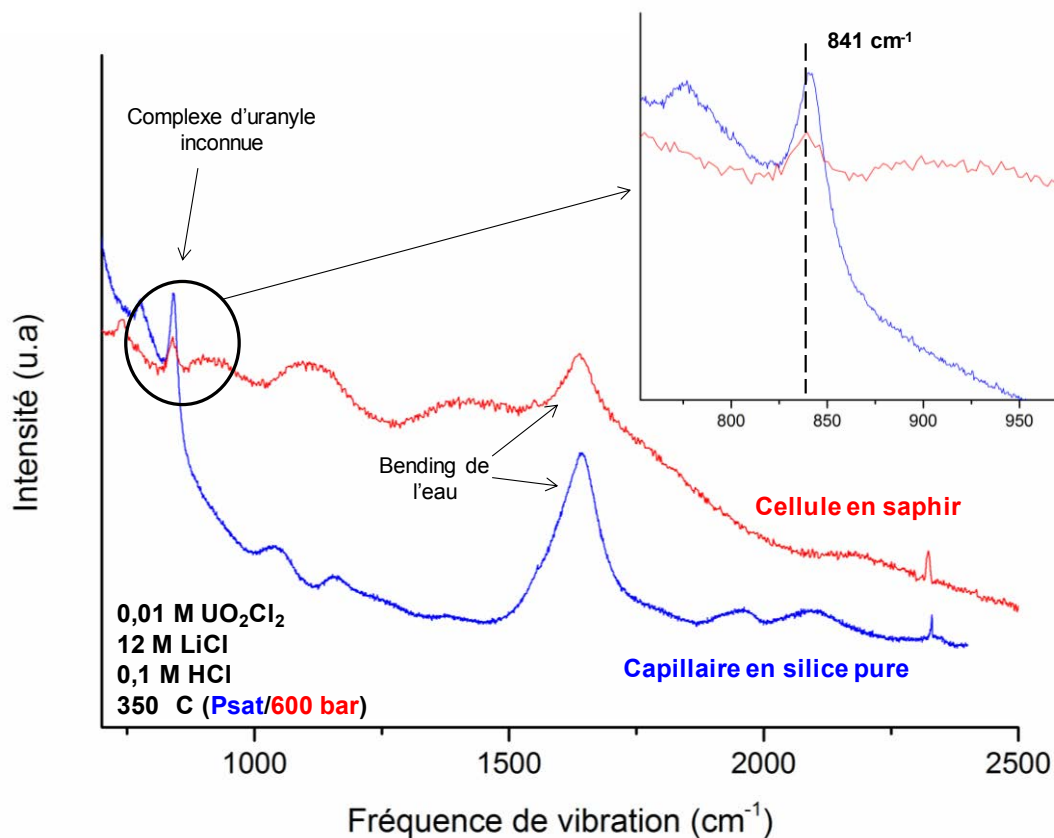


Figure 24. Spectres Raman brutes d'une solution d'uranyle (0,01 M UO_2Cl_2 , 12 M LiCl, 0,1 M HCl) chauffée à 350 °C dans une cellule en saphir à 600 bar (spectre rouge) et dans un capillaire de silice pure à Psat (spectre bleu).

Enfin, bien que la spéciation de l'uranium à 12 M LiCl–300/350 °C par spectroscopie EXAFS ne soit pas clairement établie, il est peu probable que l'espèce non identifiée par spectroscopie Raman corresponde à un complexe UCl_n dépourvu d'oxygènes apicaux. En effet, la vibration ν_1 observée par spectroscopie Raman correspond à l'élongation de la liaison linéaire $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ de l'ion uranyle et non pas à la vibration d'une liaison $\text{U}-\text{Cl}$. La fréquence de vibration de cette liaison $\text{U}-\text{Cl}$ serait située entre 100 et 300 cm^{-1} d'après Woodward et Ware (1968) et n'a pas pu être observées dans nos conditions expérimentales à cause de la présence d'une bande Raman intense de la silice du capillaire qui masque tout signal Raman faible provenant de la solution. D'après les spectres XANES, un changement de valence de l'élément absorbeur est une hypothèse à considérer, bien que le changement de

spéciation et/ou de géométrie des complexes puissent modifier la position en énergie du seuil d'absorption (Antonio et Sonderholm, 1994).

D'après les calculs thermodynamiques à température ambiante de Huber et al. (2012), un domaine de prédominance de l'U(V) existe à pH inférieur à 5 pour une concentration en U inférieure à 3×10^{-5} M. Notre étude est réalisée à 10^{-3} M en U. Toutefois, les données de Huber et al. (2012) sont obtenues à température ambiante. Les données à haute température qui pourraient permettre de vérifier l'hypothèse d'un état de valence +5 ne sont pas disponibles actuellement.

Une autre hypothèse est la réduction de l'U(VI) en U(IV). Cette hypothèse est appuyée par les résultats obtenus par Hennig et al. (2005) qui a étudié la spéciation de l'U(IV) dans les solutions acides chlorurées (0–9 M LiCl) à température ambiante. En effet, ses spectres EXAFS normalisés en vecteur d'onde ainsi que les transformées de Fourier pondérés en k^3 de l'U(IV) en milieu chloruré acide sont très similaires à ceux obtenus dans cette étude à 300/350 °C–12 M LiCl. A 9 M LiCl, il suggère l'espèce $U(H_2O)_5Cl_3^+$ avec des distances U–Cl de 2,71 Å. Dans le cas présent, l'effet de la température (300/350 °C) ainsi que la chlorinité (12 M LiCl) pourrait expliquer (i) l'absence d'oxygène dans la première sphère de coordination (ii) la coordination en Cl plus élevée et (iii) la longueur de liaison U–Cl plus courte (2,65 Å). Dans ce cas, nous serions en présence de complexes UCl_n^{4-n} . Cette hypothèse suggère donc une réduction de l'U(VI) en U(IV) induite par la cellule en carbone vitreux. L'effet réducteur de la cellule en carbone vitreux utilisée sur la ligne FAME, dans les fluides chlorurés acides à haute température est discuté par Pokrovski et al. (2006) et Bazarkina et al. (2014). Si le graphite est à l'équilibre ou réagit avec le fluide, l'état redox du fluide peut atteindre des valeurs proches des tampons Ni-NiO et QFM (Quartz, Fayalite, Magnetite), ce qui peut potentiellement induire un milieu réducteur favorable à la réduction de l'U(VI) en U(IV). D'autre part, l'absence de précipitation d'uraninite indiquerait donc une

solubilité importante de cette phase permise par la formation de complexes chlorurés en milieu fortement chloruré et acide à 300 et 350°C.

Il est à noter également que l'étude de la spéciation de l'U(VI) dans les fluides chlorurés acides aussi bien par XAS que spectroscopie Raman a été réalisée en présence de LiCl. Bien que cet électrolyte soit peu représentatif des conditions naturels, il permet d'obtenir des chlorinités élevées (> 10 M) à température ambiante. De plus, des spectres Raman obtenus à 300 °C en présence de 1 M NaCl ou 1 M LiCl sont identiques (Figure 25), ne suggérant pas de changement de spéciation suivant la nature de l'électrolyte.

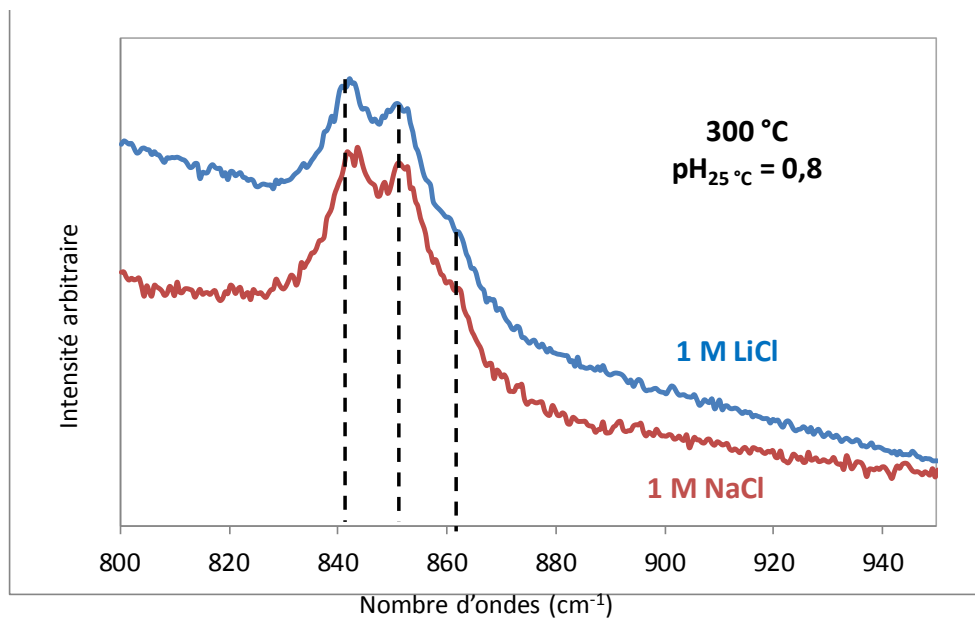


Figure 25. Spectres Raman d'une solution de chlorure d'uranyle obtenus à 300 °C et pH_{25 °C} à 0,8 en présence de 1 M LiCl (spectre bleu) et 1 M NaCl (spectre rouge).

C. Conclusions générales

L'étude de la spéciation de l'U(VI) dans les saumures acides à haute température a permis de mettre en évidence le fort pouvoir complexant des chlorures. Les complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ ($n = 0 - 5$) ont été mis en évidence par spectroscopie Raman et des constantes de complexations sont proposées à haute température. L'étude par spectroscopie Raman montre que ces complexes coexistent entre eux sur une large gamme de température et chlorinité. La complexation de l'uranyle par les chlorures augmente avec la température et la chlorinité. Etant donné la coexistence qui existe entre les différents complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ ($n = 0 - 5$), les distinguer par spectroscopie EXAFS, qui moyenne les différents complexes, reste compliqué. De plus la spectroscopie EXAFS ne détecte pas les complexes dont les concentrations sont inférieures à 10 % de la concentration d'U totale. Cependant l'évolution de la complexation de l'uranyle par les chlorures avec l'augmentation de la température et de la chlorinité est en accord avec celle observée par spectroscopie Raman. Le domaine de prédominance de l'ion UO_2^{2+} à basse température ($T < 150^\circ\text{C}$) et faible chlorinité ($[\text{Cl}^-] < 1 \text{ M}$) est également très bien défini, avec une très bonne adéquation entre les résultats obtenus par spectroscopie Raman et EXAFS.

Une espèce dominante non identifiée a été révélée à haute chlorinité ($> 3 \text{ M}$) et haute température ($> 200^\circ\text{C}$) par spectroscopie Raman. La spectroscopie EXAFS ne montre pas n'a pas permis d'identifier un nouveau complexe. Ceci suggère donc la formation de complexes d'uranyle hydroxylés de type $\text{UO}_2(\text{O},\text{OH})_m\text{Cl}_n^{2-(m+n)}$, difficilement distinguables des complexes d'uranyle $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_m\text{Cl}_n^{2-n}$ observés. La spéciation de l'U(VI) dans les conditions de formation des gisements sous discordance est proposée sur la Figure 26, montrant la prédominance du complexe d'uranyle hydroxylé chloruré à partir de 150°C .

Afin de vérifier l'hypothèse de complexes chlorurés hydroxylés, des études de spéciation de l'uranyle en fonction du pH à haute température doivent être réalisées d'abord sans chlorures puis en présence de chlorures afin de discerner les complexes d'uranyle hydroxylés des complexes d'uranyle chlorurés hydroxylés. Une telle étude par spectroscopie Raman semble toutefois limitée à cause (i) des fréquences de vibration à température ambiante extrêmement rapprochées des complexes chlorurés et des complexes hydroxylés (Nguyen-Trung et al., 2000) et (ii) de réactions photochimiques des solutions d'uranyle à pH égale à 3 à haute température sous l'effet du laser. Cette réaction chimique provoque la précipitation de l'U sans doute sous forme d'uranates (Figure 27). D'autres outils spectroscopiques, en complément des spectroscopies Raman et d'absorption de rayons X, seront donc nécessaires afin de préciser l'identité de ce complexe notamment la spectroscopie UV-visible qui a déjà permis de mettre en évidence les complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ jusqu'à $n = 4$ à température ambiante (Hennig et al., 2008). La spéciation de l'U(VI) dans ces fluides par spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps pourrait également être investiguée.

Les spectres XAS de la solution à 12 M LiCl à 300/350 °C ont mis en évidence une réaction sans doute de réduction induite par réaction du contenant avec la solution d'uranyle. Les spectres EXAFS révèlent la présence de complexes UCl_n^{x-n} (avec x la valence de l'uranium). Si la valence de l'uranium s'avère être 4+, ceci met en perspective le transport de l'U sous forme 4+ mobile dans des fluides à haute chlorinité et haute température dans la croûte terrestre dans des environnements non oxydants et compatibles avec l'équilibre fluide/graphite.

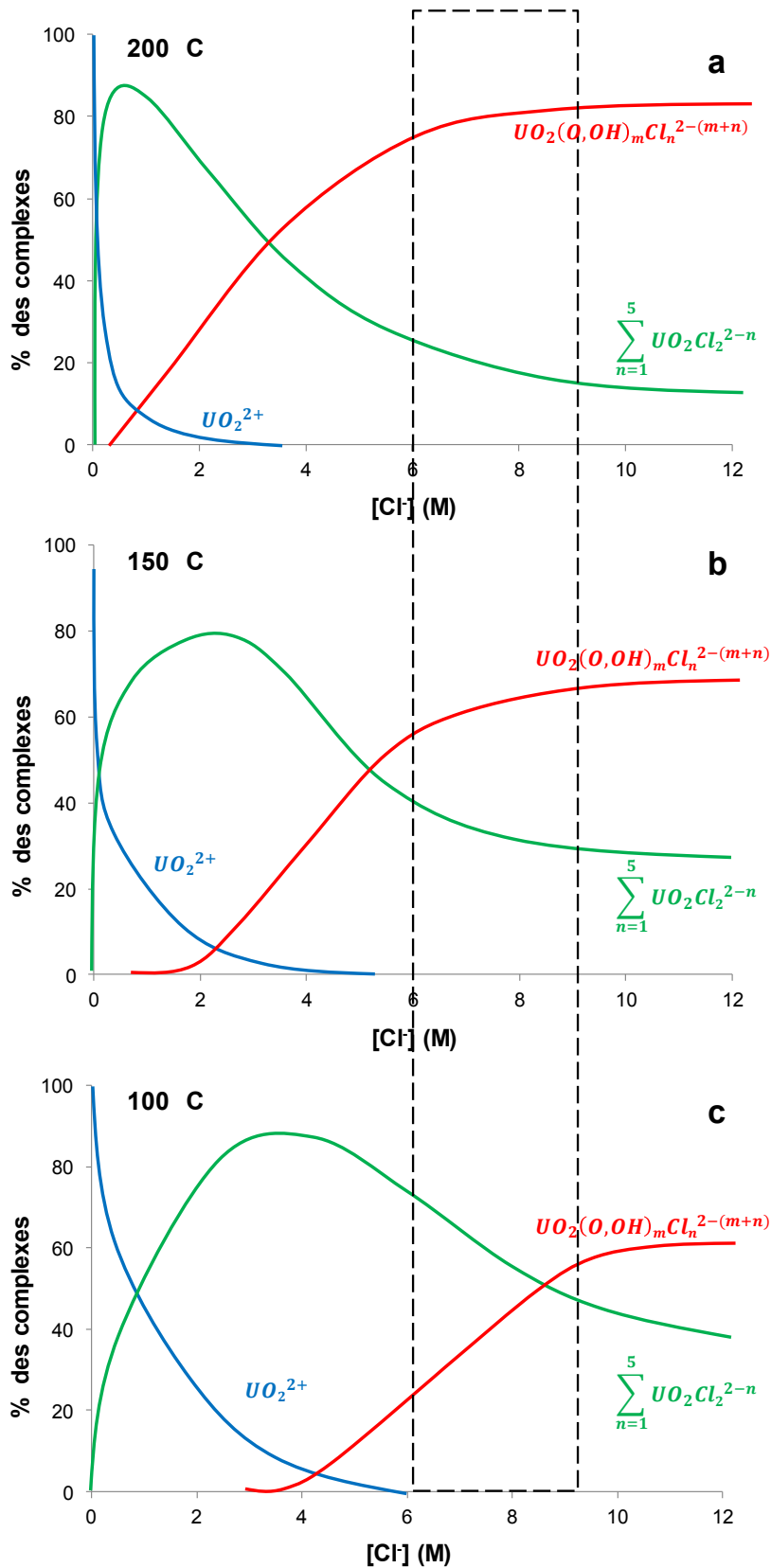


Figure 26. Spéciation de l'U(VI) en fonction de la chlorinité (pH = 1 à 25 °C) (a) à 100 °C, (b) à 150 °C et (c) à 200 °C. La zone encadrée correspond à la spéciation de l'U(VI) dans les saumures associées aux gisements sous discordance.

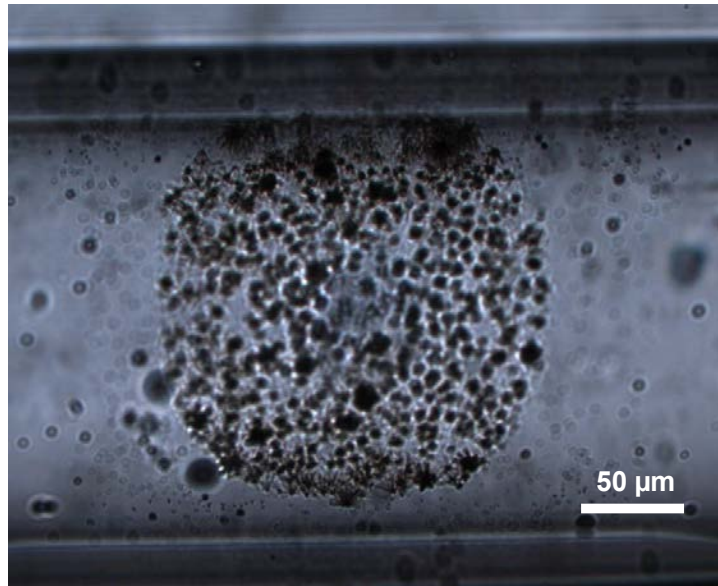


Figure 27. Photographie sous microscope optique d'une solution d'uranyle chlorurée chauffée à 150 °C à pH égale à 3 (à température ambiante) après mesure Raman. Des précipités noirs sont observés prenant la forme du spot du laser.

Dans les fluides chlorurés acides en conditions hydrothermales, l'U(VI) est facilement complexé par les chlorures et donc efficacement transporté sous forme de complexes chlorurés. La Figure 28 montre le fort contrôle de la spéciation de l'U(VI) sur la solubilité de l'uraninite en fonction de la chlorinité à 150 °C pour une fugacité proche du buffer pyrite-pyrrhotite-magnétite. Ceci explique en partie les fortes concentrations en uranium mesurées dans les inclusions fluides associées aux minéralisations dans les gisements sous discordance. Le dépôt des minéralisations sous forme d'UO₂ nécessite la précipitation de l'U(IV). Cette étape passe donc par la déstabilisation des complexes d'uranyle chlorurés par réduction de l'U(VI) en U(IV). Le chapitre qui suit est dédiée à l'étude expérimentale de la cinétique de réduction l'U(VI) en uraninite UO₂ par quatre différents donneurs d'électrons potentiels en conditions hydrothermales.

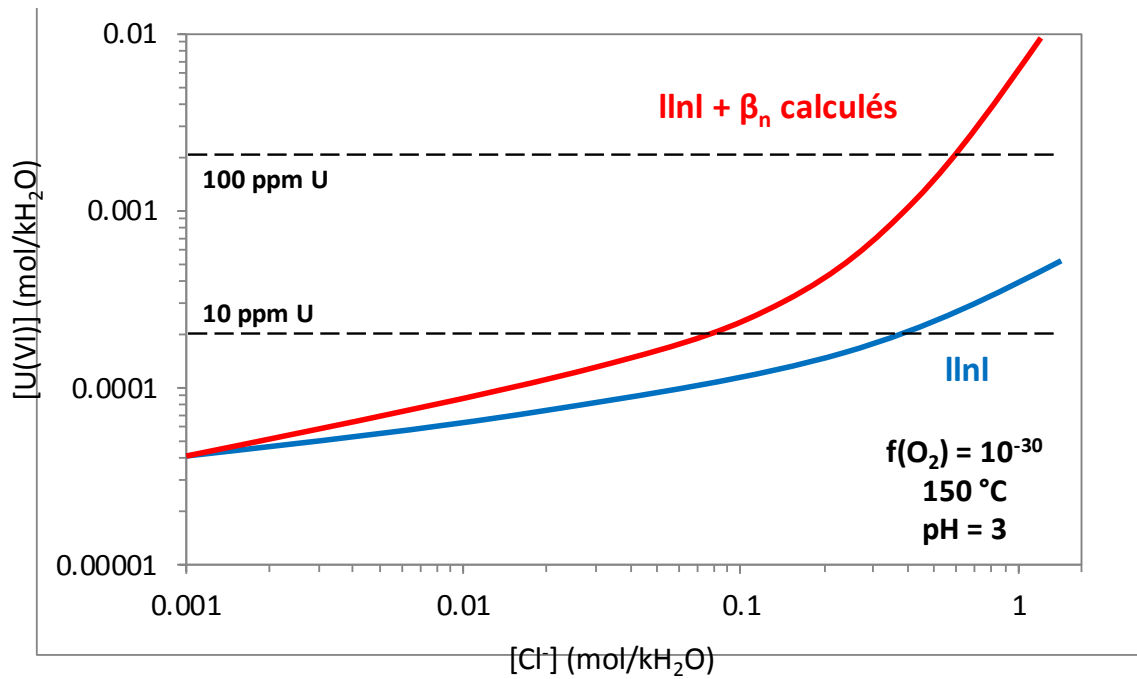


Figure 28. Modélisation de la solubilité de UO_2 en fonction de la chlorinité à partir de la base de donnée LLNL de Johnson et al. (2000) (courbe bleu) et à partir cette même base données mise à jour par l'ajout des constantes de complexation calculées à 150 °C à partir de la Table 4 (courbe rouge), à 150 °C, pH égal à 3 et à une fugacité en O_2 de 10^{-30} .

CHAPITRE 3 : REDUCTION DE L'U(VI) DANS LES FLUIDES CHLORURES ACIDES EN CONDITION HYDROTHERMALE

Reduction kinetics of aqueous U(VI) in acidic chloride brine to uraninite by methane, hydrogen or C-graphite under hydrothermal condition: implications for unconformity-related uranium ore deposits genesis

Maxime Dargent, Laurent Truche, Jean Dubessy, Gilles Bessaque, Hervé Marmier

Etude soumise à *Geochimica et Cosmochimica Acta*

Abstract

The formation of hydrothermal uranium ore deposits involves the reduction of dissolved U(VI) to uraninite. However, the nature of the reducing agent and the kinetics of such a process are currently unknown. We address this question through dedicated parametric experiments performed under conditions relevant for unconformity-related uranium (URU) deposits genesis. We tested the capability and efficiency of the following potential reductants supposed to be involved in the reaction based on ore deposits studies: H₂, CH₄, C-graphite and dissolved Fe(II). Our results demonstrate the great efficiency of H₂, CH₄ and C-graphite to reduce U(VI)_(aq) into uraninite, unlike dissolved Fe(II). Times needed for H₂ (1.4 bar), CH₄ (2.4 bar) and C-graphite (mass ratio $\frac{W}{R_C} = 10$) to reduce 1 mM of U(VI)_(aq) in an acidic brine (1 M LiCl, pH \approx 1 fixed by HCl) to uraninite at 200 °C are 12 hours, 3 days and 4 months respectively. The effects of temperature (100 - 200 °C), H₂ partial pressure (0.14, 1.4, and 5.4 bar), salinity (0.1, 1 and 3 M LiCl) and pH (0.8 and 3.3) on the reduction rate were also investigated. Results show that increasing temperature and H₂ partial pressure increase the reaction rate, whereas increasing salinity or pH have the reverse effect. The reduction of uranyl to uraninite follows an apparent zero order rate law, whatever the considered electron donor. From the measured rate constants, the following activation energy depending on the nature of the electron donor, have been derived: $E_{a_{C\text{-graphite}}} = 155 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{a_{CH_4}} = 143 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and $E_{a_{H_2}} = 110 \pm 23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at $T < 150 \text{ }^\circ\text{C}$ and $32 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at $T > 150 \text{ }^\circ\text{C}$. An empirical relationship between the reaction rate, the hydrogen partial pressure, and the temperature is also proposed. This allows an estimation of the time of formation of a giant U ore deposit such as McArthur River (Canada). The duration of the mineralizing event is controlled both by the U concentration in the ore-forming fluids and by the dynamic of gaseous reductants input, and not by the kinetic of U(VI) reduction itself. Focused flow of mobile electron donors (H₂, CH₄) along quasi vertical fractured zones into U(VI)-bearing oxidized fluids may explain the large volume and high concentrations of uranium in the URU deposits. Finally, a review of the potential geological processes for H₂ and CH₄ generation in conditions relevant of URU deposits is discussed.

1. Introduction

Uranium is a geochemically redox sensitive element and its accumulation under hydrothermal conditions is a precious indicator of the redox state of fluids and their host rocks (Dubessy et al., 1988; Cuney, 2009). Hydrothermal uranium deposits are the main resources of uranium in the world and account for more than 75% of world uranium production (IAEA, 2009). All involve: (1) the circulation of hydrothermal fluids of varying temperature and salinity through sedimentary and igneous rocks; (2) uranium transport under U(VI) form as uranyl (UO_2^{2+}) complexes and (3) uranium deposition under U(IV) form as pitchblende or uraninite (UO_2) meaning that fluctuations of redox conditions are critical for uranium transport and deposition (Dubessy et al., 1988; Cuney, 2009).

The three major types of hydrothermal uranium deposits in terms of uranium tonnage are: (1) Roll front deposits (Finch and Davis, 1985; Cai et al., 2007); (2) Iron Oxide Copper-Gold (IOCG) deposits (Hitzman and Valenta, 2005; Williams et al., 2005; Skirrow and Australia, 2009); (3) unconformity-related uranium (URU) deposits (Hoeve and Sibbald, 1978; Jefferson et al., 2007; Kyser and Cuney, 2008). URU deposits combine spectacularly high grade and large tonnage (up to 200 kt of U at 20% U on average at McArthur River, Canada) and have been extensively studied for genetic aspects. However, the nature of the reducing agent and the reaction kinetics for reduction of U(VI) (the soluble form in aqueous fluids) to U(IV) and UO_2 deposition has remained one of the least understood aspects in their genesis (Jefferson et al., 2007; Kyser and Cuney, 2008). This question is specifically addressed in this paper through dedicated experiments.

The present work aims first to test the capability and efficiency of some species mentioned above as geological reducing agents in conditions of genesis of URU deposits. The electrons donors investigated in this experimental study are H₂, CH₄, C-graphite and aqueous Fe(II). The effects of different parameters (temperature, concentration of reductant, chlorinity and pH) on the reduction rate and mechanism are also evaluated, and a rate law involving these parameters is proposed. Finally, the derived kinetic parameters are applied to evaluate the time scale of U deposition and the quantity of uraninite precipitated under the conditions of URU deposits genesis

2. Geological and geochemical constraints for URU deposits genesis

2.1. Conditions for U transport in URU deposits

URU deposits are unique to a restricted number of Proterozoic basins including the Athabasca and Thelon basins of Canada and the Kombolgie Basin of Northern Australia (Jefferson et al., 2007; Kyser and Cuney, 2008). Uranium mineralization as UO₂, is present at the unconformity between an Archean to Paleoproterozoic crystalline basement and a Paleo- to Mesoproterozoic sandstone cover and frequently associated with basement-rooted graphite-rich faults. Uranium mineralization is surrounded by an illite + sudoite (di-tri-octahedral Mg-chlorite) ± dravite (Mg-tourmaline) alteration halo. These deposits are thought to have formed from large-scale circulation of basinal brines at temperatures of 120-200 °C that percolated between sedimentary basins and underlying crystalline basement rocks (Hoeve and Sibbald, 1978; Derome et al., 2005; Boiron et al., 2010). Analysis of fluid inclusions genetically linked with the uranium mineralization by microthermometry, LA-ICP-MS, synchrotron-SRF and XANES has shown that the brines have salinities of 25-35 wt% salts, variable Na/Ca ratios with NaCl-rich (Na>Ca>Mg>K) and CaCl₂-rich (Ca>Mg>Na>K) end-

members (Pagel et al., 1980; Kotzer and Kyser, 1995; Derome et al., 2005), with U(VI) content up to 600 ppm (Richard et al., 2012; A. Richard et al., 2013). Solubility measurements of U(VI) (uranium trioxide : $\text{UO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$) in synthetic NaCl brines as a function of pH at 155 °C and vapor saturation pressure have shown that such Cl-rich brines can only transport U(VI) at such high concentrations under acidic conditions: $\text{pH} \leq 4$ (Rozsypal, 2009; Richard et al., 2012). Experimental study by Raman spectroscopy of U(VI)-bearing Cl-rich brines have shown that the speciation of U(VI) is dominated by uranyl chloride complexes with high Cl number in the equatorial plane ($\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ $n = 4$ to 5) under temperature conditions relevant to URU deposits (Dargent et al., 2013).

2.2. Possible conditions for U deposition in URU deposits

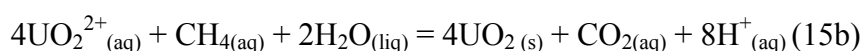
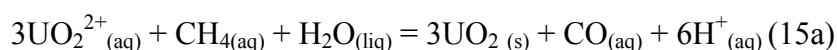
Deposition of UO_2 requires the reduction of the uranyl complexes and it exists a long-standing debate concerning the nature of the potential electrons donors as reviewed by Yeo and Potter (2010) and summarized and updated below.

Alteration of graphitic metasediments by basinal brines is widespread in the vicinity of URU deposits. This alteration results in partial to complete dissolution with corrosion pits (Wang et al., 1989) and remobilization of graphite along faults (Kyser et al., 1989). Graphite has been invoked as a direct reducing agent based on the observation of UO_2 occurrence at the place where graphite was consumed (*e.g.* Alexandre et al., 2005). The redox reaction between uranyl and C-graphite can be written as:

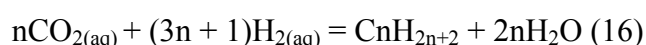


However, uraninite frequently occurs also away from graphitic zones (Aghbelagh and Yang, 2014), demonstrating that provided graphite was a direct reducing agent in URU deposits, it was not the only one.

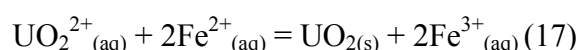
Hoeve and Sibbald (1978) proposed that CH₄ was the dominant product of hydrothermal alteration of graphite. Bray et al. (1988) proposed that interaction of basinal brines with sulphide-bearing graphitic metasediments could have produced CO₂±CH₄±H₂S±H₂ gases. These authors suggested that the migration of gases produced by brine-graphite interaction (especially CH₄) was a viable process for the reduction of U(VI)_(aq) to U(IV)_(aq) and subsequent uranium deposition. Mixing of brines with CH₄-bearing low salinity fluids could be also responsible for uranium precipitation in Australian URU deposits (Derome et al., 2003b). The equations corresponding to U(VI) reduction by methane are:



However, Bray et al. (1988) suggested that CO₂ was the dominant product of graphite alteration based on gas chromatographic analysis of heated illitic and chloritic material. Based on δ¹³C measurements on unaltered and altered graphite, Kyser et al. (1989) also concluded that CO₂ was the dominant product of brine-graphite interaction, well beyond CH₄. By using δ¹³C measurements on dolomite and dolomite-hosted fluid inclusions, Richard et al. (2013) confirmed that CO₂ was derived from graphite. In any cases, traces of reducing gases such as CH₄, C₂H₆, or H₂ have been detected by using Raman spectroscopy in fluid inclusions from URU deposits (Wilde et al., 1989; Derome et al., 2003a; Derome et al., 2003b; Derome et al., 2005) and Fischer-Tropsch-type reactions may have contributed to the generation of abiogenetically-derived hydrocarbons such as CH₄ (Salvi and Williams-Jones, 1997; Sangély et al., 2007; Potter et al., 2013):



Iron in the redox state of +2 is an ubiquitous compound in the Earth crust, occurring dissolved in water and structurally bound in many minerals and sorbed to mineral surfaces. The reduction of mobile $U(VI)_{(aq)}$ to sparingly soluble UO_2 might be induced by $Fe(II)$ (Derome et al., 2005), a process which is possible in the aqueous phase (Privalov et al., 2003), and also enhanced in the presence of solid surfaces acting as catalysts (Liger et al., 1999; Jeon et al., 2005):



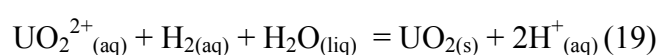
In fact, abiotic reduction of $U(VI)_{(aq)}$ into $U(IV)_{(aq)}$ by $Fe(II)$ does not occur readily in homogenous aqueous solution, though thermodynamically possible from circum-neutral to alkaline condition. Accordingly, it has been shown that $Fe(II)$ -bearing minerals like pyrite (FeS_2), magnetite (Fe_3O_4), or biotite ($K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(F,OH)_2$) can efficiently reduce $U(VI)_{(aq)}$ even at ambient temperature (Ilton et al., 2004; Scott et al., 2005). However, the heterogeneous reduction of $U(VI)_{(aq)}$ to $U(IV)_{(aq)}$ by ferrous iron through surface-mediated reactions fails to explain the massive precipitation of uraninite and the extremely focus character of the URU deposits. Furthermore, the role of dissolved $Fe(II)$ in acidic fluids under hydrothermal condition remains to be demonstrated.

Hydrogen sulfide, from alteration of sulfide minerals, is also a potential reducing agent of $U(VI)_{(aq)}$ (Spirakis, 1979; Cheney, 1985; Beyer et al., 2010). Hua et al. (2006) have investigated by batch experiments and speciation modeling the aqueous reduction of $U(VI)_{(aq)}$ by hydrogen sulfide at ambient temperature. The reaction stoichiometry could be best represented by:



The reaction was found to be greatly favored under alkaline condition indicating that the uranium-hydroxyl species were the one being reduced by sulfide and not the dominant U-carbonate species also present in the experiments. However, the spatial and timing relationships between sulfide-bearing minerals and mineralization remain unclear.

To provide a complete and exhaustive list of potential reducing agents at the origin of the formation of URU deposits, hydrogen must also be taken into account. Reaction between hydrogen and uranyl is written as:



Hydrogen, together with molecular oxygen, is known to form as a by-product of water radiolysis in the contact of mineralization (Kish and Cuney, 1982; Dubessy et al., 1988; Krylova et al., 2002; Lin et al. 2005a and 2005b). Nevertheless, the associated production of oxygen (strong oxidant), causing post-mineralization hematitization, probably prevents any efficient self-induced reducing process at this stage. As there is no evidence of hydrogen presence as a primary reagent, it has thus been overlooked by geologists up to now. However, significant potential hydrogen source have to be considered in the formation of URU deposits. Indeed, hydrogen generation can be induced by hydrothermal alteration of Fe(II)-bearing minerals (biotite, amphibole, pyroxene, siderite, chlorite or pyrite) present in the crystalline bedrock (Hawkes, 1972; Salvi and Williams-Jones, 1997; Sherwood Lollar et al., 2002; Sherwood Lollar et al., 2008), in a similar way to serpentinization occurring in ultramafic rocks (Charlou et al., 2002; McCollom and Bach, 2009). Hydrogen can result from reactions of ferrous minerals (chlorite or pyrite) with H₂S (Wächtershäuser, 1990, 1993; Drobner et al., 1990; Graham and Ohmoto, 1994; Rickard, 1997). Metamorphism of graphitic rocks, such as graphitic metapelite, can also produce hydrogen from reaction involving graphite and methane (French, 1966; Levinson, 1977; Dubessy, 1984; Connolly and Cesare, 1993).

It has also been proposed that hydrogen and hydrocarbons generated by methane decomposition in the upper mantle could be transported through deep faults to shallower regions in the Earth's Crust (Kolesnikov et al., 2009; Etiope and Sherwood Lollar, 2013). Smith et al. (2005) have reviewed some of these natural processes that lead to hydrogen production, and the geological and tectonic environments in which they operate.

The nature of the reducing agent is often discussed for a given URU deposit. Currently, experimental studies testing the capability of the reducing agents mentioned above, in conditions of URU deposits genesis, are very limited. Moreover, the kinetics of the associated reducing processes are poorly known. Concerning organic matter, Nakashima et al. (1999) have demonstrated the possible $U(VI)_{(aq)}$ reduction into uraninite at around 200 °C under acidic conditions using three types of lignites having different maturities as reducing agents. These authors have measured an activation energy of $115 \pm 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for aqueous uranyl reduction. In the framework of spent nuclear fuel repository, Ekeröth et al. (2004) have experimentally reduced $U(VI)_{(aq)}$ under high hydrogen pressure (40 bar) in carbonated solutions at T ranging from 74 °C to 100 °C. A corresponding activation energy of $130 \pm 24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ has been measured. Using reactive mass transport modeling, Aghbelagh and Yang (2014) have recently evaluated by two different reaction mechanisms involving either methane as reducing agent or a decrease of oxygen fugacity for the precipitation of uraninite in a typical URU deposit. They concluded that the two previously mentioned mechanisms might precipitate uraninite, but they pointed out that only methane is able to explain the massive precipitation of uraninite around the faulted graphite zone.

However, these simulations rely on a limited set of thermodynamic (especially for uranyl-chloride complexes) and kinetic data selected from EQ3/6 database (Wolery, 1992) and from the pioneering study of Raffensperger and Garven (1995). These latter kinetic data do not rely on measured experimental values. In addition, the mechanism for $f(O_2)$ decrease is

not described. Therefore, laboratory experiments are needed to constrain these reactive transport models, and to provide the required thermodynamic and kinetic data sets.

3. Experimental methods

3.1. Uranyl chloride solutions

Experimental uranyl solutions were obtained from uranyl acetate powder (99.95% pure from Prolabo). This phase was heated during three days at 500 °C in order to obtain UO₃ powder. UO₃ was subsequently dissolved in HCl (10 M) at 150 °C. The solution was evaporated to obtain solid UO₂Cl₂.nH₂O and then dissolved in H₂O at room temperature. The U(VI) concentration in experimental stock solution was around 10⁻³ M. The chloride concentrations were adjusted by addition of LiCl (0.1, 1, and 3 M). Concerning experiment in presence of Fe(II), FeCl₂.4H₂O (from VWR 99.9% pur; molar mass: 198.81 g·mol⁻¹) was used to provide known amount of Fe²⁺ in solution. Solutions were acidified by HCl at 0.1 M (pH ≤ 1). For only one solution, the pH has been adjusted by adding known amount of NaOH 1 M in order to obtain a solution at pH equals to 3.3 at room temperature.

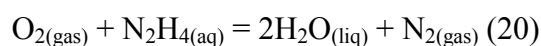
3.2. Reactor design and experimental procedure

The experiments performed in the presence of gaseous reductants (H₂/CH₄) or with Fe(II) bearing aqueous solution, were carried out in Parr® stirred autoclave made of pure titanium grade 4 having an internal volume of 450 ml, loaded with 250 mL of aqueous solution for each experiment (Figure 29a). The nominal maximum temperature and pressure of the reactor is 10 MPa and/or 300 °C. The reactor was equipped with several connections that enable periodic on-line sampling of experimental fluid to monitor reaction progress and to adjust the working pressure at a constant value during each run.

The vessel and all internal tubings were fitted with Teflon® liners, so that the solution was not in contact with any metallic parts, avoiding corrosion of titanium or potential catalytic effect of the TiO₂ coating of the vessel. The Autoclave was loaded and sealed in a glove box ([O₂] < 5 ppm). In addition, an argon flow was bubbled in the filled autoclave during 20 min to deoxygenate the solution. Finally, 3 cycles of Ar injection (50 bar) /emptying were performed to remove the last traces of oxygen prior heating. Both H₂ and CH₄ were loaded through a gaseous mixture containing Ar-10% H₂ or Ar-10% CH₄.

C-graphite experiments were performed in individual stainless steel autoclaves (Parr® bombs) fitted with Teflon® bowls (15 ml) (Figure 29b). Graphite powder (particles of 5 to 10 µm in size) and 10 mL of uranyl chloride stock solution were used for each experiment (mass ratio Water/Rock is equal to 10). After each experiment, solutions were centrifuged and filtrated (0.2 µm) to remove graphite particles. A summary of experimental conditions for each run is given in Table 9.

Teflon® materials is known for its micro porosity which contains atmospheric O₂. To perform experiments in total anoxic conditions, all Teflon® bowls and liners were pretreated before the series of experiments with a hydrazine solution (N₂H₄ - 20 ppm) at 200 °C during 24 hours. Dissolved and occluded O₂ was removed according to the following reaction:



The reactor and the Teflon® parts were carefully clean in the glove box using 1 M HCl and rinsed with milliQ-water prior to use.

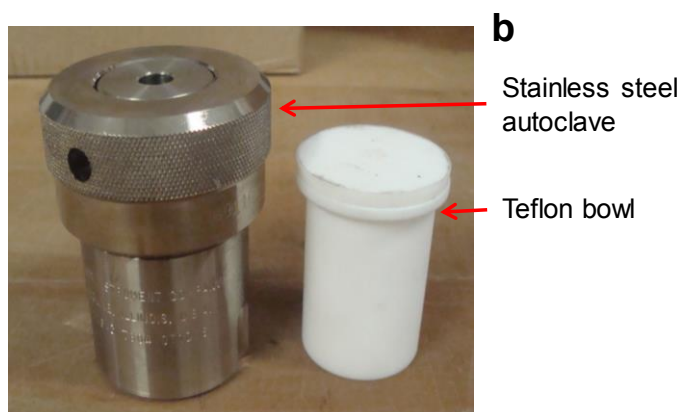
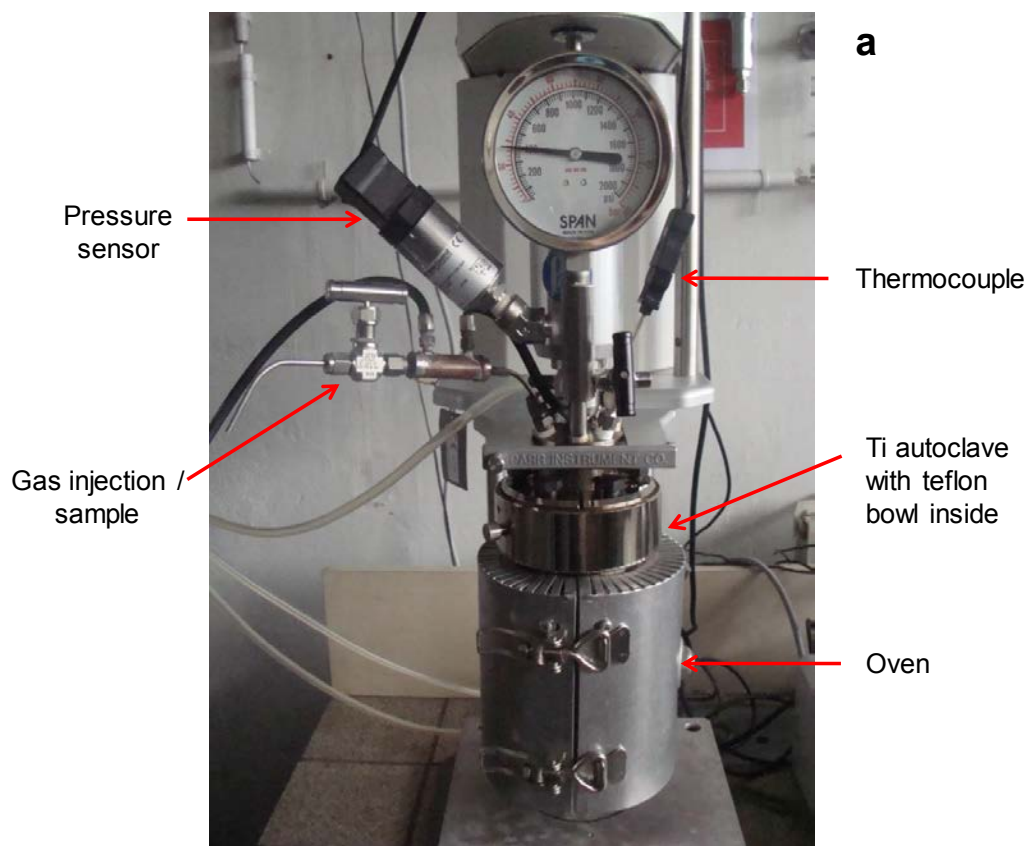


Figure 29. Picture of reactor for experiments performed in presence of (a) gaseous reductants and dissolved Fe(II), and (b) C-graphite powder.

Table 9. Summary of experimental conditions for each run. All of the experiments were conducted with 1 mM UO_2Cl_2 solution. The pH was fixed initially by adding known amount of HCl or NaOH.

<i>Experiments with hydrogen</i>						
Run	T (°C)	P(H_2) (bar)	[LiCl] ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH at 25 °C	$k^a \times 10^3$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}_w^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$)	t_{ind}^b (day)
#01	200	0	1	0.8	0	-
#02		1.4	1	0.8	2.58	-
#03	170	1.4	1	0.8	1.38	0.06
#04		0.14	1	0.8	0.15	0.01
#05	150	1.4	1	0.8	0.9	0.37
#06		1.4	0.1	1.1	0.93	0.21
#07		5.4	1	0.8	3.28	0.08
#08		0.14	1	0.8	0.09	0.33
#09		1.4	3	0.54	0.056	0.7
#10		1.4	1	3.3	0.11	0.22
#11	140	1.4	1	0.8	0.46	0.88
#12	130	1.4	1	0.8	0.13	2.69
#13		1.4	0.1	1.1	0.16	0.04
#14	100	1.4	1	0.8	0	-
#15		1.4	0.1	1.1	0.014	2.46
<i>Experiments with methane</i>						
Run	T (°C)	P(CH_4) (bar)	[LiCl] ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH at 25 °C	$k^a \times 10^3$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}_w^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$)	t_{ind}^b (day)
#16	200	2.4	1	0.8	1.034	0.97
#17	170				0.076	3.75
#18	150				0.015	6.1
<i>Experiments with C-graphite</i>						
Run	T (°C)	mass _{C-graphite} (W/R _{C-graphite})	[LiCl] ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH at 25 °C	$k^a \times 10^3$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}_w^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$)	t_{ind}^b (day)
#19	250	10	1	0.8	0.35	-
#20	220				0.037	-
#21	200				0.0081	-
<i>Experiment with Fe(II)</i>						
Run	T (°C)	[FeCl ₂] ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	[LiCl] ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH at 25 °C	$k^a \times 10^3$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}_w^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$)	t_{ind}^b (day)
#22	150	0.1	1	0.8	-	-

^a rate constant, ^b lag time or induction period

3.3. Sampling and analytical techniques

During each Ti-autoclave experiment, solution samples were regularly taken for dissolved uranium concentration analyses. Each time, 2 separate aliquots were sampled for a total volume of 5 mL. The first aliquot was the purge of the sampling line. The second aliquot was immediately diluted in HNO₃ (2 wt%) before being analyzed for U concentration by ICP-OES with a precision of 5% at the 95% confidence level. The pH values were measured at 25 °C in the remaining undiluted solution.

The total amount of sampled solution (*i.e.*, 11-12 samples of 5 mL volume each) did not exceed 25% of the initial volume of solution. Necessary corrections were made to calculate total amounts of uranium by taking into account the volume of solution sampled and the remaining volume of solution in the reactor at each step. At the end of experiments, the autoclaves were quenched in cold water and opened. Solids were immediately transferred into a glove box, rinsed with Milli-Q water, dried and stored in a glove box before conducting structural and mineralogical analyses by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Concerning experiments performed in Parr-bombs with C-graphite, each dissolved uranium concentration measurement corresponds to an individual batch experiment

4. Results

4.1. Validation of the experimental procedure

To test the reactivity of Teflon® with uranyl solutions, a blank experiment was performed at 200 °C in the titanium autoclave under argon atmosphere. The evolution of $[U]/[U]_0$ ratio versus elapsed time is displayed in Figure 30 with $[U]_0$ the initial concentration of U and $[U]$ the concentration of U(VI) at each sampling step. For comparison, a similar experiment was also performed at 200 °C in the presence of 14 bar Ar-10% H₂ gas mixture

(i.e. 1.4 bar H₂). The results of the blank experiment show that $[U]/[U]_0$ ratio remains constant as a function of time demonstrating that Teflon® and the bulk autoclave is inert in the experimental conditions of this study.

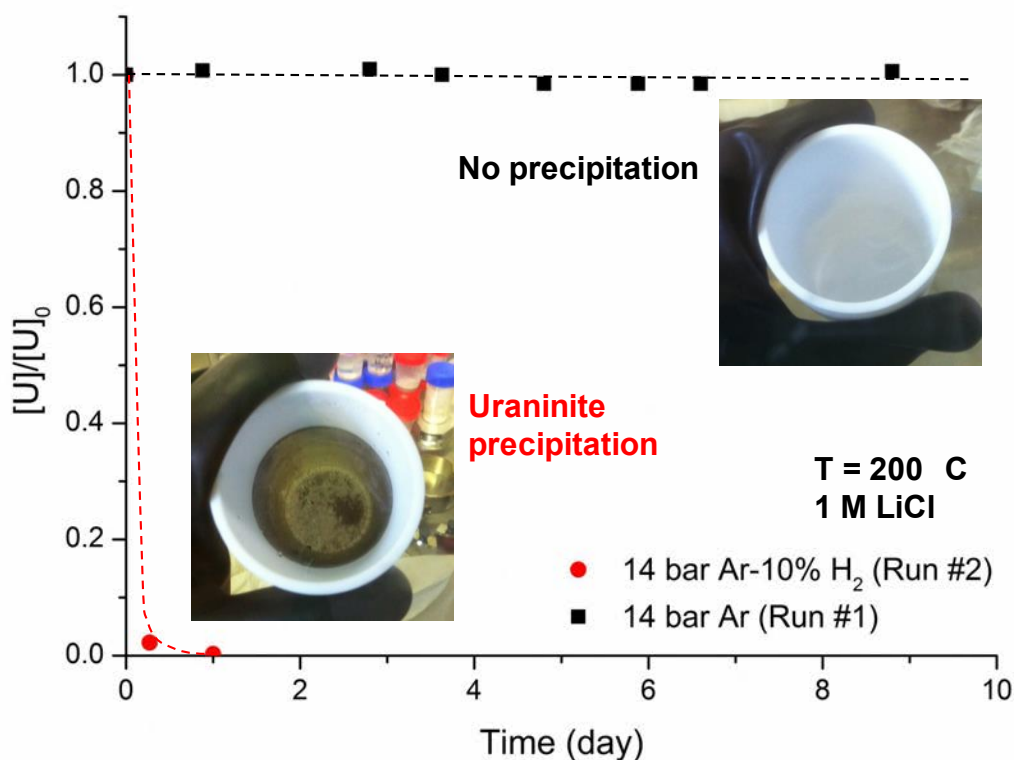


Figure 30. Comparison of U concentration evolution as a function of time for experiment performed with 14 bar Ar (blank) and with 14 bar Ar-10% H₂. T = 200 °C, [LiCl] = 1 M, and pH = 1 fixed by HCl. Pictures show the precipitation of a fine black powder (uraninite) inside the Teflon bowl fitted to the Ti-autoclave for experiment conducted with H₂.

In the presence of H₂, U concentration in solution decreases drastically in less than 12 hours. At the end of experiment, a fine black powder was observed in the Teflon® bowl. This powder was analyzed by SEM and TEM. Images show square bipyramid crystals of 1-10 μm size (Figure 31a, b). Electron diffraction pattern and EDS analysis of particles (Figure 31c, d) demonstrate that the solids precipitated during experiments were pure uraninite attesting the reduction of dissolved U to UO₂ by hydrogen. These results validate the experimental procedure used in the present study, and demonstrate that H₂ is an efficient

electron donor for $\text{U(VI)}_{(\text{aq})}$ reduction. In the following sections, we present a complete kinetic parametric investigation using H_2 as the electrons donor.

The influence of temperature, reductant concentration, chlorinity and pH on the reduction rate was evaluated using H_2 , and subsequently compared punctually with experiments involving methane, or C-graphite as the reducing agents.

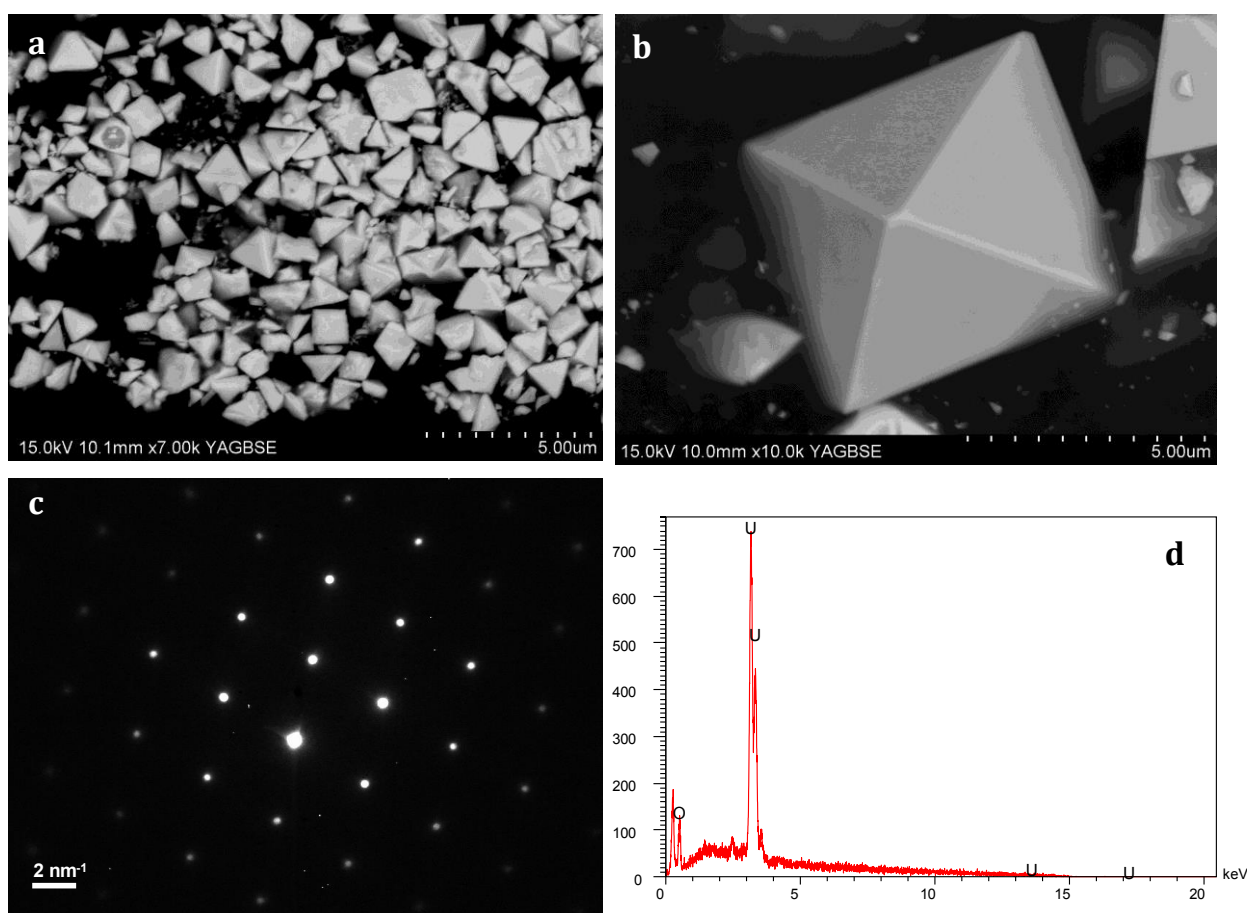


Figure 31. (a, b) SEM images in backscattered electron mode of uraninite particles precipitated at the end of the experiment Run #2 ($P(\text{H}_2) = 1.4$ bar, $T = 200$ °C, $[\text{LiCl}] = 1$ M, and $\text{pH} = 1$, at room temperature, fixed by HCl). (c) Electron diffraction pattern of (hkl) planes of the particles by TEM (d) EDS analysis demonstrate the atomic composition of the particles: 33.33 at %U, 66.67 at %O.

4.2. Experiments with hydrogen as reducing agent

4.2.a. Effect of temperature

To study the influence of temperature on U(VI) reduction rate, experiments have been performed in the presence of H₂ from 100 °C up to 200 °C at 1 M LiCl and 14 bar Ar-10% H₂ gas mixture. At temperatures ranging from 130 °C to 200 °C, the $[U]/[U]_0$ ratio rapidly decreased as a function of time (Figure 32). 80% of the total U amount in solution was reduced and precipitated in less than 6 hours at 200 °C, whereas more than 10 days were required at 130 °C to reach the same reaction yield. At 100 °C, no U(VI)_(aq) reduction have been evidenced even after 22 days. Therefore, increasing temperature enhances the rate of U(VI)_(aq) reduction with time. Another important observation is the presence of an initial U concentration plateau prior to the reduction, for experiments conducted at temperatures below 150 °C. The duration of this initial activation period also depends on temperature. It is of about 24 hours at 150 °C and of 54 hours at 130 °C. At 170 °C and 200 °C, no initial activation period was observed, and after 48 hours elapsed time the remaining U concentration in solution was below the ICP-OES detection limits (*i.e.* 5 ppb).

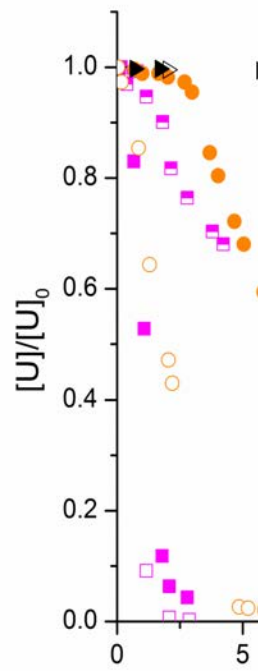
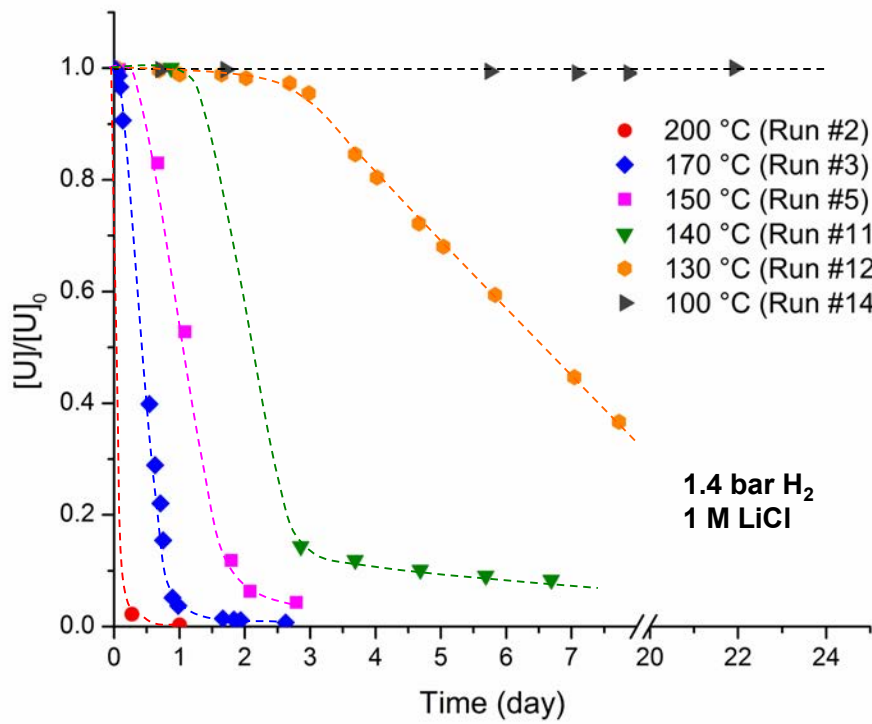


Figure 32. Effect of temperature on U concentration decrease as a function of time.

4.2.b. Effect of chlorinity

The influence of chloride concentration on reduction rate of U(VI) has been investigated for three different chlorinities: 0.1 M, 1 M and 3 M LiCl (Figure 33). At 150 °C and at 0.1 M LiCl, 95% of U concentration in solution was reduced in less than 24 hours, whereas at 3 M LiCl, only 70% of U(VI)_(aq) was reduced after 8 days at the same temperature. The same trend, *i.e.* a decrease of U(VI)_(aq) reduction rate into uraninite with increasing chlorinity, was also observed at 100 °C and 130 °C. Interestingly, the reduction of U(VI)_(aq) occurred at 100 °C/0.1 M LiCl after an initial activation period of 6 days, whereas no reduction was observed at 100 °C/1 M LiCl even after 22 days of reaction. Nevertheless, the reduction rate of U(VI)_(aq) at 100 °C/0.1 M LiCl remained very slow (20 % U(VI)_(aq) reduced in 1 month) compared to the reduction rate at 150 °C or 130 °C for the same chlorinity. It is interesting to note that the duration of the activation period also increase with chlorinity, at 150 °C. Therefore, increasing chloride concentration increases the duration of the activation period and decreases the reduction rate.

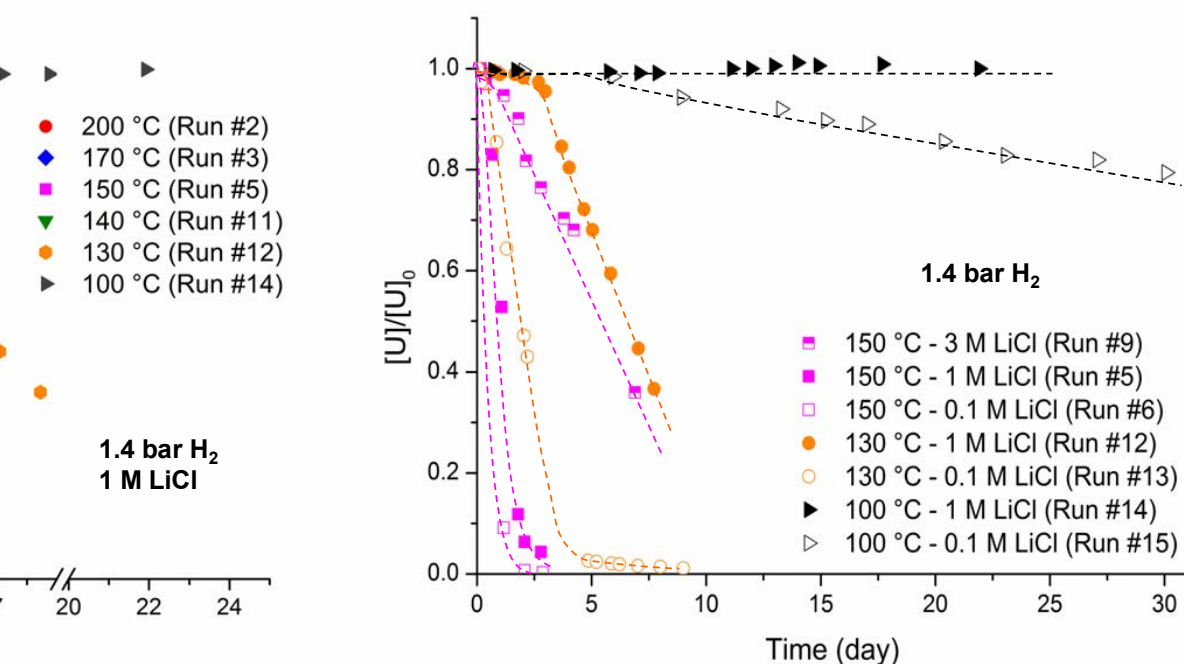


Figure 33. Effect of chlorinity on U concentration decrease as a function of time.

4.2.c. Effect of pH

Figure 34 shows the effect of pH on uranyl reduction rate. At a pH value of 0.8 at room temperature, the reduction of uranyl into uraninite occurred and was completed after 2 days elapsed time at 150 °C, whereas 5 days were required for a total reduction of the same amount of $U(VI)_{(aq)}$ at pH 3.3. Therefore, low pH values increase the reaction rate. Note that no experiment has been performed at pH value higher than 3.3, because the solubility of uranate compounds decreases by 4 orders of magnitude between pH values of 3 and 4.5 in chloride brines at 150 °C (Rozsypal, 2009; Richard et al. 2012).

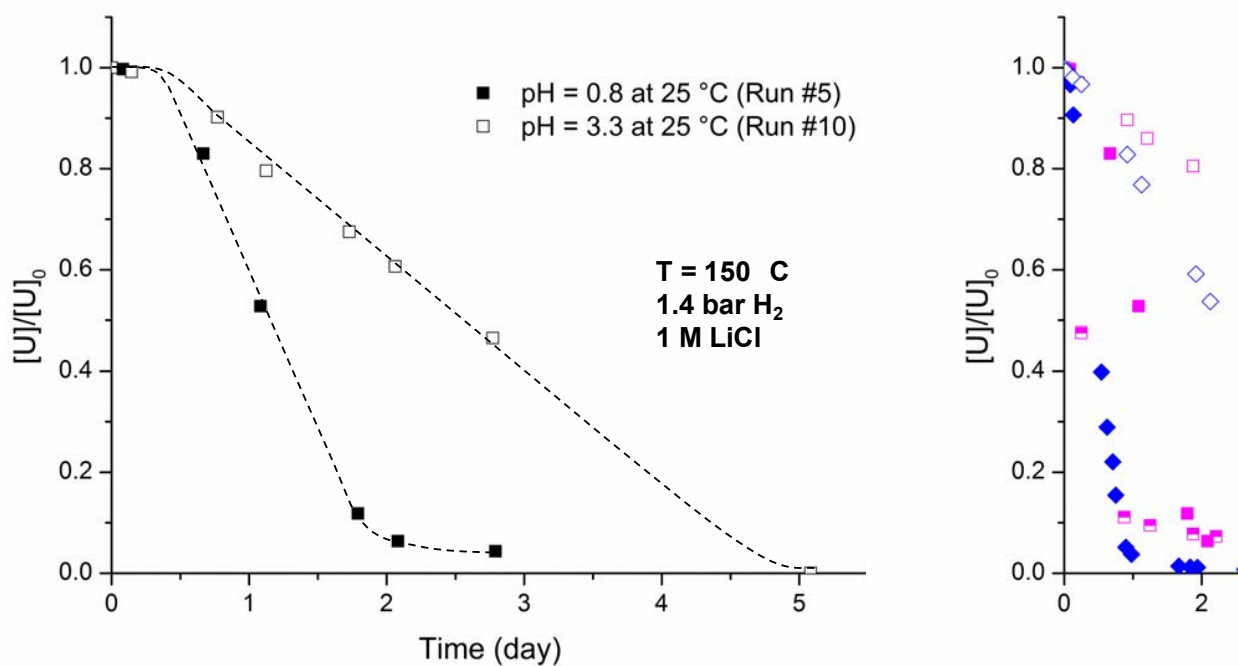


Figure 34. Effect of pH on U concentration decrease as a function of time.

4.2.d. Effect of PH_2

The effect of H_2 partial pressure was examined using 3 different pressures (0.14, 1.4 and, 5.4 bar) at 150 °C and at 2 different pressures (0.14 and 1.4 bar) at 170 °C (1M LiCl). The amount of $U(VI)_{(aq)}$ reduced to uraninite increases with the increase of H_2 partial pressure as shown in Figure 35. Following Henry's law, aqueous H_2 is proportional to PH_2 (9.5×10^{-5} , 9.5×10^{-4} and, $4.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}_w^{-1}$ respectively for 0.14, 1.4 and, 5.4 bar at 150 °C) and the observed increase of $U(VI)_{(aq)}$ reduction rate with PH_2 was expected.

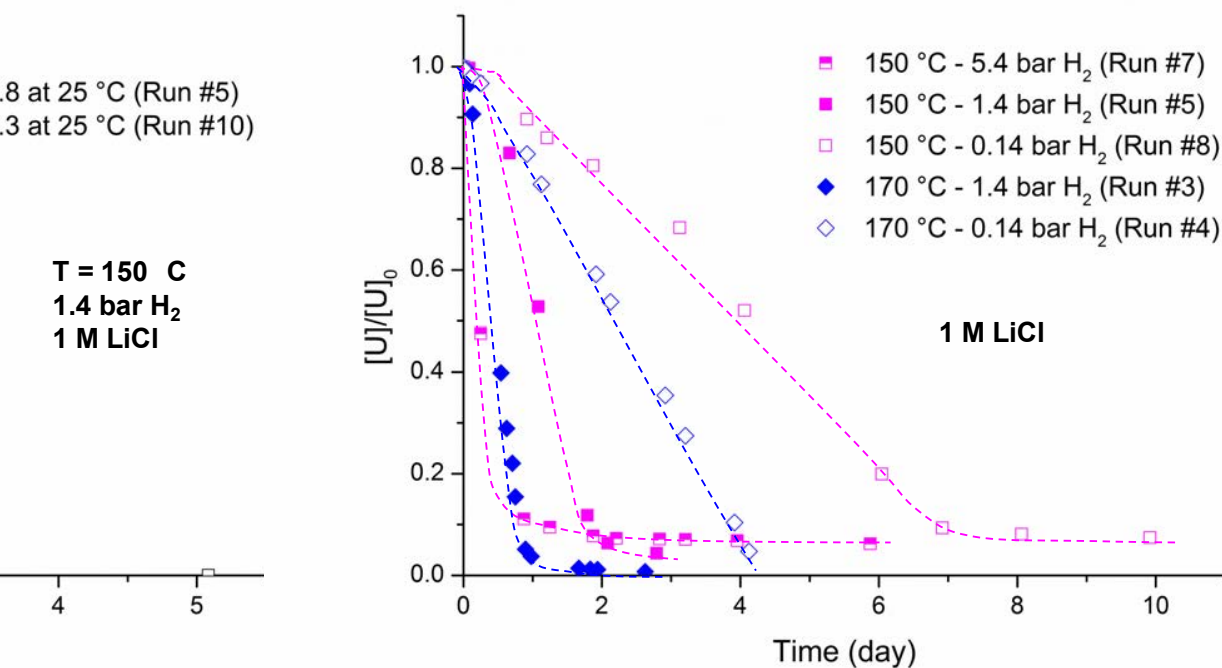


Figure 35. Effect of hydrogen partial pressure on U concentration decrease as a function of time.

4.3. Experiment with methane as reducing agent

The reactivity of $U(VI)_{(aq)}$ in presence of 2.4 bar methane partial pressure (dissolved aqueous CH_4 concentration equal $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}_w^{-1}$ at 200 °C, i.e. similar to dissolved concentration with H_2 -experiments for sake of consistency), has been investigated at 150 °C, 170 °C and 200 °C. Results, plotted on Figure 37, show the same trends than those observed in presence of H_2 , i.e. the reaction rate increases with temperature. An initial activation period is also observed at T below 170 °C. However, at comparable dissolved gas concentration, the reaction rates are lower in presence of CH_4 than in presence of H_2 . A qualitative analysis of vapor phase composition by gas chromatography has shown traces of CO_2 . This observation suggests oxidation of CH_4 into CO_2 during uranyl reduction, according to equation 15b.

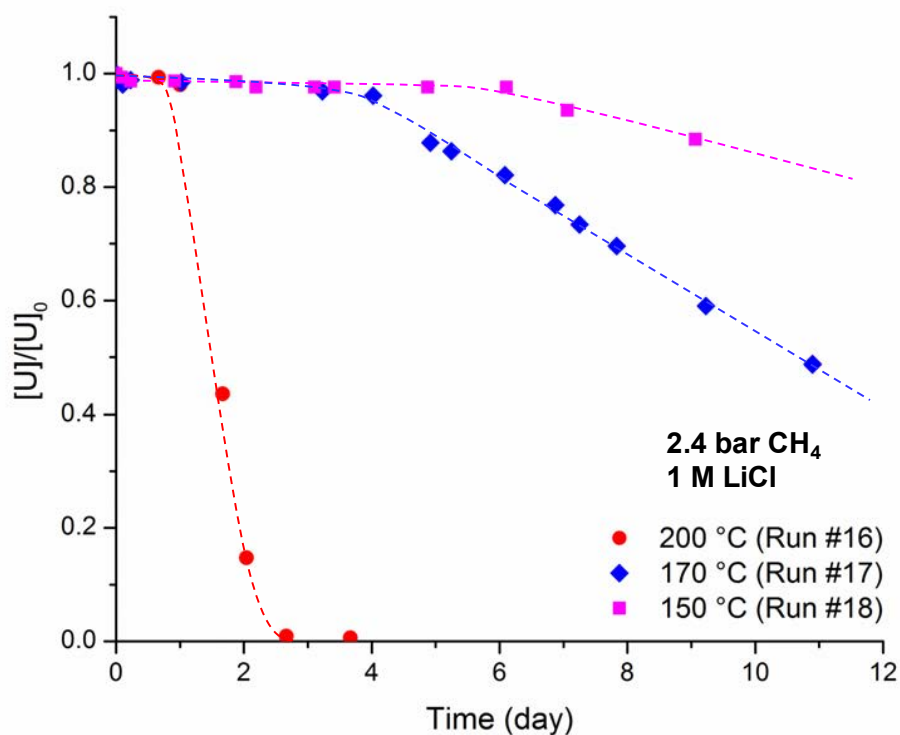


Figure 36. Effect of temperature on uranyl reduction rate in the presence of 2.4 bar CH_4 .

4.4. Experiment with C-graphite as reducing agent

Figure 37 shows the results of experiments in presence of C-graphite carried out in Parr bombs fitted with Teflon® bowls. At 200 °C, only 30 % of dissolved U has been reduced after 1 month. For kinetic reasons, experiments in the presence of C-graphite have been carried out at higher T than CH₄ and H₂-bearing experiments. Like other electron donors tested in this study, the reaction rate increases with temperature. However, the reaction rate for U(VI) reduction by C-graphite is clearly lower than reduction by H₂ or CH₄. The scattering of the data is likely due to loading and sampling uncertainties because each measurement corresponds to an individual batch experiment (one Parr bomb per experiments).

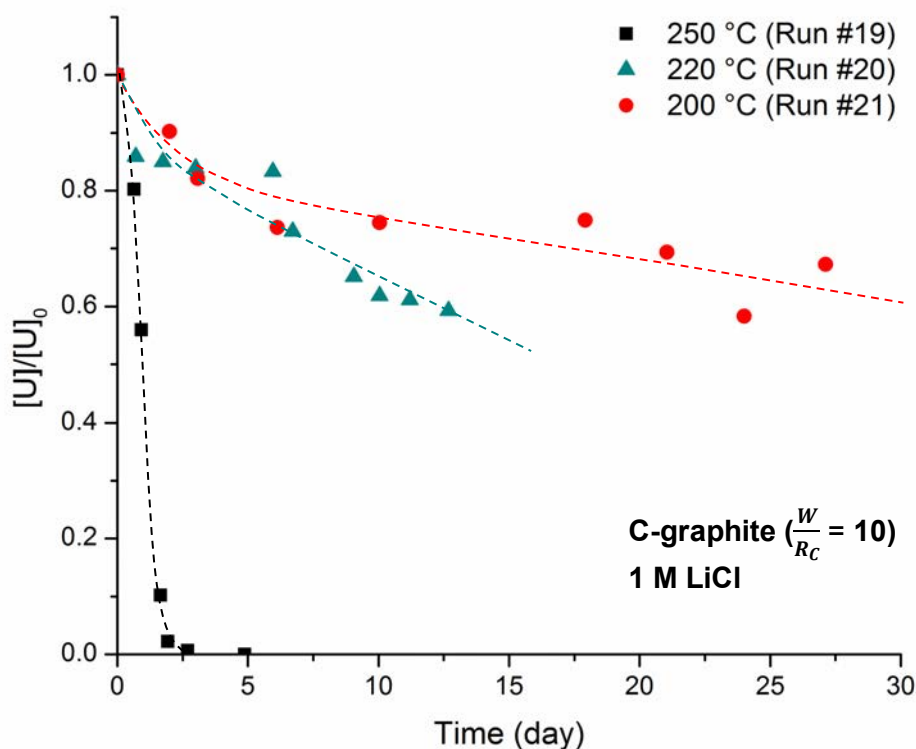


Figure 37. Effect of temperature on uranyl reduction rate in of C-graphite (mass ratio $\frac{W}{R_C} = 10$).

4.5. Experiment with dissolved Fe²⁺ as reducing agent

One experiment has been performed in the presence of dissolved Fe(II) (0.1 M FeCl₂) at 150 °C and LiCl 1 M (Run #22, Table 9). A constant dissolved U concentration was monitored over 18 days, and no uraninite was recovered at the end of the experiment. Thus Fe²⁺ is not able to reduce U(VI)_(aq) in the present experimental conditions. This result is supported by thermodynamic calculation performed with Phreeqc geochemical software (V.2.18: Parkurst and Appelo, 1999) together with LLNL database (Johnson et al., 2000) showing that U(VI)_(aq) is not reduced by dissolved Fe²⁺ at 150 °C in acidic brine.

5. Discussion

5.1. Efficiency of the different reducing agents tested: H₂, CH₄, C-graphite and Fe²⁺(aq)

The different sets of experiments performed in this study allow a comparison of the efficiency of several electron donors with respect to uranyl reduction in chloride-bearing acidic solution under hydrothermal conditions. Except for dissolved Fe²⁺, hydrogen, methane and C-graphite appear to be good and efficient reducing agents for U(VI) reduction at temperatures representative of URU deposits formation.

After an activation period visible in the cases of experiments performed with H₂ and CH₄ (Figure 32 and Figure 36), the reduction of uranyl into uraninite follows an apparent zero order rate law, whatever the considered electron donor. The zero order rate constants derived from the slope of the regression line corresponding to the linear part of uranium concentration decrease (Figure 32, Figure 36, and Figure 37) are reported in Table 9.

Figure 38 compares in an Arrhenius plot our rate measurement for experiments conducted with hydrogen, methane or C-graphite in chloride-bearing aqueous solution at temperature ranging from 250 to 100 °C. Whatever, the temperature and the chlorinity,

hydrogen is the most efficient reducing agent. Uranyl reduction rates measured in the presence of hydrogen and methane are about 2 orders of magnitude higher than the one measured in the presence of C-graphite at 200 °C. These results allow ranking the reducing agents efficiency for uranyl reduction in the order: $H_2 > CH_4 \gg C\text{-graphite}$. This tendency is also reflected by the activation energy (E_a) of the overall reaction, the lowest energy input required for the reaction to occur being the one measured in the presence of H_2 at $T > 150$ °C. Indeed, the temperature dependence of the rate corresponds to an apparent activation energy of $32 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for H_2 -experiments, $143 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for CH_4 -experiments and $155 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for C-graphite experiments in the 150-250 °C temperature range. In addition, two different activation energies can be derived for H_2 experiments at 1 M LiCl depending on the temperature regime considered: at T above 150 °C, $E_a = 32 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and at T below 150 °C, $E_a = 137 \pm 23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This latter activation energy value at T below 150 °C is close to the one found by Ekeröth et al. (2004) at T ranging from 74 to 100 °C ($130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) in carbonate bearing solution using 40 bar H_2 partial pressure as reducing conditions. We provide also an estimation of the activation energy at lower chlorinity (0.1 M LiCl) in presence of H_2 : $E_a = 110 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

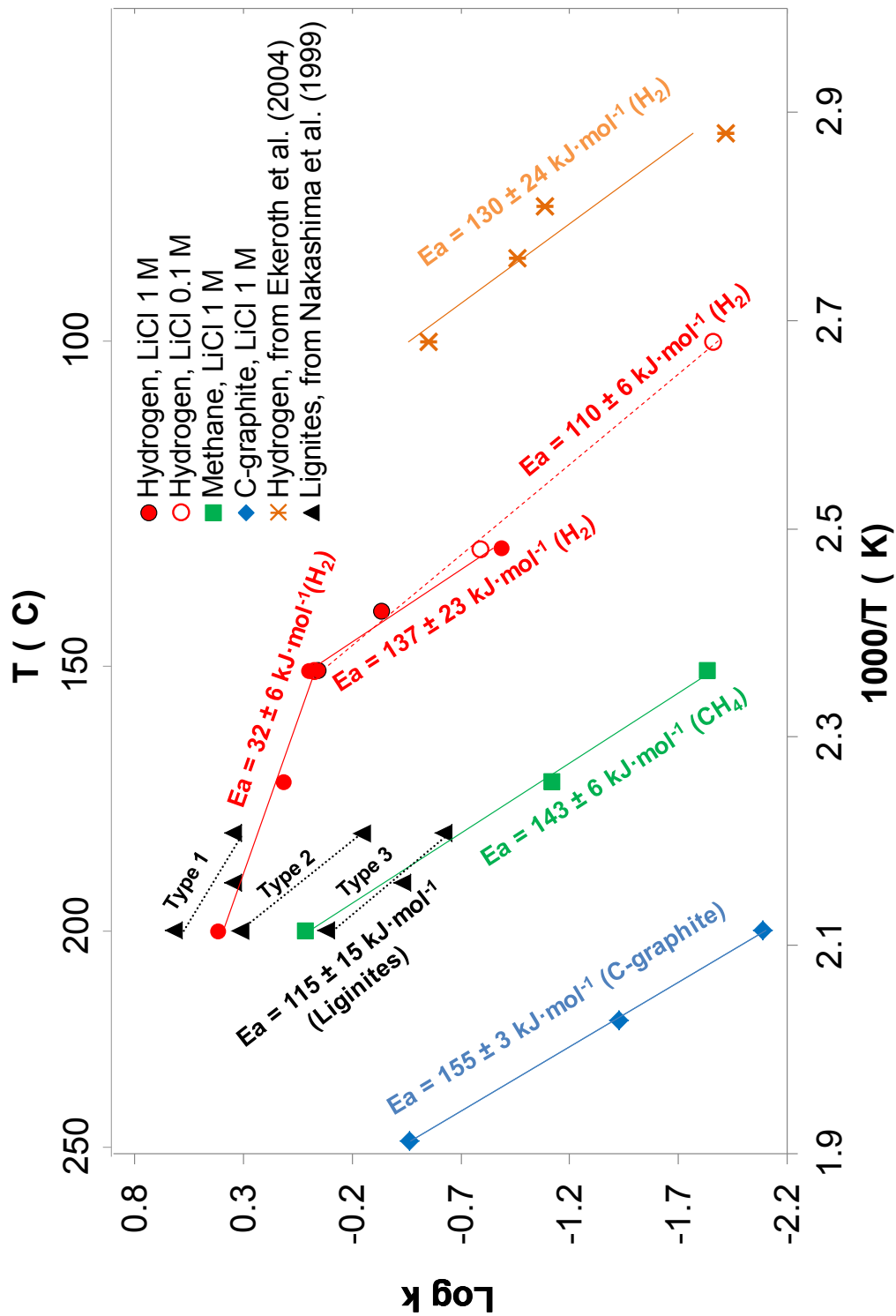


Figure 38. Arrhenius plot of the inverse of reaction temperature ($1000/T$ with T in Kelvin) versus the logarithm of the rate constant ($\log k$ with k in $\text{mol}\cdot\text{kg}_w^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$) for uranyl reduction in the presence of H_2 (1.4 bar), CH_4 (2.4 bar) and C-graphite (mass ratio $\frac{W}{R_C} = 10$). Comparison with results of Ekeroth et al. (2004) and Nakashima et al. (1999) experiments involving hydrogen and lignite respectively are also shown.

This wide range of activation energies derived from experiments with H₂, CH₄, and C-graphite as electron donors probably reflects different reaction mechanisms. Therefore, the reaction rate is most likely controlled by the oxidation of the reducing agent and not by the reduction of uranyl into uraninite. Thus, the nature of the electron donor is an important parameter controlling the reaction rate and mechanism. Indeed, H₂ and CH₄ are dissolved species unlike solid C-graphite. Reduction of uranyl by C-graphite involve a series of steps on the surface by adsorption of U(VI)_(aq), or hydrothermal dissolution of graphite associated with generation of CH₄, H₂, CO and CO₂. In any case, the reduction rate of uranyl into uraninite induced by hydrogen, or methane, or C-graphite appears to be relatively fast at T above 100 °C, and is probably not a limiting parameter given the geological time scale of interest when discussing the formation of URU ore deposits.

5.2. Parametrization of reaction kinetics: experiments with H₂

5.2.a. Reduction rate

The reduction rate of U(VI)_(aq) to uraninite increases with temperature and hydrogen partial pressure, but decreases with chlorinity and pH. The plot of the reduction rate *k* versus *PH*₂ suggests a reaction order of 1 with respect to H₂ (Figure 39a), in agreement with linear increase of H_{2(aq)} concentration with the increase of hydrogen partial pressure (Henry law), and the simple H-H bond breaking required for electron transfert between uranyl ion and H₂. Chlorinity is another major factor influencing the reduction rate of uranyl. In Figure 39b showing the uranyl reduction rate as a function of chlorinity, we overprinted the uranyl speciation as measured by Dargent et al. (2013) at 150 °C. At 0.3 M LiCl and 1 M LiCl, the uranyl speciation is dominated by a mixture of complexes UO₂Cl_n²⁻ⁿ (n from 0 to 4), whereas at 3 M LiCl, the reaction rate decreases drastically with the formation of UO₂Cl_n²⁻ⁿ complexes with n above 4.

This suggests that, complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ (n from 0 to 4) are more easily reduced than $\text{UO}_2\text{Cl}_5^{3-}$ and higher chloride uranyl complexes. This may reflect the high stability of these latter complexes at high chloride concentration. In addition, it may also reflect the strong steric constraints imposed by the presence of 4 or 5 chlorides in the equatorial plan of uranyl chloride complexes, that obstruct the required electron transfer between UO_2^{2+} and H_2 for U(VI) reduction. Similarly, at pH 3.3 (Figure 34), uranyl hydroxyl complexes are dominant at least at room temperature (Nguyen-Trung et al., 2000). The stability of these complexes at higher temperature could explain the decrease of reaction rate observed with increasing pH. In the absence of experimental data, the question remains open.

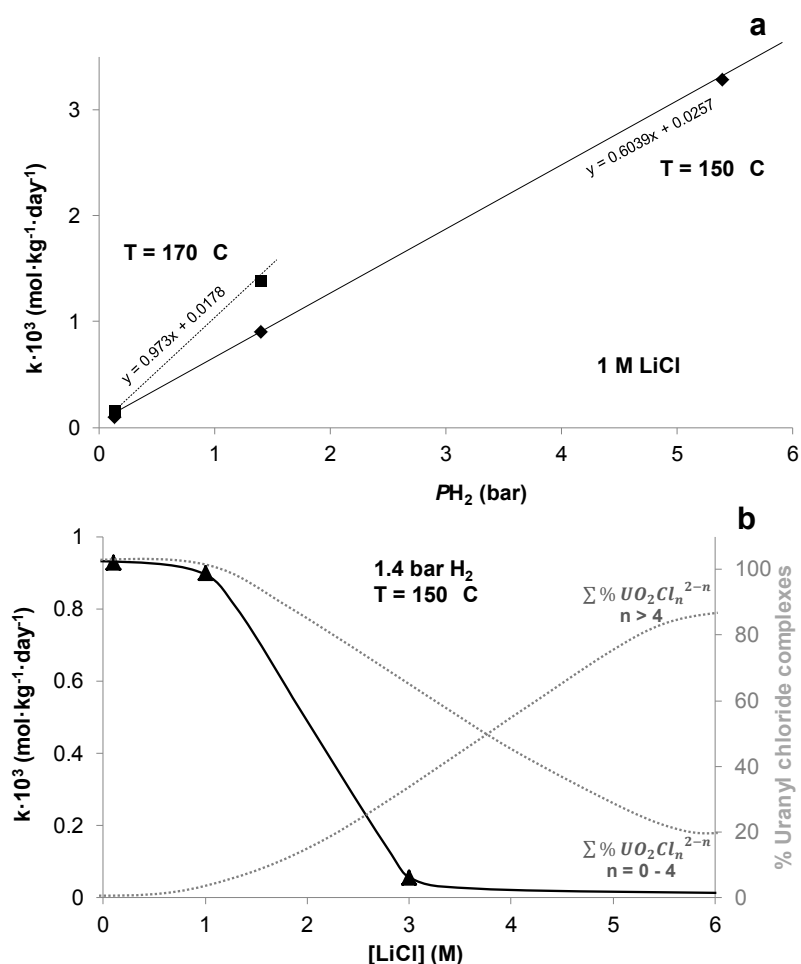


Figure 39. Variation of the uranyl reduction rate as a function of: (a) $P(\text{H}_2)$ at 150 °C and 170 °C, and (b) chlorinity at 1.4 bar H_2 and 150 °C; Distribution of uranyl chloride complexes is superimposed (Dargent et al., 2013).

Finally, in an attempt to determine the rate of uranyl reduction, we fit our data by determining an empirical relationship between the reaction rate k ($\text{mmol}\cdot\text{kg}_w^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$), the hydrogen partial pressure (bar), the activation energy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), and the contribution (in %, see Figure 39b) of $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ complexes ($0 \geq n \geq 4$) derived from thermodynamic constants given by Dargent et al. (2014). The rate expression has the form :

$$k = a \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \times (PH_2)^b \times \left(\sum_{n=0}^4 \%UO_2Cl_n^{2-n}\right)^c \quad (21)$$

where a is the rate constant, and b the reaction order with respect to hydrogen, Ea is the activation energy, R is the gas constant and T is the temperature in the Kelvin scale.

The fitting method was based on multi-linear regression of equation 21 using XLSAT software. We discriminate different sets of fitting parameters depending on the temperature range and the chlorinity. This choice is justified by the complex evolution of the reaction rate and mechanism as a function of temperature and chlorinity as demonstrated by the change in activation energy and by the influence of uranyl-chloride complexation. The results are gathered in Table 10. It should be noted that the integration of all variables in the data analysis fits quite well with the values found independently with the consideration of each parameter taken one by one (Ratios of calculated rate constants and measured rate constants have a coefficient of correlation equal to 0.98).

Table 10. Fitting parameters for the proposed rate law (equation 21) of $\text{U(VI)}_{(\text{aq})}$ reduction by H_2 under acidic conditions ($\text{pH} \approx 1$).

	$T \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$	$T \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$
Ea ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	110 ± 2	39 ± 3
a	$2.22 \times 10^7 \pm 2 \times 10^6$	2.47 ± 0.50
b	0.95 ± 0.05	0.97 ± 0.05
c	3.08 ± 0.30	2.15 ± 0.50

5.2.b. Induction period

The initial activation period observed in experiments performed with methane or hydrogen (Table 9) can be assimilated to an induction period t_{ind} (day) reflecting the elapsed time required to nucleate the first uraninite crystals (Kashchiev and van Rosmalen, 2003). In the present study, it is assumed that the first crystal formation corresponds to the time at which U concentration start to decrease. As shown in Figure 40, $\log t_{ind}$, increase linearly with $1/T$. A relation between induction time and experimental temperature can be applied to determinate the nucleation activation energy Ea_n ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Lancia et al., 1999):

$$t_{ind} = B \exp\left(\frac{Ea_n}{RT}\right) \quad (22)$$

with B (day^{-1}) a constant and R the gas constant ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). The slope of the linear relation gives indirectly the nucleation activation energy value of $140 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at 1.4 bar H_2 and 1 M LiCl.

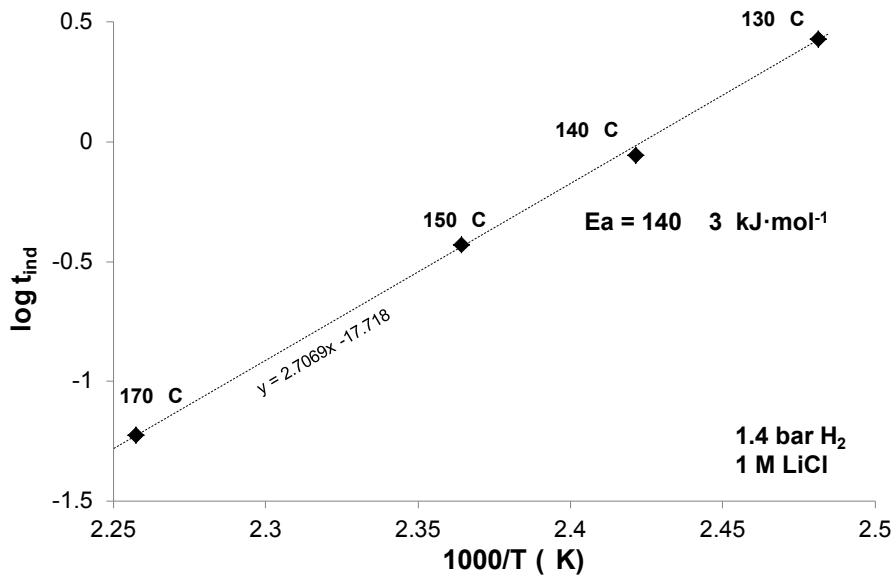


Figure 40. Arrhenius diagram for uranyl reduction activation period of experiments performed with 1.4 bar H_2 at 1 M LiCl, and temperature ranging from 130 to 170 °C.

5.3. Geological implications for URU genesis: constraints on the mineralizing event

5.3.a. Modelling the duration of the mineralizing event

The formation of giant URU ore deposits in relatively short periods of time of about 0.1 to 1 Myr (Raffensperger and Garven, 1995) results from the combination of sustained uranium flux and efficient uraninite precipitation. In the absence of precise geochronological data (Kyser and Cuney, 2008), calculation of the time necessary to form these massive uraninite orebodies requires the knowledge of numerous parameters, most of them being poorly constrained. The consideration of parameters such as (i) structural setting, (ii) fluid flow rate, (iii) uranium concentration in mineralizing fluid, and (iv) precipitation rate of uraninite, are required to infer the duration of the mineralizing event. In the following discussion we evaluate the time required to form an uranium ore deposit equivalent to McArthur River (Athabasca, Canada), through two different *scenarii* corresponding to two possible limiting parameters: either 1) the flux of uranium percolating in a given volume; or 2) the rate of uraninite precipitation considering hydrogen, methane or C-graphite as potential reducing agents.

Scenario #1: the mineralizing event is controlled by the dynamic of uranium input assuming that all the incoming U(VI) is reduced in a given volume.

Following this scenario, the ore deposition rate can be calculated as a function of (i) uranium concentration in the mineralizing fluid $[U]_0$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}_w^{-1}$), (ii) fluid velocity μ ($\text{m}\cdot\text{yr}^{-1}$) and (iii) area of the fluid input section A_{inlet} (m^2). It is assumed that the flow of mineralizing fluid is horizontal and unidirectional. The rate law of uranium deposition R_{flux} ($\text{ton}\cdot\text{yr}^{-1}$) is given by the flux of uranium entering in the mineralization zone:

$$R_{flux} = [U]_0 \times \mu \times A_{inlet} \times 1000 \times M_U \times 10^{-6} \quad (23)$$

with M_U the molar mass of U ($238 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

The selected parameters are listed in Table 11 and the results are shown in Figure 41a for three different uranium concentrations in the mineralizing fluid: 0.1, 1 and 10 ppm. This range of uranium concentration covers the range of uranium content of brines preserved in naturally occurring fluid inclusions from the McArthur River ore deposit (Richard et al., 2010). The calculated times needed to form the McArthur River ore deposit which contained around 192,085 tons U, are around 2 Myr, 20 Myr and 200 Myr with ore-forming brines having an uranium concentration of 10, 1 and 0.1 ppm, respectively.

Table 11. Selected parameters for estimation of duration of the mineralizing event in an URU deposit having the size of McArthur River (Canada).

Box volume ^a (m ³)	450,000
Inlet area (m ²)	9,000
Porosity ^b	0.2
Velocity ^b (m·y ⁻¹)	1
Fluid volume in the box (m ³)	90,000

^aJefferson et al., 2007; ^bCui et al., 2012

These first-order approximations are in agreement with U-Pb datation of primary mineralization giving times range from 50 to 200 Myr in Athasbasca basin (Kyser et al., 2000). This first simple model demonstrates that U concentration in ore-forming fluids is an important parameter to take into account when discussing the kinetic of URU ore genesis. However, the choice of the fluid velocity in this model is also important. The chosen fluid velocity of 1 m·yr⁻¹ is an average for a sandstone layer, but the structural setting of URU deposits can also control the fluid circulation both in term of flow and direction (Baudemont and Pacquet, 1999). Indeed, the intersections between the graphitic faults and the unconformity can facilitate fluid circulations, increasing the permeability with flow velocity up to 7 m·yr⁻¹ (Cui et al., 2012).

Thus, the calculated duration for the mineralizing event following *scenario #1* may be overestimated (e.g. 0.3 Myr with velocity fluid at 7 m·yr⁻¹ and U concentration in mineralizing fluid at 10 ppm).

Scenario #2: the mineralizing event is controlled by uraninite precipitation rate assuming that the reducing agent supplied is not the limiting factor

As described above, the reduction of uranyl to uraninite by hydrogen, methane or C-graphite follows an apparent zero order rate law. Assuming that the concentration of the reductant is constant and supplied in excess with respect to uranyl at the site of deposition, the rate law R_k (ton·yr⁻¹) is defined by equation:

$$R_k = k \times V_{fluid} \times 1000 \times M_U \times 10^{-6} \quad (24)$$

with V_{fluid} (m³) the volume of fluid in the box, which is equal to the porosity times the volume of the box (Table 11). The constant rate k represents moles of U reduced per kilogram of fluid per year. Multiplying by the number of years, the mass of U-bearing fluid, and converting moles of U to tons, gives the mass of U precipitated in a given number of years. Calculation are performed using rate constants measured or extrapolated from our experiments at 150 °C with H₂ (3 M LiCl), CH₄ (1 M LiCl), or C-graphite (1 M LiCl) as reducing agent.

Times obtained to form an ore deposit having the size of Mac Arthur River (192,085 tons U) are in order of 500 years with H₂ and CH₄, and 300,000 years with C-graphite (Figure 41b), which are very short, and probably unrealistic, period of mineralization time compared to values calculated following *scenario #1*. It should be noted that these estimations represent minimum durations applicable to mineralizing fluids having a chlorinity around 1 M such as those encountered in Northern Australian deposits (Derome et al., 2003b). However, they may be extended by one order of magnitude in fluids having a higher chlorinity such as those of the Athabasca Basin in Canada (up to 8 M chlorinity).

In any case, these two boundary scenarios, demonstrate that neither the dynamic of uranium supply nor the kinetic of uranyl reduction are limiting parameters for the ore deposition. By contrast, the mechanisms of production of the gaseous reducing agents and the way they are supplied to the mineralization site are the key constraints. Indeed, all these calculations assume that the gaseous reducing agents (H_2 and CH_4) are continuously supplied at the site of ore deposition, which may not be the case. In the following section, we discuss in detail the mechanisms able to produce these reducing agents, and we present a genetic model involving gaseous reductants at the origin of URU deposits.

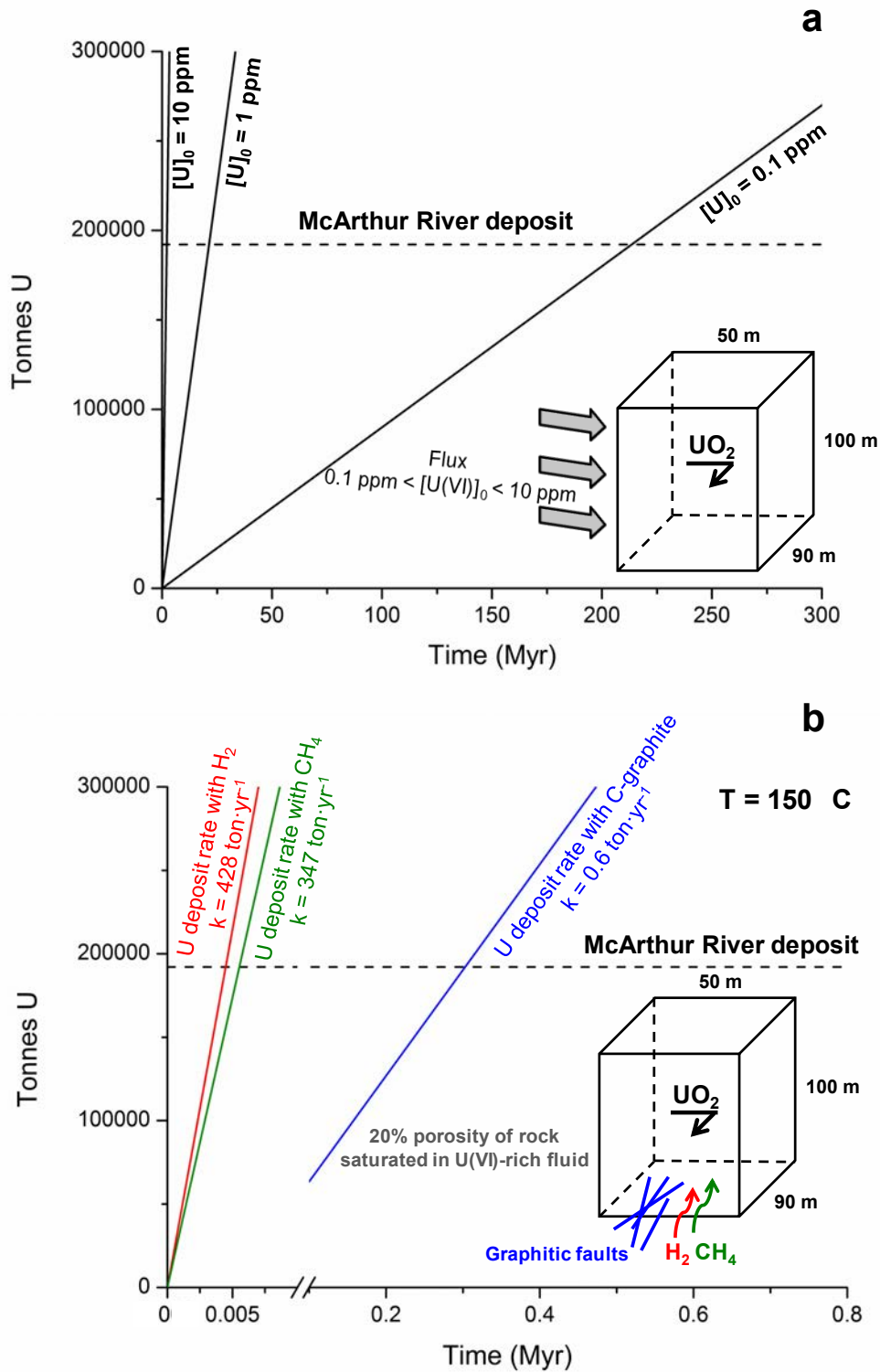


Figure 41. Tons of U precipitated as a function of time assuming that the mineralizing event is controlled by: (a) the flux of uranium in a given volume with $[U(VI)]_0$ at 0.1, 1 and 10 ppm in the U-bearing fluid, and (b) by the uranium reduction rate in the presence of 1.4 bar H_2 (3 M LiCl), 2.4 bar CH_4 (1 M LiCl) and C-graphite (1 M LiCl) at 150 °C. Rate constants are from Table 3. Tonnage of McArthur River deposit is plotted as an example.

5.3.b. Possible origins for H₂ and CH₄ in URU deposits

Among the reducing agents tested in the present study, C-graphite is one of the first invoked for the reduction of U(VI)_(aq) to U(IV)_(aq) and subsequent precipitation of UO₂. Graphitic metapellites are present in the majority of URU and it exists a strong structural coupling between graphitic faults and ore mineralizations. Although experiments performed in this study attest of graphite efficiency as electron donor, the reduction process of U(VI)_(aq) by graphite involves heterogeneous surface reactions which cannot explain alone the massive mineralization characteristic of URU deposits. Moreover, mineralized orebodies are not systematically in contact with graphite and the large alteration haloes surrounding the mineralization is an evidence of syn-ore fluids flowing from the basement upward toward the sandstone cover (Kister et al., 2006). The trace elements chemistry of aluminum-phosphate-sulfate minerals (Gaboreau et al., 2007), the clay mineralogy (ferrous chlorite and illite) and the iron depletion of the sandstone above the mineralization (Bruneton, 1987; Pacquet and Weber, 1993) are evidence for the percolation of a highly reducing fluid driven by the basement-rooted faults and impacting the sedimentary formation far above the unconformity (up to 400 m above). Therefore, the consideration of mobile reducing agents, such as CH₄ or H₂, is required.

Hydrogen is the most efficient reductant investigated. Hydrogen observed in fluid inclusions is interpreted as the product of water radiolysis post-mineralization (Dubessy et al., 1988; Derome et al., 2003a). However, hydrothermal alteration of Fe(II)-bearing minerals in the basement (siderite, chlorite, biotite) into Fe(III)-bearing minerals is also a possible source of H₂. Such a process, similar to serpentinization of olivine occurring in ultramafic rocks (Berndt et al., 1996; Seyfried et al., 2007; McCollom and Bach, 2009) could participate to the URU genesis (Hawkes, 1972; Salvi and William-Jones, 1997; Salvi and William-Jones, 2006). Furthermore, siderite (FeCO₃) occurs in the alteration sequences as veinlets and

ehedral crystals, frequently replaced by hematite. Some works have proposed that siderite occurs after the major uraninite deposit (Bruneton, 1987) but siderite appears rather ubiquitous in location and place in the paragenetic sequence in the clay envelope. McCollom (2003) has experimentally demonstrated that siderite decomposition in the presence of water vapor at 300 °C generates huge amount of hydrogen and a variety of organic compounds and thus could also be a source of hydrogen, methane and organic compounds for URU ore formation.

Methane generation by hydrothermal alteration of graphite was a first hypothesis invoked for the reduction of dissolved $U(VI)_{(aq)}$ to $U(IV)_{(aq)}$ and UO_2 deposition (Hoeve and Sibbald, 1978). The crystalline basement is also a potential source of abiogenetic CH_4 (Sherwood Lollar et al., 1993; Sherwood Lollar et al., 2002; Sherwood Lollar et al., 2006). Recent investigations have also demonstrated that the occurrences of bitumen in uranium deposits of Athabasca are derived from abiogenic synthesis (Sangély et al., 2007). It appears that the isotopic fractionation related to the catalytic conversion of CO_2 to methane and hydrocarbons or other organic compounds may explain the carbon isotopic compositions ($\delta^{13}C$ of -31 to -49‰) and their variation as a function of the aliphaticity ratios of bitumen in the Athabasca uranium deposits. The carbon and hydrogen isotopic compositions of CH_4 and other hydrocarbons have become key elements to identify hydrocarbons with an abiotic origin in natural systems (Sherwood Lollar et al., 2002; Potter et al., 2004; Proskurowski et al., 2008; Sherwood Lollar et al., 2008; Taran et al., 2010). Stable isotopes results for hydrocarbon-bearing fluid inclusion hosted in peralkaline igneous complex have also supported an abiogenic origin of these hydrocarbons (Salvi and William-Jones, 2006; Potter et al., 2004).

The most widely invoked pathway for the abiogenic formation of methane and other hydrocarbons in geologic environments is the Fischer-Tropsch-type (FTT) synthesis (equation 16) (William-Jones, 1997; McCollom and Seewald, 2001). During FTT synthesis, CO or CO₂ is reduced to methane and organic compounds (mainly linear alkanes) through a series of steps on the surface of a catalyst (McCollom (2013) for a review). The reaction could proceed readily with minerals common in hydrothermal systems serving as catalyst including NiFe-alloys, magnetite, chromite, pentlandite (Berndt et al., 1996; Horita and Berndt, 1999; McCollom and Seewald, 200; Foustoukos and Seyfried, 2004; Fu et al., 2007).

H₂ and CH₄ are efficient as reducing agents due to their reactivity to precipitate U(VI)_(aq) and also their high mobility. Mixing H₂ and CH₄-rich fluids with an U(VI)-rich brine migrating at the unconformity could have induced uraninite precipitation. The numerous faults deeply rooted in the graphitic metapelites in URU deposits may represent both efficient flow paths for fluids and gases, and important structural constraints for the geometry of the mineralized orebodies (Figure 42). By this way, the mineralization can be located in the basement (Eagle Point deposit), above the unconformity (McArthur River deposit), or as perched ores (Cigar Lake deposit) depending on the localization of the intersection of the reducing plume of CH₄ or H₂ with the flow of oxidizing U-rich brines percolating around the unconformity (Raffensperger and Garven, 1995; Cui et al., 2012). This model of circulation of mobile and efficient reductants driven by fault systems could be at the origin of the extremely focus and massive character of ore in URU deposits (Figure 42).

Further investigation of H₂ and CH₄ production both in terms of quantity of generated gas and kinetic, under conditions relevant for URU ore deposit genesis, are required to provide better constraints on the timing of the mineralizing event, and therefore on current model of URU genesis.

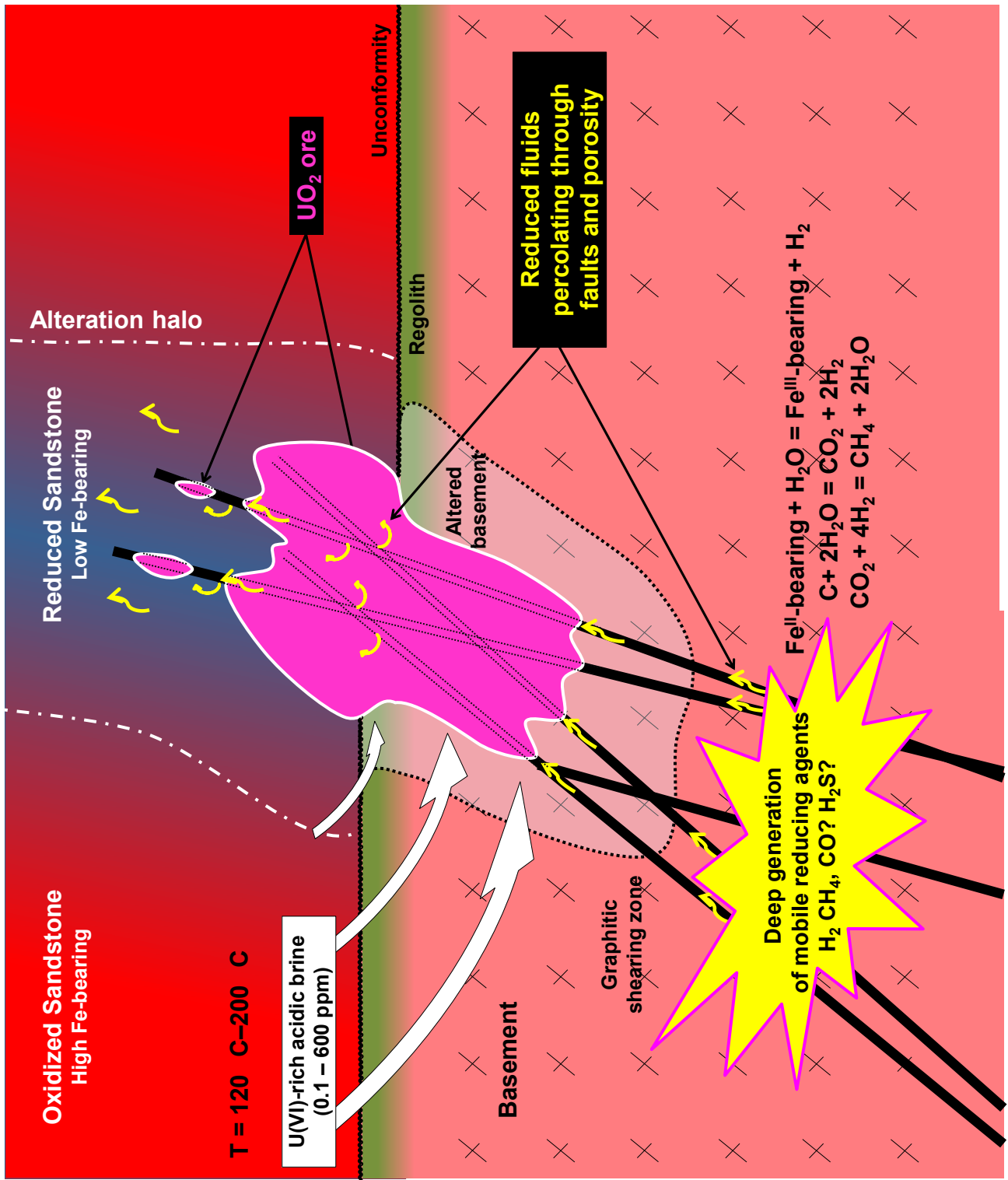


Figure 42. Schematic representation of a URU deposit genesis involving mixing of U(VI)-bearing brines flowing around the unconformity, with reducing fluid flowing upward from the basement.

6. Conclusions

Important findings from this experimental study are summarized below:

- H₂, CH₄ and C-graphite are efficient reducing agents for dissolved U(VI) reduction to uraninite in chloride-bearing acidic fluids at temperature ranging from 100 to 250 °C. Dissolved Fe(II) does not reduce U(VI) under the same conditions.
- The reduction rate of U(VI) to uraninite increases with temperature and hydrogen partial pressure, but decreases with chlorinity and pH. Uranyl speciation plays an important role in controlling the reaction rate, especially the nature of the uranyl-chloride complexes.
- Activation energy for dissolved U(VI) reduction to uraninite derived from our parametric kinetic investigation are the following : $E_a(\text{C-graphite}) = 155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_a(\text{CH}_4) = 143 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_a(\text{H}_2) = 110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at $T < 150 \text{ }^\circ\text{C}$ and $32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at $T > 150 \text{ }^\circ\text{C}$.
- First-order calculations demonstrate that the duration of the mineralizing event is controlled by the U concentration in the ore-forming fluids and the generation of gaseous reductants and not by the kinetics of U(VI) reduction to uraninite.
- As dissolved or gaseous species, H₂ and CH₄ are very mobile electron donors. Their mixing with an U(VI)-rich brine migrating at the unconformity could have induced uraninite precipitation. The high mobility of these strong reducing agents coupled with the efficient circulation system driven by graphitic faults deeply rooted in the basement could explain the massive and focus mineralization in URU ore deposits.

- Experimental and field investigations are still needed to better constrain the origin of methane and hydrogen in conditions of URU deposit genesis. In particular, the potential for FTT reactions occurrence and for hydrothermal oxidation of Fe(II)-bearing minerals present in the basement must be carefully assessed.

7. Acknowledgments

This work was supported by Labex Ressources 21, CARNOT-ICEEL institute, NEEDS CNRS and AREVA grant. We thank A. Richard, J. Mercadier, M. Cathelineau, and M. Cuney for fruitful scientific discussions on URU ore deposits genesis, and C. Nguyen-Trung for his help to preparation of experimental solutions.

CHAPITRE IV : FRACTIONNEMENT DES ELEMENTS TRACES DANS LES URANINITES

1. Introduction

Les oxydes d'uranium présentent des formes de spectres en éléments de terres rares (ETR) normalisés aux chondrites particuliers pour chaque type de gisement (Bonhoure et al., 2007; Mercadier et al., 2011; Lach, 2012) (Figure 43). Les oxydes d'uranium des gisements de type magmatique présentent des abondances globales en ETR supérieures à tous les oxydes d'uranium d'origine hydrothermale et un spectre "plat" pour les ETR intermédiaires à lourdes et appauvri en ETR légères. Les oxydes d'uranium des gisements de type discordance présentent un spectre en forme de "cloche" centré sur Gd, ou Tb, et les oxydes d'uranium des gisements de type filonien présentent un spectre décroissant depuis les ETR légères jusqu'aux lourdes.

Les conditions de formations de ces gisements ainsi que les relations entre sources, conditions de transport et de dépôt des minéralisations sont très différentes. Il apparaît donc clairement que les signatures en ETR des oxydes d'uranium sont d'excellents marqueurs des conditions de ce triptyque. Cependant de nombreux paramètres, souvent liés les uns aux autres peuvent influencer ces signatures. En effet, des facteurs tels que (i) la nature des sources en ETR, (ii) la chimie des fluides minéralisateurs, (iii) les conditions de dépôts, et (iv) les contraintes d'ordre cristallographique, influent directement sur la distribution des terres rares et métaux en traces dans les uraninites de ces différents types de gisements. De ce fait, il n'est pas à exclure que plusieurs combinaisons différentes puissent aboutir à une même forme de spectre. Les causes et paramètres conduisant à ces variations de distribution des ETR méritent d'être étudiés, notamment en condition de gisements associés aux discordances, afin de pouvoir guider les interprétations sur les conditions de formation de ces gisements.

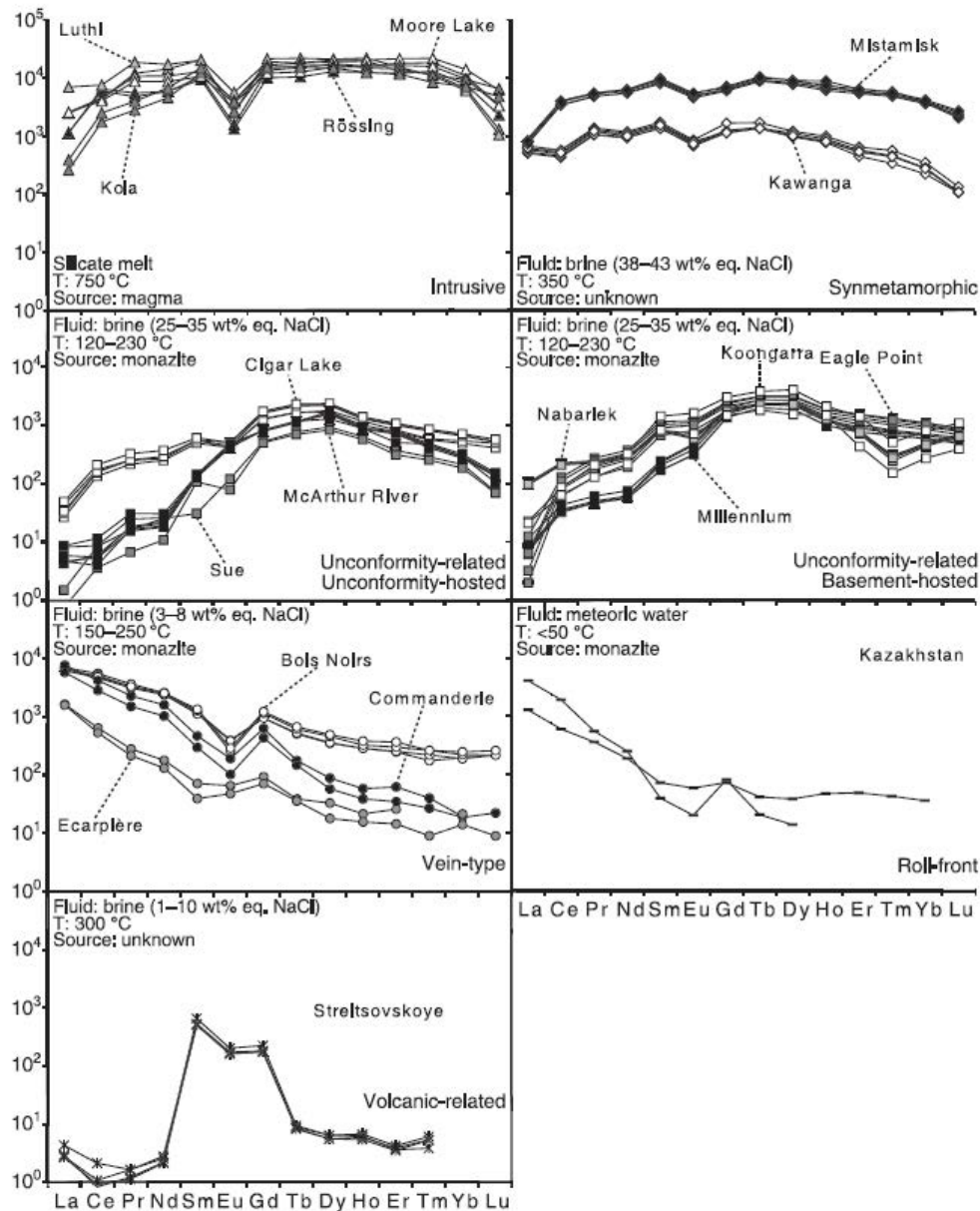


Figure 43. Spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites des oxydes d'uranium de différents types de gisement, d'après Mercadier et al. (2011).

Il convient donc d'identifier clairement si certains paramètres sont discriminants et exercent un contrôle suffisamment fort pour imposer une signature particulière propre à un type de gisement. En première approche, deux paramètres semblent jouer un rôle déterminant : la cristallochimie de l'uraninite et la composition du fluide minéralisateur contrôlant le transport de l'uranium (VI) et des ETR dans le fluide.

Premièrement, les rayons ioniques des éléments des terres rares intermédiaires Gd (1,05 Å) à Er (1,00 Å) sont proches de celui de l'uranium tétravalent en environnement octaédrique (1,00 Å). De ce fait, tous les autres paramètres étant fixés (*PTX*), l'incorporation préférentielle de ces éléments de terres rares intermédiaires (par rapport aux autres ETR légères et lourdes) lors d'une cristallisation des uraninites de basse à moyenne température (150 à 200°C) doit se traduire par la forme en cloche du spectres ETR dans les oxydes d'uranium de type discordance centrée sur Gd et Er. Ceci n'est possible que si les fractionnements des ETR d'une part entre la source et le fluide et d'autre part entre le fluide et l'uraninite ne bouleversent pas cette approche fondée sur la seule explication cristalochimique propre à l'uraninite (Bonhoure et al., 2007 ; Mercadier et al., 2011).

Deuxièmement, des données préliminaires sur les teneurs en ETR des paléo-fluides du bassin d'Athabasca acquises par LA-ICP-MS sur inclusions fluides (Leisen, 2011) laissent penser que ces fluides sont anormalement chargés en ETR (les concentrations varient entre 5 et 250 ppm en fonction des terres rares considérées). Ainsi, les concentrations élevées en ETR dans les fluides minéralisateurs expliqueraient les teneurs élevées des terres rares dans les oxydes d'uranium. Les spectres obtenus sur inclusions fluides restent très incomplets en raison de problèmes analytiques, ce qui ne permet pas de comparer directement les spectres de fluides et d'oxydes d'uranium. Un des problèmes majeur est que certains paramètres, tel que le pH des fluides pourtant primordial pour la quantification des solubilisations des éléments, sont très mal connus. Des analyses complémentaires d'échantillons naturels avec des limites de détection plus basses de un à deux ordres de grandeurs permettraient d'établir une signature en ETR des fluides supposés minéralisateurs, et d'obtenir une estimation des coefficients de partage des ETR entre les fluides et les oxydes d'uranium des gisements de type discordance. Cependant, il n'en reste pas moins qu'une telle approche sur des cibles

naturelles doit impérativement être complétée par une étude expérimentale du fractionnement des ETR entre fluides et uraninite dans les conditions *PTX* bien contrôlées.

En effet, la capacité des fluides hydrothermaux à transporter des ETR en quantité dépend d'un certain nombre de paramètres tels que le pH, la composition du fluide en ligands (chlorures, fluorures, hydroxydes, phosphates, sulfates, bicarbonates et carbonates), et la température qui contrôlent la spéciation des éléments. De nombreuses études expérimentales ont déjà permis de comprendre le rôle fondamental du pH et des ligands tel que les fluorures et les chlorures sur la solubilité des ETR en condition hydrothermale (Williams-Jones et al., 2012 pour une revue de synthèse). Au-delà de ces considérations thermodynamiques, il est également important de prendre en compte le lien existant entre la spéciation de l'élément et son fractionnement entre solide et solution. En effet, la concentration maximum de chaque ETR dans le fluide dépend de la stabilité des complexes métal-ligands (sur ce point précis, la dépendance de la réduction de l'U(VI) en uraninite à la chlorinité, donc à la spéciation de l'ion uranyl est clairement visible sur la Figure 39b). Le fluide ne peut donc pas être considéré comme un réservoir passif dans lequel chaque élément serait disponible de la même façon pour être incorporé dans le réseau du minéral hôte.

Pour décrire et quantifier ces deux phénomènes (i.e. cristallogénèse et spéciation) contrôlant le fractionnement des ETR nous avons développé une étude expérimentale paramétrique dédiée à la mesure des coefficients de partage des ETR entre fluide et uraninite en condition de gisement associé aux discordances. Les coefficients de partage obtenus sont interprétés sur la base d'un concept développé en condition magmatique pour l'étude des fractionnements magma/minéral, connu sous le nom de Lattice Strain Theory (LST) (Blundy et Wood, 2003). En effet, la représentation spectrale des concentrations en ETR normalisées aux chondrites est une approche simpliste qui ne permet pas d'extraire d'informations quantitatives sur les conditions *PTX* de formation d'un gisement. En revanche, la LST permet

en premier lieu de rendre compte du fort contrôle cristallochimique sur le fractionnement des ETR, et en second lieu de prédire la composition du fluide (concentration en ligand et pH notamment) lors de la précipitation du minéral et de l'incorporation des ETR dans son réseau cristallin (Figure 44). Ce dernier point a été démontré avec succès lors d'une étude expérimentale pionnière de van Hinsberg et al. (2010) sur le fractionnement des ETR en condition hydrothermale entre solution aqueuse et fluorine, en fonction de la composition du fluide. En effet, les coefficients de partage ETR entre fluide et fluorine à 90 °C sont fonctions du ligand dominant présent en solution : chlorure, sulfate, ou encore nitrate (Figure 46). Des lois de fractionnement des ETR entre solution et fluorine, basées sur la LST ont alors pu être paramétrées. L'apport de cette étude est essentiel car les coefficients de partage ainsi mesurés pourraient ensuite être extrapolés à d'autres conditions *PTX* sur les bases de la LST. En connaissant simplement les concentrations en ETR dans le minéral, il serait alors possible de remonter à la composition du fluide au moment de la précipitation du minéral hôte.

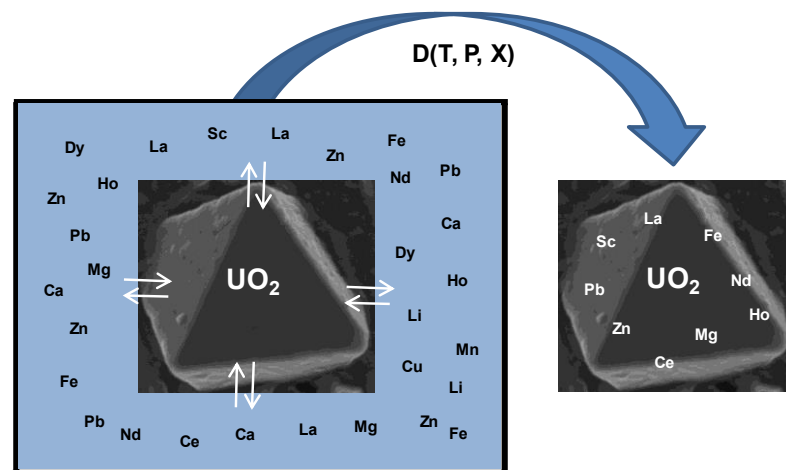


Figure 44. Schéma du principe de fractionnement minéral/fluide.

L'étude pionnière qui suit vise à obtenir des coefficients de fractionnement uraninite/fluide des ETR en condition hydrothermale. Le prérequis de cette étude est la maîtrise de la précipitation de l'uraninite lors de la réduction de l'U(VI) en U(IV) dans des

conditions représentatives des gisements sous discordance : Chapitre III. Les coefficients de partage de 16 éléments en traces (Li, Na, K, Mg, Sr, Pb, Cu, Zn, Mn, Fe, Sc, Ho, Dy, Nd, La, Ce) entre fluide et uraninite sont déterminés expérimentalement à 170°C et interprétés suivant le formalisme de la LST.

2. La Lattice Strain Theory

Le concept de LST (théorie de déformation du réseau cristallin) est basé sur la capacité d'une structure cristalline à accommoder l'effet de l'incorporation d'un cation i entrant dans un site particulier M de la structure cristalline du minéral considéré. Cette accommodation ou déformation de la structure cristalline pour un site d'accueil donné, est spécifique de la charge n et du rayon r du cation entrant. La réponse du cristal à cette déformation est donnée par un paramètre appelé module de Young ou module d'élasticité. Ce paramètre est noté E_M^{n+} . L'expression du coefficient de partage D_i du cation i entre la phase minérale et la phase liquide est la suivante :

$$D_i = D_{0(M)}^{n+} \times \exp \left\{ \frac{-4\pi N_A E_M^{n+} \left[\frac{1}{2} r_{0(M)}^{n+} (r_i - r_{0(M)}^{n+})^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_{0(M)}^{n+})^3 \right]}{RT} \right\} \quad (25)$$

avec R la constante des gaz parfait, T la température (K) et N_A la constante d'Avogadro. Sont notés $r_{0(M)}$ et $D_{0(M)}$ respectivement le rayon ionique idéal du site M et le coefficient de partage maximum. Plus le rayon du cation i est proche du rayon idéal, plus l'incorporation du cation i dans la structure cristalline est facile et donc plus son coefficient de partage minéral/fluide est élevé. La Figure 45a montre l'évolution de la valeur des coefficients de partage prédit par la LST en fonction des rayons ioniques des éléments fractionnant entre fluide et minéral. Le sommet de la parabole correspond à la valeur hypothétique du maximum du coefficient de partage (D_0) pour un élément ayant un rayon ionique idéal (r_0) pour s'insérer dans la maille du minéral hôte.

L'équation 25 décrit cette parabole de façon très simple en combinant un paramètre propre au minéral (élasticité de la maille E_M) et l'écart entre le rayon ionique de l'élément fractionnant (r_i) et le rayon ionique idéal (r_0). La LST a déjà montré sa pertinence pour décrire les fractionnements d'éléments entre un liquide silicaté et des phases minérales telles que l'olivine (Beattie et al., 1994), ou encore le clinopyroxène et plagioclase (Blundy et al., 1994). La Figure 45b montre un exemple de coefficients de partage expérimentaux clinopyroxène/solution ionique modélisés suivant la LST (Blundy et al., 2000). Il a été observé que (i) la parabole devient de plus en plus étroite (module de Young E augmente) et (ii) un décalage du rayon idéal vers les faibles rayons ioniques (r_0 diminue) avec l'augmentation de la charge des éléments.

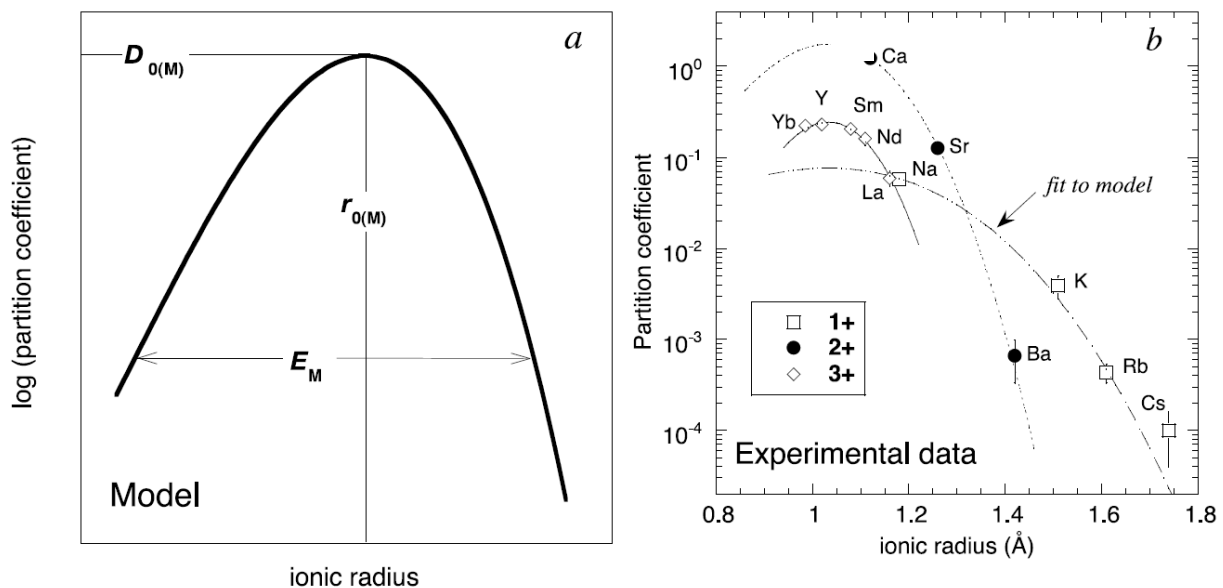


Figure 45. (a) Illustration du modèle lattice strain (Blundy et Wood, 2003) et (b) exemple de coefficients de partage expérimentaux clinopyroxène/solution ionique modélisés suivant la LST (Blundy et al., 2000).

Il a été récemment montré que cette théorie est applicable au fractionnement entre fluides et minéraux : un exemple est illustré Figure 46 montrant les coefficients de partage fluorine/fluide obtenus en milieu chloruré, sulfaté et nitraté à 90 °C par van Hinsberg et al., (2010). Pour une charge ionique n donnée et à partir de plusieurs coefficients de partage

minéral/fluide mesurés expérimentalement pour des conditions PTX fixées, il est possible d'obtenir le rayon ionique idéal r_0 ainsi que le coefficient de partage maximal D_0 par modélisation suivant l'équation 25. Les coefficients de partage des autres éléments en traces sont ensuite déduits par extrapolation. La Figure 40 montre également l'influence de la composition de la solution sur le fractionnement fluorine/fluide des éléments en traces. Trois exemples sont donnés avec des solutions contenant soit des chlorures (a), soit des nitrates (b), soit des sulfates (c). Ces anions sont des ligands potentiels pouvant complexer les métaux en traces dissous en solution aqueuse, modifiant la spéciation de ces éléments en traces. Le partitionnement des ETR entre fluide et minéral est donc également sensible à la spéciation de l'espèce fractionnant. On comprend alors l'intérêt de modéliser l'évolution de ces coefficients de partage en fonction de la composition de la solution pour reconstruire ensuite les caractéristiques physico-chimiques du paléo-fluide minéralisateur à partir de la mesure de la teneur en ETR dans le minéral hôte.

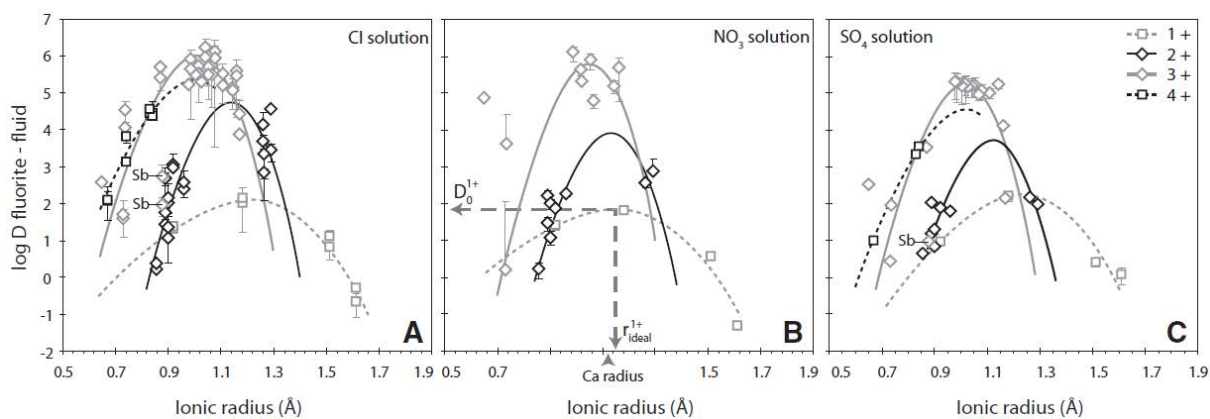


Figure 46. Exemples de coefficients de partage fluorine/fluide obtenus en présence de 2,5 wt% de (a) chlorures, (b) nitrates et (c) sulfates à 90 °C (van Hinsberg et al., 2010).

3. Protocole expérimental

3.1. Solution expérimentale

Une expérience de fractionnement uraninite/fluide d'éléments traces a été réalisée à l'aide d'une solution d'uranyle chlorurée de 250 ml à pH égal à 1 à température ambiante (0,01 M UO_2Cl_2 , 0,1 M HCl). Le protocole de préparation de cette solution est le même que pour les solutions utilisées lors de l'étude de la spéciation de l'U(VI) par spectroscopie Raman (paragraphe II.A.2.1.). A cette solution d'uranyle chlorurée ont été ajoutés les éléments en traces sous forme de sels chlorurés dissous. La liste des sels utilisés (composition, provenance et pureté) ainsi que les concentrations en éléments en traces théoriques de départ sont données dans la Table 12.

Table 12. Liste des éléments en traces et sels utilisés pour l'étude du fractionnement uranite/fluide

Elément	Charge	Rayon ionique (Å)	Sel utilisé	Fournisseur	Pureté (%)	masse de sel estimée (mg)	[Elements] _{initial} théorique (ppb) ^a
Li	1+	0.92	LiCl	Merck	98	30.54	20000
Na	1+	1.18	NaCl	Alfa	98	11.16	17702
K	1+	1.51	KCl	Alfa	98	9.20	19395
Mg	2+	0.89	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa	98	11.15	5273
Sr	2+	1.26	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa	98	4.01	5294
Pb	2+	1.29	PbCl_2	Merck	98	1.57	4693
Cu	2+	0.889	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	98	3.67	5483
Zn	2+	0.9	ZnCl_2	Alfa	98	3.26	6232
Mn	2+	0.96	MnCl_2	Merck	98	2.94	5140
Fe	2+	0.92	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Alfa	98	3.51	4853
Sc	3+	0.87	ScCl_3	Alfa	99.9	4.63	5508
La	3+	1.16	LaCl_3	Alfa	99.9	0.11	249
Ce	3+	1.143	CeCl_3	Alfa	99.9	0.12	273
Nd	3+	1.109	NdCl_3	Alfa	99.9	0.43	990
Dy	3+	1.027	$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa	99.9	0.64	1104
Ho	3+	1.015	HoCl_3	Alfa	99.9	0.50	1216

^a Calculé d'après la masse de sel estimée

3.2. Procédure expérimentale

La précipitation d'uraninite par réduction d'U(VI) en U(IV) a été réalisée en présence d'H₂ (4,5 bar) à 170 °C. Le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour l'étude de la réduction d'U(VI) en condition hydrothermale (paragraphe III.3.2 et III.3.3). Durant l'expérience, 4 prélèvements ont été réalisés en fonction du temps (0 h, 3 h, 7,5 h et 24 h). Pour chaque prélèvement, 2 aliquotes d'un total de 5 ml de solution sont échantillonnées : un pour servir à la purge et un pour l'analyse de la concentration en U et en éléments en traces. Les échantillons à analyser ont d'abord été filtrés (filtre Ø 0,200 µm) puis dilués dans HNO₃ (2%) suprapur.

En fin d'expérience, une partie de la poudre d'uraninite contenant les éléments en traces incorporés a été récupérée (0,19 g) et analysée par MET. La poudre d'uraninite restant (0,63 g) a été dissoute dans 20 ml de HNO₃ (1 M) suprapur chauffée à 90 °C pendant 3 jours dans le bol en téflon dans lequel l'expérience a été réalisée. Afin d'être analysée en U et éléments en traces, la solution obtenue est diluée dans HNO₃ (2%) suprapur.

3.3. Procédure d'analyse

3.3.a. Concentrations en U

Les concentrations en uranium dans la solution aqueuse expérimentale en fonction du temps ainsi que dans la solution obtenue par dissolution de l'uraninite dans HNO₃ (1 M) ont été déterminées par ICP-OES au laboratoire LIEC de Vandoeuvre-lès-Nancy (5 % d'incertitude ; limite de détection de 5 ppb). Les prélèvements provenant de la solution expérimentale ont été dilués par 10 dans HNO₃ (2%) suprapur. Une partie de la solution d'uraninite dissous a été dilués par 1000 dans HNO₃ (2%) suprapur.

3.3.b. Concentrations en éléments en traces

Les concentrations en élément en trace dans la solution aqueuse expérimentale en fonction du temps ainsi que dans la solution obtenue par dissolution de l'uraninite dans HNO_3 (1 M) ont été déterminées par ICP-MS (5 % d'incertitude) à l'ETH de Zurich (Suisse) au sein du groupe Trace Element and Micro Analysis, du laboratoire de chimie inorganique. La limite de détection de l'appareil pour chaque élément est donnée dans la Table 13. Quatre standards internes ont été utilisés : Be, Co, Rh et Ir. Les courbes de calibration ont été réalisées à l'aide d'étalons ne contenant pas de standard d'uranium.

Les prélèvements provenant de la solution aqueuse expérimentale en fonction du temps ont été dilués par 100 dans HNO_3 (2%) suprapur. En ce qui concerne la solution d'uraninite dissoute, sa concentration en uranium déterminée par ICP-OES est de 28000 ppm après correction du facteur de dilution. Une concentration en uranium aussi élevée génère des effets de matrice lors de l'analyse des éléments en traces. Afin de quantifier et de corriger cet effet de matrice, les concentrations en éléments en traces dans la solution d'uraninite dissous ont été obtenue à plusieurs facteurs de dilution : 50, 100, 200 et 1000. Les résultats sont discutés ci-après.

A noter que des analyses des éléments en traces ont également été réalisées par ICP-OES. Cependant, les concentrations en éléments en traces après dilution sont inférieures au seuil de détection de l'appareil aussi bien dans les prélèvements de la solution expérimentale que dans la solution d'uraninite dissous.

4. Résultats et discussion

4.1. Cinétique d'incorporation des éléments en traces dans l'uraninite.

Les concentrations en U et en éléments en traces dans chaque prélèvement de la solution expérimentale sont présentées dans la Table 13. La Figure 47 montre les

concentrations en éléments en traces en fonction du temps comparé à la cinétique de réduction de l'U(VI) dans la solution expérimentale. Pour la majorité des éléments en traces (Li, Na, Zn, Mg, Sr, Mn, Sc, La, Ce, Nd, Dy, Ho), leur concentration en fonction du temps suit la même décroissance que la concentration en U en fonction du temps. Pour l'ensemble de ces éléments en traces, la diminution de leur concentration ne représente pas plus de 15 % de la concentration initiale. Les analyses MET réalisées sur la poudre d'uraninite récupérée en fin d'expérience n'a montré aucune phase minérale autre que l'uraninite. De plus, des calculs thermodynamiques (base de donnée LLNL, code Phreeqc) montrent que la solution expérimentale est sous saturée vis à vis de toutes les phases des éléments en traces à 25°C comme à 170°C. Ceci démontre que la diminution de la concentration des éléments en traces dans la solution expérimentale en fonction du temps est due à l'incorporation de ces éléments, et non à la précipitation de phases contenant ces éléments. Cette diminution de la concentration avec le temps reflète donc la cinétique d'incorporation des éléments en traces dans l'uraninite au cours de sa précipitation suit à la réduction d'U(VI) en U(IV) en présence d'H₂.

La concentration en Mn chute rapidement jusqu'à 80% de sa valeur initiale suggérant une incorporation importante dans l'uraninite et plus rapide que celle des autres éléments en traces. Les concentrations des éléments Cu, Pb, Sr, et K en fonction du temps semblent constantes, suggérant une faible incorporation dans l'uraninite. La concentration en Fe augmente après 24 h. Cette augmentation est sans doute due à une contamination de l'échantillon en fer par corrosion de la valve de prélèvement composée d'acier inox, qui est pourtant située en partie froide après un refroidisseur. Cet élément n'a donc pas été pris en compte lors de la modélisation des données.

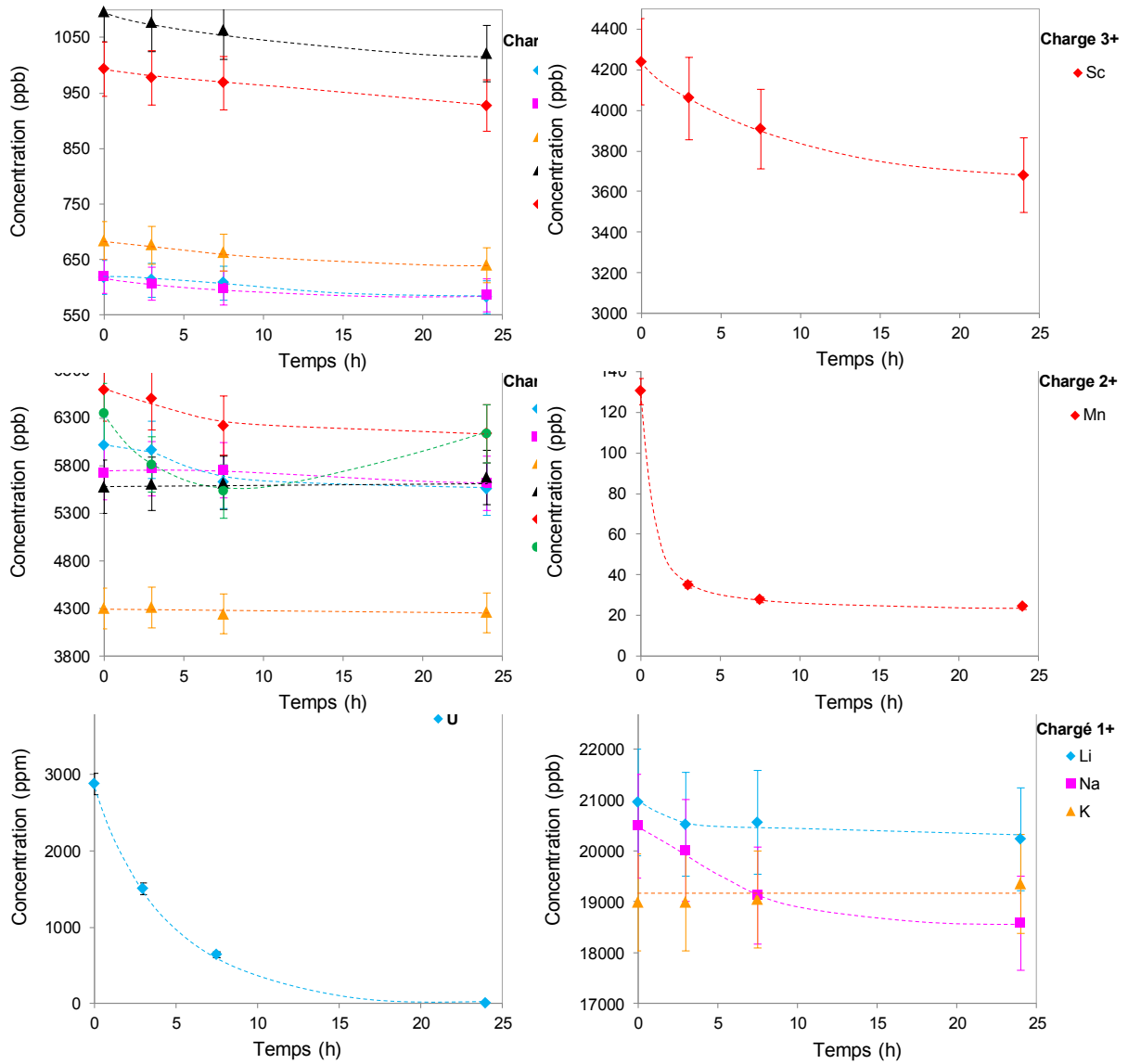


Figure 47. Concentrations en U et en éléments traces en fonction du temps à 170 °C en présence d'H₂ (4,5 bar) dans les premières 24 h.

Table 13. Concentrations en U et éléments en traces dans les prélèvements de la solution expérimentale et dans la solution d'uraninite dissous.

Element	Charge	Rayon ionique (Å)	[Elements] dans la solution expérimentale en fonction du temps (ppb) ^a				[Elements] dans la solution d'UO ₂ dissous en fonction du facteur de dilution (ppb) ^a				Limite de détection (l.d) (ppt)
			T _{initial}	T = 3 h	T = 7.5 h	T _{final} = 24 h	50	100	200	1000	
Li	1+	0.92	20956	21525	20563	20228	76	58	31	<l.d	21
Na	1+	1.18	20488	20006	19122	18581	215	355	246	<l.d	824
K	1+	1.51	18993	19592	19050	19354	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	1422
Mg	2+	0.89	6009	5964	5627	5552	294	236	272	688	506
Sr	2+	1.26	5729	5867	5750	5615	48	53	62	126	6
Pb	2+	1.29	4298	4314	4244	4256	508	512	519	532	15
Cu	2+	0.889	5576	5708	5616	5677	930	1456	1823	2490	45
Zn	2+	0.9	6591	6498	6219	6135	90	161	221	315	210
Mn	2+	0.96	130	35	28	24	75	122	164	327	23
Fe	2+	0.92	6342	5812	5529	6130	3241	5248	6922	10670	1966
Sc	3+	0.87	4237	4058	3906	3681	2052	3232	4134	5780	32
La	3+	1.16	618	613	608	582	17	16	14	<l.d	2
Ce	3+	1.143	619	606	598	585	15	14	11	<l.d	2
Nd	3+	1.109	684	676	662	640	14	11	6	<l.d	5
Dy	3+	1.027	1096	1077	1063	1021	28	37	54	188	5
Ho	3+	1.015	993	977	968	927	21	26	32	98	1
U	6+	1.06	2880×10 ³	1510×10 ³	640×10 ³	0		28000×10 ³			5000

^a Valeurs avec 5 % d'incertitude

4.2. Quantification des éléments en traces incorporés dans l'uraninite

Pour le calcul des coefficients de partage uraninite/fluide des éléments en traces, il est nécessaire de déterminer la concentration de ces éléments incorporés dans l'uraninite précipitée lors de la réduction de l'U(VI) en U(IV). Pour cela, deux méthodes sont envisageables : la quantification par uraninite dissous ou par perte d'éléments en traces dans la solution expérimentale.

4.2.a. Quantification par dissolution d'uraninite

La méthode consiste à récupérer la poudre d'uraninite en fin d'expérience et la dissoudre dans 1 M HNO₃ chauffée à 90 °C à l'aide d'une plaque chauffante, puis doser les différents éléments en traces en solution. La forte concentration en U dans cette solution (28000 ppm) induit des effets de matrices. En effet, les concentrations en éléments en traces mesurées dans la solution issues de la dissolution de l'uraninite dépendent du facteur de dilution, et donc de la concentration en uranium dans la matrice. Ces effets de matrice sont mis en évidence dans la Table 13 dans laquelle les concentrations en éléments en traces dans la solution d'uraninite dissous sont présentées à plusieurs facteurs de dilutions : 50, 100, 200 et 1000. Les concentrations sont corrigées suivant leur facteur de dilution. Les résultats montrent que la concentration en un élément en trace dépend du facteur de dilution. La Figure 48 représente l'évolution de la concentration de certains éléments en traces en fonction du facteur de dilution. La concentration des éléments Mn et Cu semble être constante à facteur de dilution infinie (Figure 48a). C'est également le cas des éléments Sc, Zn et Fe. La concentration des éléments Dy, Ho et Sr montre une évolution linéaire en fonction de du facteur de dilution, rendant difficile l'estimation de la concentration de ces éléments (Figure 48a). Cette évolution a également été observée pour les éléments Pb et Mn. En ce qui concerne les éléments Li, La, Ce et Nd, ils n'ont pas été détectés dans l'échantillon dilué par

1000. Le potassium quant à lui n'est détecté dans aucun échantillon quel que soit le facteur de dilution (Table 13).

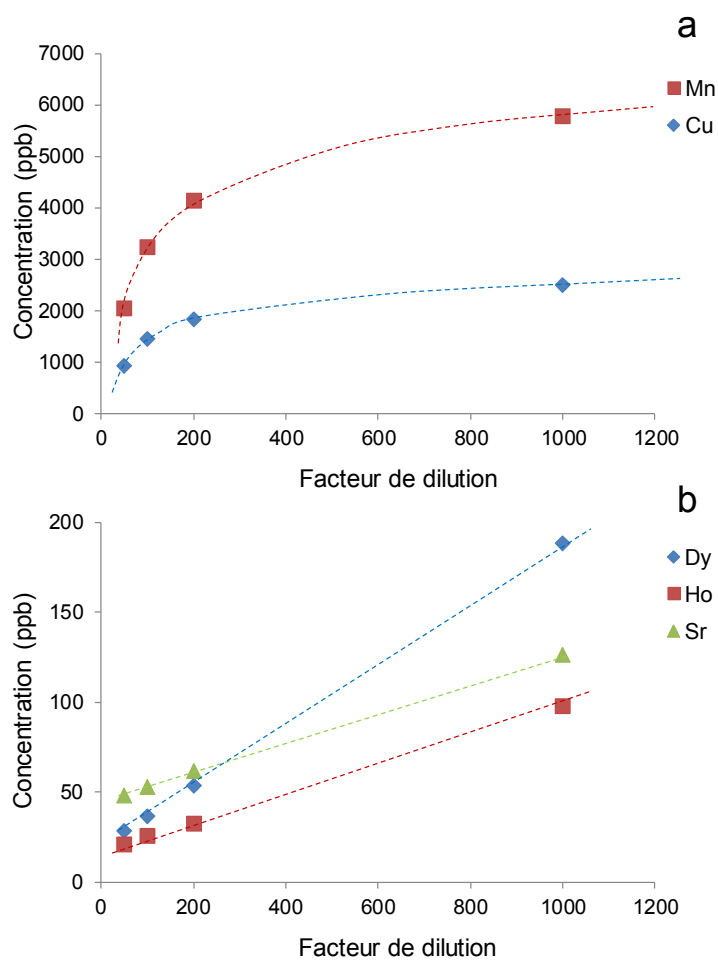


Figure 48. Evolution de la concentration en élément en trace en fonction du facteur de dilution obtenue par ICP-OES : (a) évolution logarithmique et (b) évolution linéaire.

Il est à noter que les standards internes (Be, Co, Rh et Ir) ajoutés aux échantillons lors de leur dilution, ont été également impactés par les effets de matrice dans les différents échantillons dilués. A partir de la concentration initiale connue des standards, il a été possible d'obtenir une correction de l'effet de matrice sur ces standards, et cela pour chaque facteur de dilution. Les concentrations des éléments en traces présentées dans la Table 13 et sur la Figure 48 tiennent compte de ces corrections mais reste malgré tout impactées par des effets de matrice.

Une estimation des concentrations des éléments Mn, Cu, Zn et Sc incorporés dans l'uraninite est possible à dilution infinie (le fer n'étant pas pris en compte étant donné la contamination possible par la valve de prélèvement du dispositif expérimental). En effet, plus le facteur de dilution est important, plus l'erreur sur la mesure liée aux effets de matrice est faible. Cependant, quantifier l'erreur sur cette estimation reste difficile étant donné que les étalons utilisés pour obtenir les courbes de calibration ne contenaient pas d'uranium.

L'évolution linéaire de la concentration des éléments Dy, Ho, Pb et Sr ne permet pas d'estimer une concentration pour ces éléments à facteur de dilution infinie. Même en utilisant les concentrations obtenues avec un facteur de dilution de 1000, là encore, l'erreur liée aux effets de matrice est sans doute importante et difficilement quantifiable. Augmenter le facteur de dilution pourrait être envisageable. Mais dans ce cas, la concentration de la majorité des éléments en traces serait en dessous du seuil de détection de l'instrument, comme c'est déjà le cas pour les éléments K, Li, Na, Ce et Nd.

Ces résultats d'analyse montrent le fort impact de l'uranium en concentration élevée sur la mesure de la concentration des éléments en traces dans la solution d'uraninite dissous. Malgré les précautions prises (facteurs de dilution, standards internes), il est difficile de se soustraire aux effets de matrice de l'appareil et donc obtenir des concentrations en éléments en traces incorporés précises et justes. Une seconde méthode est envisageable : la perte d'éléments en traces dans la solution expérimentale.

4.2.b. Quantification par perte en solution

Cette méthode se base sur la perte en concentration d'un élément trace i entre la solution initial ($[i]_{initial}$ en ppm) et la solution finale en fin d'expérience ($[i]_{final}$ en ppm). Cette méthode suppose toutefois que l'intégralité de la perte en solution est attribuable au fractionnement fluide-minérale et qu'aucun autre processus, sorption ou précipitation par

exemple, ne vient se superposer. Les arguments permettant d'exclure ces processus sont donnés dans le paragraphe 4.1.

Dans ce calcul intervient la masse d'uraninite précipitée m_{UO_2} (g). Etant donné que tout l'U(VI) dissous a précipité sous forme d'uraninite, la masse d'uraninite précipitée est déduite de la concentration initiale en U (2880 ppm, Table 13) dans la solution de volume V_S (0,250 kg) suivant l'équation (26) :

$$m_{UO_2} = \frac{[U]_{initial} \times V_S \times 10^{-3}}{M_U} \times M_{UO_2} = \frac{2880 \times 0,250 \times 10^{-3}}{238} \times 270 = 0,82 \text{ g} \quad (26)$$

L'expression de la concentration $[i]_{UO_2}$ (en ppm) d'un élément en trace i incorporé dans l'uraninite est la suivante :

$$[i]_{UO_2} = \frac{([i]_{S_{initial}} - [i]_{S_{final}}) \times V_S}{m_{UO_2} \times 10^{-3}} \quad (27)$$

Les résultats sont donnés dans la Table 14. A partir de ces données, les coefficients de partage entre fluide et uraninite ont pu être calculés.

4.3. Calcul des coefficients de partage et modélisation LST

L'expression du coefficient de partage uraninite/fluide $D_i(UO_2 - fluide)$ d'un élément i est le rapport entre sa concentration dans l'uraninite précipitée ($[i]_{UO_2}$ en ppm) et celle dans la solution finale ($[i]_{S_{final}}$ en ppm). Son expression est la suivante :

$$D_i(UO_2 - fluide) = \frac{[i]_{UO_2}}{[i]_{S_{final}}} \quad (28)$$

Les coefficients de partage uraninite/fluide des différents éléments sont donnés dans la Table 14. A partir de ces coefficients de partage expérimentaux, les paramètres r_0 , D_0 et E ont été calculés suivant l'équation 25 à l'aide du logiciel XSTAT (Table 15). La parabole modélisée pour les éléments d'une charge donnée permet d'obtenir le coefficient de partage théorique prédit par la LST pour chaque élément. La Figure 49 montre le logarithme des

coefficients de partage expérimentaux entre fluide et uraninite pour l'ensemble des éléments en traces étudiés en fonction du rayon ionique des éléments pour une charge ionique donnée. L'erreur sur le logarithme des coefficients de partage correspond à la taille des symboles. Les données modélisées suivant l'équation 25 apparaissent sous forme de paraboles sur cette même figure. Seules les paraboles correspondant aux charges ioniques 1+ et 2+ ont pu être modélisées. Les paraboles sont de plus en plus étroites et le rayon ionique idéal diminue avec l'augmentation de la charge des éléments. Ces observations sont en accord avec les tendances observées par Van Hisberg et al., (2010) pour le fractionnement fluorine/fluide et par Blundy et al. (2000) pour le fractionnement clinopyroxène/liquide silicaté.

Table 14. Concentrations des éléments en traces incorporés dans l'uraninite et leurs coefficients de partage uraninite/fluide.

Element	Charge	Rayon ionique (Å)	[Elements] dans UO ₂ ^a (ppb)	log D (UO ₂ /fluide)
Li	1+	0.92	341229	1.23
Na	1+	1.18	962649	1.71
K	1+	1.51	225052	1.07
Mg	2+	0.89	280381	1.70
Sr	2+	1.26	129238	1.36
Pb	2+	1.29	71000	1.22
Cu	2+	0.889	129422	1.36
Zn	2+	0.9	211631	1.54
Mn	2+	0.96	30689	3.10
Fe	2+	0.92	64405	1.02
Sc	3+	0.87	230365	1.80
La	3+	1.16	19109	1.52
Ce	3+	1.143	20349	1.54
Nd	3+	1.109	23966	1.57
Dy	3+	1.027	35837	1.55
Ho	3+	1.015	33488	1.56
U	6+	1.06		

^a Calculé à partir de la perte en solution

Table 15. Paramètres obtenus par modélisation des coefficients de partage expérimentaux d'après l'équation 25.

	Eléments 1+	Eléments 2+
log D_0	1,72	3,44
E	12,3	117,3
r_0	1,22	1,09

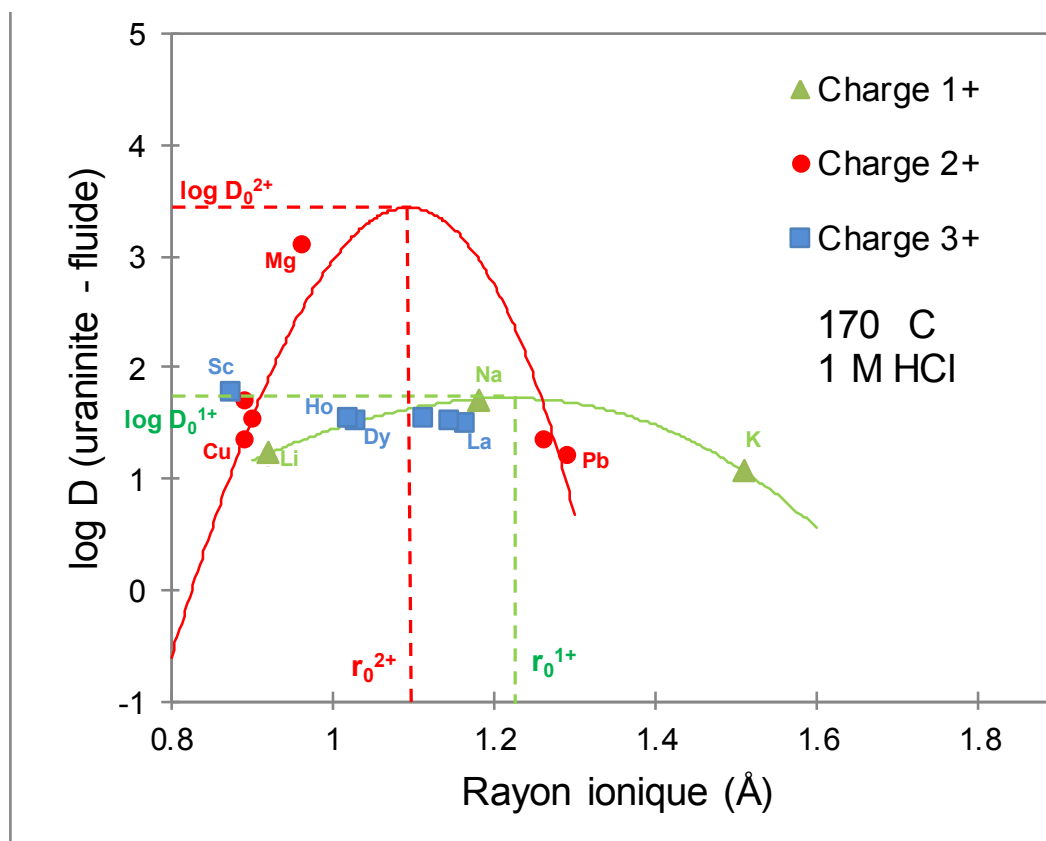


Figure 49. log D (uraninite – fluide) en fonction du rayon ionique de chaque cation chargé 1+, 2+ ou 3+. Les courbes représentent la modélisation des données suivant l'équation 25.

Concernant les éléments de charge ionique 3+ (5 Terres Rares et Sc), le logarithme de leur coefficient de partage reste quasiment constant quel que soit le rayon ionique. La modélisation d'une parabole suivant l'équation 25 n'a donc pas été possible en utilisant uniquement ces données. Les logarithmes des coefficients de partage des éléments Ho et Dy sont respectivement 1,55 et 1,56 et se situent entre les logarithmes des coefficients de partage de Sc à gauche et La, Ce, Nd à droite (Figure 49). Des coefficients de partage plus importants

devraient être attendus pour Ho et Dy étant donné leur rayon ionique respectif 1,015 Å et 1,027 Å proche de celui de l'uranium tétravalent (1,00 Å) et qui devrait donc faciliter leur incorporation dans l'uraninite. Des valeurs de $\log D$ plus élevées pour les éléments Ho et Dy permettraient de contraindre le modèle afin de calculer les paramètres r_0 , D_0 et E , et modéliser une parabole pour les cations chargés 3+.

Cela étant, il est intéressant de comparer les données présentées dans la Figure 49 avec celles présentées dans la Figure 46a, provenant de l'étude réalisée par van Hinsberg et al. (2010) sur le fractionnement fluorine/fluide des éléments en traces en milieu chloruré à 90 °C. Dans l'étude de van Hinsberg et al. (2010), les cations de charge 3+ et de rayon ionique compris entre 0,9 et 1,1 Å ont des coefficients de partage fluorine/fluide relativement similaires. Cette observation est donc en accord avec les coefficients de partage uraninite/fluide obtenus pour les cations chargés 3+. Il est également à noter que les coefficients de partages uraninite/fluide pour les éléments chargés 2+ et 3+ sont deux à trois ordres de grandeurs plus petits que ceux obtenus pour le fractionnement fluorine/fluide. Ceci montre que l'incorporation des éléments en traces est plus importante dans la fluorine à 90 °C que dans l'uraninite à 170 °C. En plus de la température et de la phase minérale hôte, le mécanisme de précipitation du minéral est un paramètre qui diffère de l'étude de van Hinsberg et al. (2010). En effet, la précipitation de la fluorine quasi instantanée est induite par sursaturation en fluorure. Dans le cas de l'uraninite, la précipitation est provoquée par réduction de l'U(VI) en solution en U(IV). La réduction de la quantité initiale d'U(VI) dissous est totale au bout de 24 h d'expérience dans le cas présent. Bien que cette première étude ne permette pas d'investiguer le rôle de la cinétique de précipitation sur le processus de fractionnement des ETR entre fluide et minéral hôte, ce dernier processus a certainement une influence sur l'incorporation des éléments en trace.

Dans cette étude, les coefficients de fractionnement de seulement 6 cations chargés 3+ dont 5 ETR ont été mesurés lors d'une seule expérience. En comparaison, van Hinsberg et al. (2010) ont investigué le fractionnement fluorine/fluide de 19 cations chargés 3+ dont 12 ETR lors de deux expériences identiques. Les difficultés à calculer les paramètres r_0 , D_0 et E et modéliser une parabole pour les cations 3+ par manque de données montre la nécessité de réitérer ces expériences plusieurs fois et avec d'autres éléments en traces pour mieux contraindre ces coefficients de partage et donc nos modélisations suivant le formalisme de la LST. Cette remarque est également valable pour les autres séries de données, notamment pour les cations chargés 2+. En effet, seul le logarithme du coefficient de partage de Mn (3,10) permet de contraindre le modèle et d'obtenir un rayon idéal r_0^{2+} et un coefficient de partage maximal D_0^{2+} (Figure 49). Il n'en reste pas moins que cette expérience pionnière montre tout le potentiel de l'étude des fractionnements des ETR entre fluide et uraninite en conditions contrôlées pour mieux comprendre les paramètres influençant ce processus dans la nature, et notamment lors de la formation des gisements d'uranium sous discordance.

5. Conclusions

Basé sur un protocole expérimental robuste, cette étude pionnière du fractionnement d'éléments traces dans l'uraninite par réduction de l'U(VI) en U(IV) a permis d'obtenir les premiers coefficients de partage uraninite/fluides en condition hydrothermale (170 °C). Les tendances des coefficients de partage expérimentaux en fonction du rayon ionique pour une charge donnée sont cohérentes avec le modèle de la LST. Les résultats obtenus pour les cations 1+ et 2+ ont été modélisés suivant la LST et des paramètres (r_0 , D_0 et E) propres aux conditions expérimentales sont proposés. Le nombre insuffisant de cations chargés 3+ investigués dans cette étude n'a pas permis de modéliser les données obtenues pour cette série d'éléments. Toutefois, la tendance des coefficients de partage des cations chargés 3+ en

fonction du rayon ionique est en accord avec les résultats obtenus par van Hinsberg et al. (2010) et encourage à investiguer le fractionnement d'autres éléments.

Le fractionnement de seulement 5 ETR et qui plus est en milieu faiblement chloruré (0,1 M HCl), ne permet pas dans l'immédiat de représenter les concentrations en ETR incorporés les uraninites à la manière des spectres ETR normalisés aux chondrites. Afin d'obtenir des résultats statistiquement fiables, cette étude devra être poursuivie avec la totalité des ETR et d'autres éléments traces. Les problèmes analytiques liés aux effets de matrice dans la solution d'uraninite dissoute par HNO₃ encouragent à affiner le protocole d'analyse des ETR dans des solutions concentrées en U en utilisant des standards contenant de l'U. Il est également important de réaliser une expérience à blanc sans U pour s'assurer de la non précipitation des ETR à 170°C, 0.1M HCl et 4,5 bar d'H₂.

Ces études devront être réalisées aux températures et pressions représentatives des conditions de formation des différents types de gisement d'U. L'influence sur les coefficients de partage uraninite/fluide de certains paramètres tels que la température, la nature du ligand, sa concentration, la cinétique de précipitation de l'uraninite ou encore le pH seront également des paramètres à investiguer. Ceci nécessitera en amont de solides connaissances de la spéciation de l'U et des ETR en fonction de ces différents paramètres, connaissances à l'heure actuelle très limitées.

CHAPITRE V : CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Transport de l'U

Ce travail de thèse aboutit à dresser un premier bilan de la spéciation de l'U(VI) dans les fluides chlorurés (0 – 12 M LiCl) acides (pH = 1 à 25 °C) à haute température (25 °C à 350 °C). La spéciation de l'U(VI) en condition hydrothermale a été investiguée à l'aide de deux outils spectroscopiques couplés à deux dispositifs originaux : (i) dans des capillaires en silice pure par spectroscopie Raman et (ii) dans une cellule en carbone vitreux par spectroscopie d'absorption de rayons X. Les études de la spéciation de l'U(VI) par ces deux méthodes montrent les mêmes tendances : une augmentation de la complexation de l'U(VI) avec l'augmentation de la température et de la chlorinité. La spectroscopie Raman a permis de distinguer chacun de ces complexes d'uranyle chlorurés $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_m\text{Cl}_n^{2-n}$ avec n allant de 0 à 5. Les spectres Raman ont également mis en évidence la coexistence de plusieurs de ces complexes chlorurés à une température et une chlorinité donnée. A partir de ces données, des valeurs de constantes d'équilibres à haute température ont été proposées.

La spectroscopie Raman a également révélé l'existence d'un complexe non identifié et majoritaire à partir de 3 M LiCl et 150 °C. Ce complexe est prédominant dans les conditions de formation des gisements associés aux discordances (6 à 9 M LiCl – 120 à 200 °C). L'identification de ce complexe inconnu est donc primordiale. Le profil de sa bande de vibration au Raman étant bien différent de ceux des complexes $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_m\text{Cl}_n^{2-n}$, une stoechiométrie différente est suggérée. La spectroscopie d'absorption de rayon de rayon X ne révèle pourtant aucun changement ni en terme de distance des voisins de l'U, ni en terme nature des voisins dans la première sphère de coordination. L'hypothèse la plus probable est que les molécules d'eau liées à l'uranyle soient remplacées par les groupements OH^- formés à haute température. Ainsi les complexes $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_m\text{Cl}_n^{2-n}$ et $\text{UO}_2(\text{O},\text{OH})_m\text{Cl}_n^{2-(m+n)}$ peuvent avoir la même réponse par spectroscopie d'absorption X en terme de premiers voisins mais une réponse différente par spectroscopie Raman en terme de fréquence de vibration. Enfin, la

perte des oxygènes apicaux identifiés par spectroscopie EXAFS dans les solutions à 12 M LiCl et 300/350 °C contenue dans la cellule en carbone vitreux pose la question d'un transport de l'uranium sous forme d'U(IV) ou U(VI) dans des fluides chlorurés faiblement réducteurs. Cette remarque relance la problématique concernant l'origine des minéralisations uranifères tardives dans les gisements associés aux discordances, à savoir si ces dépôts tardifs proviennent d'un nouvel épisode minéralisateur ou bien d'une remobilisation par des fluides.

Cette première étude de spéciation est réalisée à pH égal à 1 à température ambiante. L'hypothèse d'un complexe $UO_2(O,OH)_mCl_n^{2-(m+n)}$ nécessite une augmentation du pH à haute température et haute chlorinité afin de former des complexes hydroxylés. De plus, l'étude expérimentale de solubilité de l'uranate de sodium à 150 °C en milieu chloruré réalisée par Rozsypal (2009) montre que les concentrations en U observées dans les inclusions fluides associées aux gisements sous discordance sont atteintes pour des valeurs de pH situées entre 3 et 4,5. Ces différents résultats montrent le besoin d'étudier la spéciation de l'U(VI) à pH compris entre 1 et 4, d'autant plus que la stabilité et la nature des complexes hydroxylés à haute température est peu connue. Un tel travail passera nécessairement par l'étude de la spéciation de l'U(VI) à pH compris entre 1 et 4 et à haute température d'abord en l'absence de chlorures puis en milieu chloruré. Cette étude par spectroscopie Raman semble être limitée étant donné (i) les réactions photochimiques observées sous l'effet du laser et (ii) les fréquences de vibrations très proches des complexes chlorurés et hydroxylés. Le couplage des données avec d'autres outils spectroscopiques tel que la spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps ou la spectroscopie UV-visible est posée.

Quels que soient les résultats attendus de ces compléments d'études sur la spéciation de l'uranyle en solution chlorurée, le travail présenté ici a clairement mis en évidence les capacités de transport de l'U(VI) par des fluides chlorurés acides jusqu'à 350 °C. Ainsi cette première partie du travail de thèse explique le tonnage élevé des gisements d'U associés aux

discordances et souligne le rôle favorable des saumures chlorurées. Les données de spéciation de l'U(VI) obtenues lors de cette étude pourront être également appliquées à d'autres gisements d'uranium associés à des circulations de saumures chlorurées tels que les gisements associés à des effondrements brèchiques, les gisements synmétamorphiques, les gisements de type veine ou encore certains gisements associés à du volcanisme.

Dépôt de l'U

Les expériences de réduction de l'U(VI) présentées dans cette étude sont les premières jamais réalisées à haute température et en milieu chloruré acide. L'utilisation d'un protocole expérimental robuste a permis d'obtenir des cinétiques de réduction pour 4 agents réducteurs potentiellement participant aux processus de dépôt de l'U dans les gisements associées aux discordances : H₂, CH₄, Fe(II) et C-Graphite. Les résultats montrent en premier lieu que Fe(II) dissous en solution aqueuse n'est pas efficace dans les conditions expérimentales. De plus, la réduction de l'U(VI) par Fe(II) par réaction surfacique sur des minéraux ferreux comme il a déjà été montré à température ambiante n'est probablement pas responsable des minéralisations massives et localisées observées dans les gisements d'U associées aux discordances. Fe(II) ne semble donc pas être un réducteur responsable du dépôt de l'uranium dans ces gisements.

Par contre, la réactivité importante de H₂, CH₄, et C-Graphite en font des réducteurs tout à fait envisageables. Les calculs prédictifs de durée nécessaire à la formation des gisements associés aux discordances montrent clairement que la cinétique de réduction de l'U(VI) en uraninite n'est pas le facteur limitant. La concentration en U dans les fluides minéralisateurs ainsi que les processus de production des gaz réducteurs contrôleraient le temps de formation de ces gisements. Ces gaz réducteurs très réactifs peuvent être mobilisés via les circulations fluides à travers les systèmes de failles inverses observés dans les

gisements associés aux discordances. Dans cette configuration, ces gaz réducteurs pourraient être à l'origine du caractère massif et focalisé des minéralisations des gisements d'U associés aux discordances.

Ces conclusions mettent en évidence certaines perspectives de recherche qui vont au-delà du processus de réduction de l'U(VI) et qui sont pourtant primordiales à la compréhension de la formation des gisements sous discordance : les origines de ces gaz réducteurs. Les processus de production d'H₂, basés sur l'analogie avec les processus de production d'H₂ par altération hydrothermale de minéraux porteurs de Fer(II) en environnement ultramafique, pourraient résulter de l'oxydation de minéraux ferreux du socle cristallin. La production de méthane pourrait provenir de l'altération du graphite ou encore par des réactions de type Fischer-Tropsch à partir du CO₂ profond. Ces hypothèses sont à vérifier par des études expérimentales en condition de formation des gisements associés aux discordances afin de déterminer les cinétiques de production et les quantités de gaz produites. De telles données pourront être utilisées dans les modèles décrivant la cinétique de formation des gisements associés aux discordances, modèles basés à l'heure actuelle uniquement sur la concentration en U dans les fluides minéralisateurs et la vitesse de circulation de ces fluides.

Les différences de cinétiques de réduction de l'U(VI) observées en présence d'H₂ en fonction de la chlorinité et du pH montre encore une fois l'intérêt d'étudier la spéciation de l'U(VI) en fonction de la chlorinité et du pH car la compréhension de la cinétique de réduction passe avant tout par une bonne connaissance de la spéciation. Les expériences de réduction réalisées lors cette thèse ont toutes été faites à chlorinité inférieure ou égale à 3 M LiCl et à pH égal à 1 à température ambiante pour des raisons liées à la tenue chimique de l'autoclave en titane utilisé bien que ce dernier soit équipé d'un bol en téflon interne. Des mesures de cinétiques de réduction devront être réalisées à chlorinité plus élevée (> 6 M LiCl) et à pH compris entre 3 et 4 à haute température afin d'être en meilleure adéquation avec les

conditions de formation des gisements d'U associés aux discordances. Enfin d'autres réducteurs que ceux étudiés dans ce travail sont invoqués dans la littérature tels que H₂S ou encore CO. Des expérimentations avec ces donneurs d'électrons potentiels mériteraient d'être réalisées.

Fractionnement uraninite/fluide d'éléments en traces

Les premiers coefficients de partage uraninite/fluides de 16 éléments en traces, dont 5 ETR (Ho, Dy, La, Ce et Nd) ont été obtenus à partir de la réduction d'U(VI) en U(IV) à 170 °C et 0,1 M HCl. Ces coefficients de partage mesurés expérimentalement sont en accord avec le modèle de la Lattice Strain Theory (LST), modèle basé sur la capacité d'une structure cristalline à s'accommoder sous l'effet d'un cation de charge et rayon ionique donné entrant dans la structure d'un minéral. Les données modélisées suivant la LST pour les éléments de charge 1+ et 2+ permettent d'obtenir par extrapolation les coefficients de partage uraninite/fluide pour un cation de rayon ionique donné et de charge 1+ ou 2+ dans les conditions expérimentales. Concernant les 6 éléments chargés 3+ (Sc + ETR), le nombre insuffisant d'éléments n'a pas permis de réaliser une modélisation des coefficients de partage basée sur la LST.

Cette étude pionnière réalisée en condition hydrothermale est en accord avec le modèle de la LST bien que ce modèle soit basé sur le fractionnement d'éléments entre minéral et magma. L'évolution des coefficients de partage uraninite/fluide obtenue est similaire à celle obtenue par van Hinsberg et al. (2010) qui a étudié le fractionnement fluorine/fluide d'éléments en traces à 90 °C pour différents ligands.

Ces premiers résultats encourageant incitent à poursuivre et élargir cette étude avec d'avantage d'éléments notamment pour les ETR. Suivant le type de gisement d'uranium étudié, des coefficients de partage pourront être mesurés en fonction de différents paramètres

tel que la température, le pH, le ligand ou encore la concentration en ligand. Ces données modélisées pourraient permettre de prédire les coefficients de partage en fonction de ces différents paramètres. Par le biais de ces coefficients de partage et des analyses en ETR dans les oxydes d'uranium, il sera alors possible de remonter à la composition en ETR du fluide minéralisateur. Par ailleurs, de telles données pourraient certainement contribuer à identifier la source des ETR et donc être une aide à l'identification de la source de l'uranium.

Evidemment, l'influence sur les coefficients de partage des paramètres cités, sous-entend de connaître la spéciation de l'U dans les conditions *PTX* fixées. Cette remarque valable aussi bien pour l'étude du transport de l'U, son dépôt ou encore pour le fractionnement des ETR dans les uraninites montrent l'importance cruciale d'obtenir des données sur la spéciation de l'U à différentes conditions *PTX*.

BIBLIOGRAPHIE

- Aaberg, M., Ferri, D., Glaser, J., and Grenthe, I., 1983, Structure of the hydrated dioxouranium(VI) ion in aqueous solution. An x-ray diffraction and proton NMR study: *Inorganic Chemistry*, v. 22, no. 26, p. 3986–3989, doi: 10.1021/ic00168a033.
- Aghbelagh, Y.B., and Yang, J., 2014, Effect of graphite zone in the formation of unconformity-related uranium deposits: Insights from reactive mass transport modeling: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 144, Part A, p. 12–27, doi: 10.1016/j.gexplo.2014.01.020.
- Ahrland, S., 1951, On the Complex Chemistry of the Uranyl Ion. VI. The Complexity of Uranyl Chloride, Bromide and Nitrate: *Acta Chemica Scandinavica - ACTA CHEM SCAND*, v. 5, p. 1271–1282, doi: 10.3891/acta.chem.scand.05-1271.
- Alexandre, P., and Kyser, T.K., 2005, Effects of cationic substitutions and alteration in uraninite, and implications for the dating of uranium deposits: *Canadian Mineralogist*, v. 43, p. 1005–1017, doi: 10.2113/gscanmin.43.3.1005.
- Alexandre, P., Kyser, K., Polito, P., and Thomas, D., 2005, Alteration Mineralogy and Stable Isotope Geochemistry of Paleoproterozoic Basement-Hosted Unconformity-Type Uranium Deposits in the Athabasca Basin, Canada: *Economic Geology*, v. 100, no. 8, p. 1547–1563, doi: 10.2113/gsecongeo.100.8.1547.
- Alexandre, P., Kyser, K., Thomas, D., Polito, P., and Marlat, J., 2009, Geochronology of unconformity-related uranium deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada and their integration in the evolution of the basin: *Mineralium Deposita*, v. 44, no. 1, p. 41–59, doi: 10.1007/s00126-007-0153-3.
- Allen, P.G., Bucher, J.J., Shuh, D.K., Edelstein, N.M., and Reich, T., 1997, Investigation of Aquo and Chloro Complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy: *Inorganic Chemistry*, v. 36, no. 21, p. 4676–4683, doi: 10.1021/ic970502m.
- Antonio M. R. and Sonderholm L., 1994, *The Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements*. Springer, New York.
- Asano, M. & Koningstein J.A., 1982, Time-resolved pulsed-laser Raman studies at the nanosecond level of an aqueous solution of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. *Can. J. Chem*, v. 60, p. 2207–2215.
- Awasthi, S.P. & Sundaresan, M., 1980, Spectrophotometric & calorimetric study of uranyl cation/chloride anion system in aqueous solution. *Indian Journal of Chemistry*, v. 20A, p. 378–381.
- Baudemont, D., and Pacquet, A., 1999, The Sue D and E Uranium Deposits, Northern Saskatchewan: Evidence for Structurally Controlled Fluid Circulation in the Athabasca Basin: p. 85–94.

- Bazarkina, E.F., Pokrovski, G.S., Hazemann, J.L., 2014, Structure, stability and geochemical role of palladium chloride complexes in hydrothermal fluids: GCA, in press.
- Bazarkina, E.F., Pokrovski, G.S., Zotov, A.V., Hazemann, J.L., 2010, Structure and stability of cadmium chloride complexes in hydrothermal fluids: *Chemical Geology*, v. 276, p. 1-17.
- Bean, A. C., Xu, Y., Danis, J. A., Albrecht-Schmitt, T. E., Scott, B. L. and Runde, W., 2002, Aqueous Reactions of U(VI) at High Chloride Concentrations: Syntheses and Structures of New Uranyl Chloride Polymers. *Inorg. Chem.*, v. 41, p. 6775–6779.
- Beattie, P., 1994, Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: Implications for the nature of mineral/melt partitioning: *Chem. Geol.*, v. 117, p. 57-71.
- Bendall, P.J., Fitch, A.N., and Fender, B.E.F., 1983, The structure of Na₂UCl₆ and Li₂UCl₆ from multiphase powder neutron profile refinement: *Journal of Applied Crystallography*, v. 16, no. 2, p. 164–170, doi: 10.1107/S0021889883010201.
- Berndt, M.E., Allen, D.E., and Seyfried, W.E., 1996, Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bar: *Geology*, v. 24, no. 4, p. 351–354, doi: 10.1130/0091-7613(1996)024<0351:ROCDSO>2.3.CO;2.
- Beyer, S.R., Kyser, K., Hiatt, E.E., Fraser, I., 2010, Geological evolution and exploration geochemistry of the Boomerang Lake unconformity-type uranium prospect, Northwest Territories, Canada. In *The challenge of finding new mineral resources: global metallogeny, innovative exploration, and new discoveries* (eds. R. J. Goldfarb, E. E. Marsh and T. Monecke): *Soc. Econ. Geol. Spec. Publ.*, v. 15, p. 675–702.
- Blundy, J.D., Dalton, J.A., 2000, Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems and implications for mantle metasomatism: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 139, p. 356-371.
- Blundy, J.D., and Wood, B.J., 1994, Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli: *Nature*, v. 372, p. 452-454.
- Blundy, J.D., and Wood, B.J., 2003, Partitioning of trace elements between crystals and melts: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 210, p. 383–397.
- Boiron, M.-C., Cathelineau, M., and Richard, A., 2010, Fluid flows and metal deposition near basement/cover unconformity: lessons and analogies from Pb–Zn–F–Ba systems for the understanding of Proterozoic U deposits: *Geofluids*, v. 10, no. 1-2, p. 270–292, doi: 10.1111/j.1468-8123.2010.00289.x.
- Bonhoure, J., 2007, *Géochimie des éléments de terres rares et du plomb dans les oxydes d'uranium*: Nancy 1, 395 p.
- Bonhoure, J., Kister, P., Cuney, M. and Deloule, E., 2007, Methodology for rare earth element determinations of uranium oxides by ion microprobe: *Geostan. Geoanal. Res.*, v. 31, p. 209–225.

- Boyle, D.R., 1982, The formation of basal-type uranium deposits in south central British Columbia: *Economic Geology*, v. 77, no. 5, p. 1176–1209, doi: 10.2113/gsecongeo.77.5.1176.
- Bray, C. J., Spooner, E. T. C., and Longstaffe, F. J., 1988, Unconformity-related uranium mineralization, McClean deposits, North Saskatchewan, Canada: hydrogen and oxygen isotope geochemistry: *Can. Mineral.*, v. 26, p. 249–268.
- Brooker, M. H., Huang, C. B., Sylwestrowicz, J., 1980, Raman spectroscopic studies of aqueous uranyl nitrate and perchlorate systems. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*: v. 42, p. 1431–1440.
- Brown, P. L., & Wanner, H., 1987, Predicted formation constants using the unified theory of metal ion complexation: OECD-NEA, Paris, p. 102.
- Bruneton, P., 1987, GEOLOGY OF THE CIGAR LAKE URANIUM DEPOSIT (SASKATCHEWAN, CANADA): *Sask. Geol. Spec. Publ.*, v. 8, p. 99–119.
- Burneau, A., Tazi, M., Bouzat, G., 1992, Raman spectroscopic determination of equilibrium constants of uranyl sulphate complexes in aqueous solutions: *Talanta*, v. 36, p. 743–748.
- Cai, C., Li, H., Qin, M., Luo, X., Wang, F., and Ou, G., 2007, Biogenic and petroleum-related ore-forming processes in Dongsheng uranium deposit, NW China: *Ore Geology Reviews*, v. 32, no. 1–2, p. 262–274, doi: 10.1016/j.oregeorev.2006.05.003.
- Cathelineau M., 1982, Les gisements d'uranium liés spatialement aux leucogranites sud-armoricains et à leur encaissant métamorphique. v. 42. Mémoire, ENSG, Nancy.
- Chakraborty, S., Favre, F., Banerjee, D., Scheinost, A.C., Mullet, M., Ehrhardt, J.-J., Brendle, J., Vidal, L., and Charlet, L., 2010, U(VI) Sorption and Reduction by Fe(II) Sorbed on Montmorillonite: *Environmental Science & Technology*, v. 44, no. 10, p. 3779–3785, doi: 10.1021/es903493n.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., and Holm, N., 2002, Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR): *Chemical Geology*, v. 191, no. 4, p. 345–359, doi: 10.1016/S0009-2541(02)00134-1.
- Cheney E. S., 1985, Similarities between roll-type and Athabasca unconformity-type uranium deposits and the possible role of sulfides in their origin: In *Geology of Uranium Deposits* (eds. T. I. I. Sibbald and W. Petruk): Canadian Institute of Mining Special, v. 32, p.159–163.
- Choppin, G. R., Du, M., 1992, f-Element complexation in brine solutions: *Radiochim. Acta*, v. 58/59, p. 101–104.
- Chou, I.M., Song, Y., Burruss, R. C., 2008, A new method for synthesizing fluid inclusions in fused silica capillary containing organic and inorganic material: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, p. 5217–5231.

- Connolly, J. a. D., and Cesare, B., 1993, C-O-H-S fluid composition and oxygen fugacity in graphitic metapelites: *Journal of Metamorphic Geology*, v. 11, no. 3, p. 379–388, doi: 10.1111/j.1525-1314.1993.tb00155.x.
- Cui, T., Yang, J., and Samson, I.M., 2012, Tectonic Deformation and Fluid Flow: Implications for the Formation of Unconformity-Related Uranium Deposits: *Economic Geology*, v. 107, no. 1, p. 147–163, doi: 10.2113/econgeo.107.1.147.
- Cumming, G.L., and Krstic, D., 1992, The age of unconformity-related uranium mineralization in the Athabasca Basin, northern Saskatchewan: *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 29, no. 8, p. 1623–1639, doi: 10.1139/e92-128.
- Cuney, M., 2009, The extreme diversity of uranium deposits: *Mineralium Deposita*, v. 44, no. 1, p. 3–9, doi: 10.1007/s00126-008-0223-1.
- Dargent, M., Dubessy, J., Truche, L., Bazarkina, E.F., Nguyen-Trung, C., and Robert, P., 2013, Experimental study of uranyl(VI) chloride complex formation in acidic LiCl aqueous solutions under hydrothermal conditions ($T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, P_{sat}) using Raman spectroscopy: *European Journal of Mineralogy*, v. 25, no. 5, p. 765–775, doi: 10.1127/0935-1221/2013/0025-2319.
- Davies, E. W. & Monk, C. B., 1956, Spectrophotometric studies of electrolytic dissociation. Part 4. –Some uranyl salts in water: *Trans. Faraday Soc.*, v. 53, p. 442–449.
- Denecke, M.A., 2006, Actinide speciation using X-ray absorption fine structure spectroscopy: *Coordination Chemistry Reviews*, v. 250, no. 7–8, p. 730–754.
- Derome, D., Cathelineau, M., Cuney, M., Fabre, C., Lhomme, T., and Banks, D.A., 2005, Mixing of Sodic and Calcic Brines and Uranium Deposition at McArthur River, Saskatchewan, Canada: A Raman and Laser-Induced Breakdown Spectroscopic Study of Fluid Inclusions: *Economic Geology*, v. 100, no. 8, p. 1529–1545, doi: 10.2113/gsecongeo.100.8.1529.
- Derome, D., Cathelineau, M., Lhomme, T., and Curley, M., 2003a, Fluid inclusion evidence of the differential migration of H_2 and O_2 in the McArthur River unconformity-type uranium deposit (Saskatchewan, Canada). Possible role on post-ore modifications of the host rocks: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 78–79, p. 525–530, doi: 10.1016/S0375-6742(03)00114-6.
- Derome, D., Cuney, M., Cathelineau, M., Fabre, C., Dubessy, J., Bruneton, P., and Hubert, A., 2003b, A detailed fluid inclusion study in silicified breccias from the Kombolgie sandstones (Northern Territory, Australia): inferences for the genesis of middle-Proterozoic unconformity-type uranium deposits: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 80, no. 2–3, p. 259–275, doi: 10.1016/S0375-6742(03)00194-8.
- Drobner, E., Huber, H., Wächtershäuser, G., Rose D., and Stetter, K. O., (1990), Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions: *Nature*, v. 346, p. 742–744.

- Dubessy, J., 1984, Simulation des équilibres chimiques dans le système C-O-H. Conséquences méthodologiques pour les inclusions fluides: *Bulletin de minéralogie*, v. 107, no. 2, p. 155–168.
- Dubessy, J., Pagel, M., Beny, J.-M., Christensen, H., Hickel, B., Kosztolanyi, C., and Poty, B., 1988, Radiolysis evidenced by H₂-O₂ and H₂-bearing fluid inclusions in three uranium deposits: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, no. 5, p. 1155–1167, doi: 10.1016/0016-7037(88)90269-4.
- Ekeröth, E., Jonsson, M., Eriksen, T.E., Ljungqvist, K., Kovács, S., and Puigdomenech, I., 2004, Reduction of UO₂²⁺ by H₂: *Journal of Nuclear Materials*, v. 334, no. 1, p. 35–39, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.324.
- Etiöpe, G., and Sherwood Lollar, B., 2013, Abiotic Methane on Earth: *Reviews of Geophysics*, v. 51, no. 2, p. 276–299, doi: 10.1002/rog.20011.
- Fabes, L., and Swaddle, T.W., 1975, Reagents for High Temperature Aqueous Chemistry: Trifluoromethanesulfonic Acid and its Salts: *Canadian Journal of Chemistry*, v. 53, no. 20, p. 3053–3059, doi: 10.1139/v75-433.
- Fayek, M., and Kyser, K., 1997, Characterization of Multiple Fluid-flow Events and Rare-earth element Mobility Associated with Formation of Unconformity-type Uranium Deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan: *The Canadian Mineralogist*, v. 35, p. 627–658.
- Fayek, M., Kyser, T.K., and Riciputi, L.R., 2002, U and Pb isotope analysis of uranium minerals by ion microprobe and the geochronology of the McArthur River and Sue zone uranium deposits, Saskatchewan, Canada: *The Canadian Mineralogist*, v. 40, p. 1553–1570, doi: 10.2113/gscanmin.40.6.1553.
- Finch, W.I., and Davis, J.F., 1985, Sandstone-type uranium deposits. An introduction: Geological environments of sandstone-type uranium deposits. IAEA-TECDOC-38, Vienna, p. 11–20.
- Foustoukos, D.I., and Seyfried, W.E., 2004, Hydrocarbons in Hydrothermal Vent Fluids: The Role of Chromium-Bearing Catalysts: *Science*, v. 304, no. 5673, p. 1002–1005, doi: 10.1126/science.1096033.
- French, B.M., 1966, Some geological implications of equilibrium between graphite and a C-H-O gas phase at high temperatures and pressures: *Reviews of Geophysics*, v. 4, no. 2, p. 223–253, doi: 10.1029/RG004i002p00223.
- FrondeL, C., 1958, Systematic mineralogy of uranium and thorium: United States Geological Survey B - 1064.
- Fu Q., Sherwood Lollar, B. S., Horita, J., Lacrampe-Couloume, G., and Seyfried, W. E., 2007, Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: Constraints from chemical and isotope data: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 71, p. 1982–1998.

- Fujii, T., Fujiwara, K., Yamana, H., and Moriyama, H., 2001, Raman spectroscopic determination of formation constant of uranyl hydrolysis species $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$: *Journal of Alloys and Compounds*, v. 323–324, p. 859–863, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01161-6.
- Gaboreau, S., Cuney, M., Quirt, D., Beaufort, D., Patrier, P., and Mathieu, R., 2007, Significance of aluminum phosphate-sulfate minerals associated with U unconformity-type deposits: The Athabasca basin, Canada: *American Mineralogist*, v. 92, no. 2-3, p. 267–280, doi: 10.2138/am.2007.2277.
- Graham, U. M., and Ohmoto, H., 1994, Experimental study of formation mechanism of hydrothermal pyrite: *Geochim. Cosmochim. Acta* v. 58, p. 2187–2202.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., 1992, *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Wanner H. and Forest I. OECD-NEA éd, Paris, 717 p.
- Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., 2003, Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. In: *Chemical Thermodynamics*, v. 5 (OECD Nuclear Energy Agency, ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Hawkes, H.E., 1972, Free Hydrogen in Genesis of Petroleum: GEOLOGICAL NOTES: AAPG Bulletin, v. 56, no. 11, p. 2268–2270.
- Hecht, L., and Cuney, M., 2000, Hydrothermal alteration of monazite in the Precambrian crystalline basement of the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada): implications for the formation of unconformity-related uranium deposits: *Mineralium Deposita*, v. 35, no. 8, p. 791–795, doi: 10.1007/s001260050280.
- Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., Flowers, G. C., 1981, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 Kb. *American Journal of Science*, 281, 1249–1516.
- Hennig, C., Schmeide, K., Brendler, V., Moll, H., Tsushima, S., Scheinost, A.C., 2007, The Structure of Uranyl Sulfate in Aqueous Solution -Monodentate Versus Bidentate Coordination: *AIP Conference Proceedings*, v. 882, p. 262.
- Hennig, C., Servaes, K., Nockemann, P., Van Hecke, K., Van Meervelt, L., Wouters, J., Fluyt, L., Görller-Walrand, C., and Van Deun, R., 2008, Species Distribution and Coordination of Uranyl Chloro Complexes in Acetonitrile: *Inorganic Chemistry*, v. 47, no. 8, p. 2987–2993, doi: 10.1021/ic7014435.
- Hennig, C., Tutschku, J., Rossberg, A., Bernhard, G., and Scheinost, A.C., 2005, Comparative EXAFS Investigation of Uranium(VI) and -(IV) Aquo Chloro Complexes in Solution Using a Newly Developed Spectroelectrochemical Cell: *Inorganic Chemistry*, v. 44, no. 19, p. 6655–6661, doi: 10.1021/ic048422n.

- van Hinsberg, V.J., Migdisov, A.A., and Williams-Jones, A.E., 2010, Reading the mineral record of fluid composition from element partitioning: *Geology*, v. 38, no. 9, p. 847–850, doi: 10.1130/G31112.1.
- Hitzman, M.W., and Valenta, R.K., 2005, Uranium in Iron Oxide-Copper-Gold (iocg) Systems: *Economic Geology*, v. 100, no. 8, p. 1657–1661, doi: 10.2113/gsecongeo.100.8.1657.
- Hoeve, J., and Quirt, D.H., 1984, Mineralization and host rock alteration in relation to clay mineral diagenesis and evolution of the Middle-Proterozoic, Athabasca Basin, Northern Saskatchewan, Canada. Available at: <http://agris.fao.org/agrissearch/search.do?recordID=US201300691108> [Accessed October 15, 2014].
- Hoeve, J., and Sibbald, T.I.I., 1978, On the genesis of Rabbit Lake and other unconformity-type uranium deposits in northern Saskatchewan, Canada: *Economic Geology*, v. 73, no. 8, p. 1450–1473, doi: 10.2113/gsecongeo.73.8.1450.
- Hoeve, J., Sibbald, T.I.I., Ramaekers, P., and Lewry, J.F., 1980, Athabasca basin unconformity-type uranium deposits. A special class of sandstone-type deposits. Available at: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:12629290 [Accessed October 15, 2014].
- Horita, J., and Berndt, M.E., 1999, Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions: *Science*, v. 285, p. 1055–1057.
- Hua, B., Xu, H., Terry, J., and Deng, B., 2006, Kinetics of Uranium(VI) Reduction by Hydrogen Sulfide in Anoxic Aqueous Systems: *Environmental Science & Technology*, v. 40, no. 15, p. 4666–4671, doi: 10.1021/es051804n.
- Huber, F., Schild, D., Vitova, T., Rothe, J., Kirsch, R., and Schäfer, T., 2012, U(VI) removal kinetics in presence of synthetic magnetite nanoparticles: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 96, p. 154–173, doi: 10.1016/j.gca.2012.07.019.
- Ilton, E.S., Boily, J.-F., Buck, E.C., Skomurski, F.N., Rosso, K.M., Cahill, C.L., Bargar, J.R., and Felmy, A.R., 2010, Influence of Dynamical Conditions on the Reduction of UVI at the Magnetite–Solution Interface: *Environmental Science & Technology*, v. 44, no. 1, p. 170–176, doi: 10.1021/es9014597.
- International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-1616, 2009, Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments.
- Ilton, E.S., Haiduc, A., Moses, C.O., Heald, S.M., Elbert, D.C., and Veblen, D.R., 2004, Heterogeneous reduction of uranyl by micas: Crystal chemical and solution controls: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, no. 11, p. 2417–2435, doi: 10.1016/j.gca.2003.08.010.
- Janeczek, J., and Ewing, R.C., 1992, Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions: *Journal of Nuclear Materials*, v. 190, p. 157–173, doi: 10.1016/0022-3115(92)90084-X.

- Jang, J.-H., Dempsey, B.A., and Burgos, W.D., 2008, Reduction of U(VI) by Fe(II) in the presence of hydrous ferric oxide and hematite: effects of solid transformation, surface coverage, and humic acid: *Water Research*, v. 42, no. 8-9, p. 2269–2277, doi: 10.1016/j.watres.2007.12.007.
- Jefferson, C.W., Thomas, D.J., Gandhi, S.S., Ramaekers, P., Delaney, G., Brisbin, D., Cutts, C., Portella, P., and Olson, R.A., 2007, Unconformity-associated uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta, *in* EXTECH IV: Geology and Uranium EXploration TECHnology of the Proterozoic Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta, Canada (CAN), p. 23–67.
- Jeon, B.-H., Dempsey, B.A., Burgos, W.D., Barnett, M.O., and Roden, E.E., 2005, Chemical Reduction of U(VI) by Fe(II) at the Solid–Water Interface Using Natural and Synthetic Fe(III) Oxides: *Environmental Science & Technology*, v. 39, no. 15, p. 5642–5649, doi: 10.1021/es0487527.
- Joly, Y., 2001, X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation: *Physical Review B*, v. 63, no. 12, p. 125120, doi: 10.1103/PhysRevB.63.125120.
- Kashchiev, D., and van Rosmalen, G.M., 2003, Review: Nucleation in solutions revisited: *Crystal Research and Technology*, v. 38, no. 7-8, p. 555–574, doi: 10.1002/crat.200310070.
- Kish, L., and Cuney, M., 1982, Uraninite-albite veins from the Mistamisk Valley of the Labrador Trough, Quebec:.
- Kister, P., 2003, Mobilité des éléments géochimiques dans un bassin sédimentaire clastique, du Protérozoïque à nos jours: le bassin Athabasca (Saskatchewan, Canada): Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Kister, P., Laverret, E., Quirt, D., Cuney, M., Patrier, Mas P., Beaufort, D., and Bruneton, P., 2006, Mineralogy and geochemistry of the host-rock alterations associated with the Shea Creek unconformity-type uranium deposits (Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada). Part 2. Regional-Scale Spatial Distribution of the Athabasca group sandstone matrix minerals: *Clays and Clay minerals*, v. 54, p. 295–313.
- Kolesnikov, A., Kutcherov, V.G., and Goncharov, A.F., 2009, Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions: *Nature Geoscience*, v. 2, no. 8, p. 566–570, doi: 10.1038/ngeo591.
- Kotzer, T.G., and Kyser, T.K., 1995, Petrogenesis of the Proterozoic Athabasca Basin, northern Saskatchewan, Canada, and its relation to diagenesis, hydrothermal uranium mineralization and paleohydrogeology: *Chemical Geology*, v. 120, no. 1–2, p. 45–89, doi: 10.1016/0009-2541(94)00114-N.
- Krestou, A., and Panias, D., 2004, Uranium (VI) speciation diagrams in the $\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C: *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, v. 4, p. 113–129.

- Krylova, T.L., Aleshin, A.P., Velichkin, V.I., Cuney, M., Pironon, J., Chabiron, A., and Poty, B., 2002, Uranium-bearing fluid composition at the Streltsovskoye and Antei deposits (Eastern Transbaikalia, Russia), *in* p. 69–72.
- Kyser, K., and Cuney, M., 2008a, Geochemical characteristics of uranium and analytical methodologies: In: Cuney M., Kyser K., editors. *Recent and Not-So-Recent Developments in Uranium Deposits and Implications for Exploration*, Short Course Series, v. 39, p. 23–55.
- Kyser, K., and Cuney, M., 2008b, Unconformity-related uranium deposits: Cuney, M., and Kyser, K., *Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration: Mineralogical Association of Canada Short Course*, v. 39, p. 161–219.
- Kyser, K., Hiatt, E., Renac, C., Duroche, K., Holk, G., and Deckart, K., 2000, Diagenetic fluids in paleo- and meso-Proterozoic sedimentary basins and their implications for long protracted fluid histories, *in* Short Course Handbook, v 28, Mineralogical Association of Canada, Ottawa, p. 225–262.
- Kyser, T.K., Wilson, M.R., and Ruhrmann, G., 1989, Stable isotope constraints on the role of graphite in the genesis of unconformity-type uranium deposits: *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 26, no. 3, p. 490–498, doi: 10.1139/e89-042.
- Lach, P., 2012, Signature géochimique des éléments des terres rares dans les oxydes d'uranium et minéraux associés dans les gisements d'uranium : analyse par ablation laser couplée à l'ICP-MS et étude géochronologique: Université de Lorraine, 320p.
- Lancia, A., Musmarra, D., and Prisciandaro, M., 1999, Measuring induction period for calcium sulfate dihydrate precipitation: *AIChE Journal*, v. 45, no. 2, p. 390–397, doi: 10.1002/aic.690450218.
- Leisen, M., 2011, Analyse chimique des inclusions fluides par ablation laser couplée à l'ICP-MS et applications géochimiques: Université de Lorraine, 306p.
- Leisen, M., Boiron, M.C., Richard, A., Dubessy, J., 2012, Determination of Cl and Br concentrations in individual fluid inclusions by combining microthermometry and LA-ICPMS analysis: implications for the origin of salinity in crustal fluids: *Chem. Geol.*, v. 330–331, 197–206.
- Levinson, A.A., 1977, Hydrogen—a reducing agent in some uranium deposits: *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 14, no. 11, p. 2679–2681, doi: 10.1139/e77-235.
- Liger, E., Charlet, L., and Van Cappellen, P., 1999, Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, no. 19–20, p. 2939–2955, doi: 10.1016/S0016-7037(99)00265-3.
- Lin, L.-H., Hall, J., Lippmann-Pipke, J., Ward, J. A., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., Rothmel, R., Moser, D. P., Gihring, T. M., Mislouack, B. J., and Onstott, T. C., 2005a, Radiolytic H₂ in the continental crust: nuclear power for deep subsurface microbial communities: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 6, Q07003.

- Lin, L.-H., Slater, G. F., Sherwood Lollar B., Lacrampe-Couloume, G. and Onstott, T. C., 2005b, The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 69, p. 893–903.
- Liu, W, Borg, S.J., Testemale, D., Etschmann, B, Hazemann, J.L., Brugger, J., 2011, Speciation and thermodynamic properties for cobalt chloride complexes in hydrothermal fluids at 35–440 °C and 600 bar: An in-situ XAS study: *GCA*, v. 75, p. 1227-1248.
- Ludwig, K.R., Grauch, R.I., Nutt, C.J., Nash, J.T., Frishman, D., and Simmons, K.R., 1987, Age of uranium mineralization at the Jabiluka and Ranger deposits, Northern Territory, Australia; new U-Pb isotope evidence: *Economic Geology*, v. 82, no. 4, p. 857–874, doi: 10.2113/gsecongeo.82.4.857.
- Maas, R., 1989, Nd-Sr isotope constraints on the age and origin of unconformity-type uranium deposits in the Alligator Rivers uranium field, Northern Territory, Australia: *Economic Geology*, v. 84, no. 1, p. 64–90, doi: 10.2113/gsecongeo.84.1.64.
- Mao, S., & Duan, Z., 2008, The PVT properties of aqueous chloride fluids up to high temperatures and pressures: *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 40, p. 1046–1063.
- McCollom, T. M., 2013, Laboratory simulation of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 75, p. 467–494.
- McCollom, T.M., and Bach, W., 2009, Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, no. 3, p. 856–875, doi: 10.1016/j.gca.2008.10.032.
- McCollom, T.M., and Seewald, J.S., 2001, A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, no. 21, p. 3769–3778, doi: 10.1016/S0016-7037(01)00655-X.
- Mercadier, J., Cuney, M., Lach, P., Boiron, M.-C., Bonhoure, J., Richard, A., Leisen, M., and Kister, P., 2011, Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature: *Terra Nova*, v. 23, no. 4, p. 264–269, doi: 10.1111/j.1365-3121.2011.01008.x.
- Min, M. Z., Luo, X.Z., Mao, S. L., 2002, The Saqisan mine – a paleokarst uranium deposit, South China: *Ore Geol. Rev.*, v. 19, p. 79–93.
- Nakashima, S., Disnar, J.-R., and Perruchot, A., 1999, Precipitation kinetics of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic and hydrothermal conditions: *Economic Geology*, v. 94, no. 7, p. 993–1006, doi: 10.2113/gsecongeo.94.7.993.
- Newville, M., 2001, IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 8, no. Pt 2, p. 322–324.

- Nguyen Trung, C., Begun, G.M., and Palmer, D.A., 1992, Aqueous uranium complexes. 2. Raman spectroscopic study of the complex formation of the dioxouranium(VI) ion with a variety of inorganic and organic ligands: *Inorganic Chemistry*, v. 31, no. 25, p. 5280–5287, doi: 10.1021/ic00051a021.
- Nguyen-Trung, C., Palmer, D.A., Begun, G.M., Peiffert, C., and Mesmer, R.E., 2000, Aqueous Uranyl Complexes 1. Raman Spectroscopic Study of the Hydrolysis of Uranyl(VI) in Solutions of Trifluoromethanesulfonic Acid and/or Tetramethylammonium Hydroxide at 25°C and 0.1 MPa: *Journal of Solution Chemistry*, v. 29, no. 2, p. 101–129, doi: 10.1023/A:1005197030188.
- Nyman, M., Rodriguez, M. A., and Campana, C. F., 2010, Self-Assembly of Alkali-Uranyl-Peroxide Clusters: *Inorg. Chem.* v. 49, p. 7748–7755.
- O’Loughlin, E.J., Kelly, S.D., Cook, R.E., Csencsits, R., and Kemner, K.M., 2003, Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of UO₂ Nanoparticles: *Environmental Science & Technology*, v. 37, no. 4, p. 721–727, doi: 10.1021/es0208409.
- Pacquet, A., and Weber, F., 1993, Petrography and mineralogy of alteration halos around the Cigar Lake deposit and their relation to the mineralization. Available at: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:25051751 [Accessed September 23, 2014].
- Pagel, M., Cavellec, S., Forbes, P., Gerbaud, O., Vergely, P., Wagani, I., and Mathieu, R., 2005, Uranium deposits in the Arlit area (niger), *in* Mao, P.D.J. and Bierlein, D.F.P. eds., *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*, Springer Berlin Heidelberg, p. 303–305.
- Pagel, M., Poty, B., and Sheppard, S.M.F., 1980, Contribution to some Saskatchewan uranium deposits mainly from fluid inclusion and isotopic data: Available at: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:12629294 [Accessed September 22, 2014].
- Pokrovski, G.S., Roux, J., Ferlat, G., Jonchière, R., Seitsonen, A.P., Vuilleumier, R., Hazemann, J.L., 2013, Siver in saline hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and first-principles molecular dynamycs: *GCA*, v. 106, p. 501-523.
- Pokrovski, G.S., Roux, J., Hazemann, J.L., Yu. Borisova, A., Gonchar, A.A., Lemeshko, M.P., 2008, In situ X-ray absorption spectroscopy measurement of vapourbrine fractionation of antimony at hydrothermal conditions: *Mineralogical Magazine*, v. 72, p. 667-681.
- Pokrovski, G.S., Tagirov, B.R., Schott, J., Bazarkina, E.F., Hazemann, J.-L., and Proux, O., 2009a, An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids: *Chemical Geology*, v. 259, no. 1–2, p. 17–29, doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.09.007.

- Pokrovski, G.S., Tagirov, B.R., Schott, J., Hazemann, J.-L., and Proux, O., 2009b, A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, no. 18, p. 5406–5427, doi: 10.1016/j.gca.2009.06.007.
- Potter, J., Rankin, A.H., and Treloar, P.J., 2004, Abiogenic Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusion, textural and isotopic evidence from the Lovozero complex, N.W. Russia: *Lithos*, v. 75, no. 3–4, p. 311–330, doi: 10.1016/j.lithos.2004.03.003.
- Potter, J., Salvi, S., and Longstaffe, F.J., 2013, Abiogenic hydrocarbon isotopic signatures in granitic rocks: Identifying pathways of formation: *Lithos*, v. 182–183, p. 114–124, doi: 10.1016/j.lithos.2013.10.001.
- Privalov, T., Schimmelpfennig, B., Wahlgren, U., and Grenthe, I., 2003, Reduction of Uranyl(VI) by Iron(II) in Solutions: An Ab Initio Study: *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, no. 4, p. 587–592, doi: 10.1021/jp026900e.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Früh-Green, G.L., Olson, E.J., Lupton, J.E., Sylva, S.P., and Kelley, D.S., 2008, Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field: *Science*, v. 319, no. 5863, p. 604–607, doi: 10.1126/science.1151194.
- Proux, O., Biquard, X., Lahera, E., Menthonnex, J.-J., Prat, A., Ulrich, O., Soldo, Y., Trévisson, P., Kapoujyan, G., Perroux, G., Taunier, P., Grand, D., Jeantet, P., Deleglise, M., et al., 2005, FAME: a new beamline for x-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests: *Physica Scripta*, v. 2005, no. T115, p. 970, doi: 10.1238/Physica.Topical.115a00970.
- Quirt, D., 1989, Host-rock alteration at Eagle Point South. Saskatchewan Research Council, SRC publication No. R-855-1-E-89, 72p.
- Raffensperger, J. P., and Garven, G., 1995, The formation of unconformity-type uranium ore deposits 2. Coupled hydrochemical modeling: *American Journal of Science*, v. 295, p. 639–696.
- Ramaekers, 2007, Revised geological map and stratigraphy of the Athabasca Group, Saskatchewan and Alberta. In: *Geology and Uranium exploration technology of the Proterozoic Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta*, editors, C. W. Jefferson and G. Delaney.
- Ravel, B., and Newville, M., 2005, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, no. Pt 4, p. 537–541, doi: 10.1107/S0909049505012719.
- Richard, A., Boulvais, P., Mercadier, J., Boiron, M.-C., Cathelineau, M., Cuney, M., and France-Lanord, C., 2013a, From evaporated seawater to uranium-mineralizing brines: Isotopic and trace element study of quartz–dolomite veins in the Athabasca system: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 113, p. 38–59, doi: 10.1016/j.gca.2013.03.009.

- Richard, A., Cauzid, J., Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Mercadier, J., and Cuney, M., 2013b, Synchrotron XRF and XANES investigation of uranium speciation and element distribution in fluid inclusions from unconformity-related uranium deposits: *Geofluids*, v. 13, no. 2, p. 101–111, doi: 10.1111/gfl.12009.
- Richard, A., Pettke, T., Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Mercadier, J., Cuney, M., and Derome, D., 2010, Brine–rock interaction in the Athabasca basement (McArthur River U deposit, Canada): consequences for fluid chemistry and uranium uptake: *Terra Nova*, v. 22, no. 4, p. 303–308, doi: 10.1111/j.1365-3121.2010.00947.x.
- Richard, A., Rozsypal, C., Mercadier, J., Banks, D.A., Cuney, M., Boiron, M.-C., and Cathelineau, M., 2012, Giant uranium deposits formed from exceptionally uranium-rich acidic brines: *Nature Geoscience*, v. 5, no. 2, p. 142–146, doi: 10.1038/ngeo1338.
- Rickard, D., 1997, Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solution between 25 and 125 °C: the rate equation: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61, p. 115–134.
- Rozsypal, C., 2009, Etude expérimentale et modélisation, en fonction du pH et de la concentration en NaCl, du système ternaire U(VI)-NaCl-H₂O à T = 155°C et pression de vapeur saturante: Nancy 1, 221p.
- Salvi, S., and Williams-Jones, A.E., 1997, Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons during sub-solidus alteration of the Strange Lake peralkaline granite, Quebec/Labrador, Canada: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, no. 1, p. 83–99, doi: 10.1016/S0016-7037(96)00313-4.
- Salvi, S., and Williams-Jones, A. E., 2006, Alteration HFSE mineralisation and hydrocarbon formation in peralkaline systems: insights from the Strange Lake pluton, Canada: *Lithos*, v. 91, p. 19–34.
- Sangély, L., Chaussidon, M., Michels, R., Brouand, M., Cuney, M., Huault, V., and Landais, P., 2007, Micrometer scale carbon isotopic study of bitumen associated with Athabasca uranium deposits: Constraints on the genetic relationship with petroleum source-rocks and the abiogenic origin hypothesis: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 258, no. 3–4, p. 378–396, doi: 10.1016/j.epsl.2007.03.018.
- Scott, T.B., Allen, G.C., Heard, P.J., and Randell, M.G., 2005, Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, no. 24, p. 5639–5646, doi: 10.1016/j.gca.2005.07.003.
- Seyfried Jr., W.E., Foustoukos, D.I., and Fu, Q., 2007, Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200 °C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, no. 15, p. 3872–3886, doi: 10.1016/j.gca.2007.05.015.
- Shannon, R.D., 1976, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides: *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, no. 5, p. 751–767, doi: 10.1107/S0567739476001551.

- Sherwood Lollar, B., Frappe, S.K., Weise, S.M., Fritz, P., Macko, S.A., and Welhan, J.A., 1993, Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, no. 23–24, p. 5087–5097, doi: 10.1016/0016-7037(93)90610-9.
- Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F., Ward, J., Moser, D.P., Gihring, T.M., Lin, L.-H., and Onstott, T.C., 2006, Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface: *Chemical Geology*, v. 226, no. 3–4, p. 328–339, doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.09.027.
- Sherwood Lollar, B.S., Lacrampe-Couloume, G., Voglesonger, K., Onstott, T.C., Pratt, L.M., and Slater, G.F., 2008, Isotopic signatures of CH₄ and higher hydrocarbon gases from Precambrian Shield sites: A model for abiogenic polymerization of hydrocarbons: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 19, p. 4778–4795, doi: 10.1016/j.gca.2008.07.004.
- Sherwood Lollar, B., Westgate, T.D., Ward, J.A., Slater, G.F., and Lacrampe-Couloume, G., 2002, Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs: *Nature*, v. 416, no. 6880, p. 522–524, doi: 10.1038/416522a.
- Shock, E. L., Helgeson, H. C., and Sverjensky, D. A., 1989, Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 53, p. 2157–2183.
- Sibbald, T.I.I., 1988, Geology and genesis of the Athabasca basin uranium deposits; in *Summary of Investigations 1985*, Saskatchewan Geological Survey, Saskatchewan Energy and Mines, Miscellaneous Report, v. 84, p. 133-156.
- Simonet, V., Calzava, Y., Hazemann, J.L., Argoud, R., Geaymond, O., Raoux, D., 2002, Structure of aqueous ZnBr₂ solution probed by x-ray absorption spectroscopy in normal and hydrothermal conditions: *Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 2997-3006.
- Skirrow, R.G., and Australia, G., 2009, Uranium mineral systems: processes, exploration criteria and a new deposit framework: *Geoscience Australia*.
- Smith, N.J.P., Shepherd, T.J., Styles, M.T., and Williams, G.M., 2005, Hydrogen exploration: a review of global hydrogen accumulations and implications for prospective area in NW Europe. In *Petroleum Geology : North-West Europe and Global perspectives*. In: *Proceedings of the 6th Petroleum Geology conference* (eds. A. G. Doré & B. A. Vining), p. 349–358.
- Soderholm, L., Skanthakumar, S., and Wilson, R.E., 2011, Structural Correspondence between Uranyl Chloride Complexes in Solution and Their Stability Constants: *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, no. 19, p. 4959–4967, doi: 10.1021/jp111551t.
- Spirakis, C.S., 1991, Genesis of the tabular-type vanadium-uranium deposits of the Henry Basin, Utah; discussion: *Economic Geology*, v. 86, no. 6, p. 1350–1353, doi: 10.2113/gsecongeo.86.6.1350.

- Spirakis, C.S., 1979, The possible role of sulfate-reduction kinetics in the formation of hydrothermal uranium deposits: United States Geological Survey OFR - 79-673.
- Tagirov, B. R., Zotov, A. V., and Akinfiev, N. N., 1997, Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl°(aq): *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61, p. 4267–4280.
- Taran, Y.A., Varley, N.R., Inguaggiato, S., and Cienfuegos, E., 2010, Geochemistry of H₂- and CH₄-enriched hydrothermal fluids of Socorro Island, Revillagigedo Archipelago, Mexico. Evidence for serpentinization and abiogenic methane: *Geofluids*, v. 10, no. 4, p. 542–555, doi: 10.1111/j.1468-8123.2010.00314.x.
- Taylor, J.C., 1971, The structure of the α form of uranyl hydroxide: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 27, no. 6, p. 1088–1091, doi: 10.1107/S056774087100356X.
- Taylor, J.C., and Wilson, P.W., 1974, Neutron and X-ray powder diffraction studies of the structure of uranium hexachloride: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 30, no. 6, p. 1481–1484, doi: 10.1107/S0567740874005115.
- Taylor, J.C., and Wilson, P.W., 1973, The structure of anhydrous uranyl chloride by powder neutron diffraction: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 29, no. 5, p. 1073–1076, doi: 10.1107/S0567740873003882.
- Testemale, D., Argoud, R., Geaymond, O., and Hazemann, J.-L., 2005, High pressure/high temperature cell for x-ray absorption and scattering techniques: *Review of Scientific Instruments*, v. 76, no. 4, p. 043905, doi: 10.1063/1.1884188.
- Testemale, D., Dufaud, F., Martinez, I., Bénézeth, P., Hazemann, J.L., Schott, J., Guyot, F., 2009, An X-ray absorption study of the dissolution of siderite at 300 bar between 50 °C and 100 °C: *Chemical Geology*, v. 259, p. 8-16.
- Thompson, H.A., Brown, G.E., Parks, G.A., 1997, XAFS spectroscopic study of uranyl coordination in solids and aqueous solution: *Am. Mineralog.*, v. 82, p. 483–496.
- Toth, L. M., & Begun, G. M., 1981, Raman spectra of uranyl ion and its hydrolysis products in aqueous nitric acid: *Journal of Physical Chemistry*, v. 85, p. 547–579.
- Wächtershäuser, G., 1990, Evolution of the first metabolic cycles: *Proc Natl Acad Sci USA*, v. 87, p. 200–204.
- Wächtershäuser, G., 1993, The cradle chemistry of life – on the origin of natural-products in a pyrite-pulled chemoautotrophic origin of life: *Pure Appl Chem*, v. 65, p. 1343-134.
- Wang, A., Dhamenincourt, P., Dubessy, J., Guerard, D., Landais, P., and Lelaurain, M., 1989, Characterization of graphite alteration in an uranium deposit by micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy: *Carbon*, v. 27, no. 2, p. 209–218, doi: 10.1016/0008-6223(89)90125-5.

- Wenrich, K.J., and Sutphin, H.B., 1989, Lithotectonic setting necessary for formation of a uranium-rich, solution-collapse breccia-pipe province, Grand Canyon region, Arizona: United States Geological Survey OFR - 89-173.
- Wenrich, K.J. and Titley, S.R., 2009, Uranium exploration for northern Arizona (USA) breccia pipes in the 21st century and consideration of genetic models. *Arizona Geol. Soc.*, 22, 295–309.
- Wilde, A.R., Mernagh, T.P., Bloom, M.S., and Hoffmann, C.F., 1989, Fluid inclusion evidence on the origin of some Australian unconformity-related uranium deposits: *Economic Geology*, v. 84, no. 6, p. 1627–1642, doi: 10.2113/gsecongeo.84.6.1627.
- Williams, P.J., Barton, M.D., Johnson, D.A., Fontboté, L., De Haller, A., Mark, G., Oliver, N.H.S., and Marschik, R., 2005, Iron oxide copper-gold deposits: geology, space-time distribution, and possible modes of origin: *Economic Geology*, p. 371–405.
- Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A., Samson, I.M., 2012, Hydrothermal mobilisation of the Rare Earth Elements—a Tale of “Ceria” and “Yttria”: *Elements*, v. 8, p. 355–360.
- Wilson, M.R., and Kyser, T.K., 1987, Stable isotope geochemistry of alteration associated with the Key Lake uranium deposit, Canada: *Economic Geology*, v. 82, no. 6, p. 1540–1557, doi: 10.2113/gsecongeo.82.6.1540.
- Wolery, T.J., 1992, EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 7.0).
- Woodward, L.A., and Ware, M.J., 1968, Vibrational spectra of the hexachlorouranate and hexachlorothorate ions; UCl_6^{2-} and ThCl_6^{2-} : *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 24, no. 7, p. 921–925, doi: 10.1016/0584-8539(68)80191-6.
- Yeo, G. M., and Potter, E. G., 2010, Review of reducing mechanisms potentially involved in the formation of unconformity-type uranium deposits and their relevance to exploration. In *Summary of Investigations 2010*, v. 2, Saskatchewan Geological Survey. Paper A-12, 13p.
- Zabinsky, S.I., Rehr, J.J., Ankudinov, A., Albers, R.S., Eller, M.J., 1995, Multiple scattering calculations of X-ray absorption spectra. *Phys. Rev. B*, v. 52, p. 2995–3009.

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Position des types de gisements d'uranium en relation avec les principaux processus de fractionnements lors du cycle géologique, d'après Cuney (2009).	18
Figure 2. Schéma du gisement Cigar Lake (Canada) avec minéralisations à la fois perchées et à l'interface socle/bassin (à gauche), et Eagle Point (Canada) avec minéralisations dans le socle cristallin (à droite), d'après Jefferson et al. (2007).	20
Figure 3. Graphique présentant le fractionnement des ETR en fonction de la concentration globale pour les différents types de gisements d'uranium. L'échelle logarithmique pour les spectres ETR normalisés aux chondrites est donnée en exemple en bas à droite, d'après Lach (2012).	25
Figure 4. Géométrie de l'ion uranyle solvaté $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ (a) et du complexe $UO_2(H_2O)_4Cl^+$ (b)	27
Figure 5. Fréquence de vibration ν_1 de l'uranyle en fonction de la nature et du nombre de ligands dans son plan équatorial, d'après Nguyen-Trung (1992).	28
Figure 6. Spéciation de l'U(VI) à 25 °C (a) en système hydroxylé à force ionique nulle et [U] à 0,01 M (Guillaumont et al., 2003) (b) en système carbonaté à force ionique 0,01 M et [U] à 10^{-5} M (Kestou and Panias, 2004) et (c) en système sulfaté à force ionique 0,05 M et [U] à 0,05 M (Hennig et al, 2007).	30
Figure 7. Solubilité de l'uranate de sodium dans le système $H_2O-NaCl$ à 155 °C-Psat en fonction du $pH_{155\text{ °C}}$ et de la chlorinité, d'après Richard et al. (2012). Les concentrations en U obtenues par ICP-MS dans les inclusions fluides associées aux gisements sous discordance y sont également représentées.	31
Figure 8. Exemple de circulation de fluides dont le moteur est la convection thermique, appliquée aux gisements sous discordance (Cui et al., 2012).	33
Figure 9. Picture of the heating-stage dedicated to capillary heating (@CAP-500 Linkam). ..	44
Figure 10. Picture of capillary under optical microscope (objective x20)	45
Figure 11. Raman spectra between 800 cm^{-1} and 950 cm^{-1} of a UO_2NO_3 solution (0.01 M) from 21 °C up to 150 °C-Psat showing the band of uranyl ion.....	47
Figure 12. Raman spectra of UO_2Cl_2 solutions used to determine the wavenumber of different components at (a) 0.3 M LiCl-100°C, (b) 3 M LiCl-150 °C, (c) 1 M LiCl-200 °C, (d) 1 M LiCl-250 °C, (e) 0.3 M LiCl-300 °C, and (f) 1 M LiCl-350 °C. The unidentified species corresponds to the band at 841 cm^{-1}	48
Figure 13. Raman spectra between 800 cm^{-1} and 950 cm^{-1} of uranyl chloride solution (a) with 1 M LiCl at room temperature up to 350 °C-Psat and (b) at 150 °C-Psat from 0.3 M up to 12 M LiCl.	51

Figure 14. Fitted Raman spectra of the U-O stretching vibration from 21 °C up to 300 °C-Psat at 0.3 M, 3 M, and 8 M LiCl. Fitted spectra show the different band components assigned to the different chloride complexes. The unknown species corresponds to the band at 841 cm ⁻¹	53
Figure 15. Percentage of each component UO ₂ Cl _n ²⁻ⁿ versus temperature (a) at 8 M and (b) 1 M of LiCl. The unidentified species corresponds to the band at 841 cm ⁻¹	54
Figure 16. log ₁₀ Q _l + 4D versus ionic strength at 21 °C (a) and 150 °C (b) for the reaction (2) and determination of log ₁₀ K _l . The dotted lines represent the error estimation.	57
Figure 17. Photographie du montage expérimental sur la ligne FAME (ESRF, Grenoble) utilisé pour l'acquisition des spectres d'absorption et fluorescence X.	66
Figure 18. (a) Schéma de la cellule en carbone vitreux (modifié d'après Pokrovski et al., 2009a). (b) partie interne de l'autoclave pressurisé (modifié d'après Testemale et al., 2005). (c) Autoclave (Pokrovski et al., 2008).	68
Figure 19. Spectres normalisés en énergie au seuil d'absorption L ₃ de l'uranium (XANES). Effet de la température à chlorinité constante (3 M LiCl ; 25 °C – 350 °C, 600 bar) et effet de la chlorinité à température constante (200 °C ; 0 M Cl- – 12 M LiCl, 600 bar).....	71
Figure 20. Spectres EXAFS normalisés en vecteur d'onde et pondérés en k ³ (χ(k)k ³ , à gauche) et leurs transformées de Fourier en amplitude (Fmχ(k)k ³ , à droite). Les spectres sont rassemblés par chlorinité des solutions expérimentales et par température croissante (en °C, à 600 bar). Les spectres expérimentaux sont en traits pleins et ceux calculés sont en traits discontinus. Les lignes verticales discontinues représentent : (i) le signal des oxygènes apicaux (Oap), (ii) le signal des oxygènes équatoriaux (Oeq), (iii) le signal des chlorures, et (iv) le signal de la diffusion multiple (DM) de la liaison linéaire Oap=U=Oap.	72
Figure 21. (a) Nombre moyen d'atomes d'oxygène et (b) de chlorure dans le plan équatorial de l'uranyle en fonction de la température et de la chlorinité.	75
Figure 22. Maximum des dérivées des spectres EXAFS normalisés des solutions à 3 M LiCl–350 °C, 12 M LiCl–350 °C et d'un solide naturel UO ₂	76
Figure 23. Spectres XANES calculés de UCl ₆ , ainsi que des solides Li ₂ UCl ₆ (Bendall et al., 1983) et UCl ₆ (Taylor et Wilson, 1974) à partir du programme FDMNES (Joly, 2001) ; Comparaison avec le spectre normalisé de la solution à 12 M LiCl–350 °C et d'un solide UO ₂	77
Figure 24. Spectres Raman brutes d'une solution d'uranyle (0,01 M UO ₂ Cl ₂ , 12 M LiCl, 0,1 M HCl) chauffée à 350 °C dans une cellule en saphir à 600 bar (spectre rouge) et dans un capillaire de silice pure à Psat (spectre bleu).	81
Figure 25. Spectres Raman d'une solution de chlorure d'uranyle obtenus à 300 °C et pH _{25 °C} à 0,8 en présence de 1 M LiCl (spectre bleu) et 1 M NaCl (spectre rouge).	83

Figure 26. Spéciation de l'U(VI) en fonction de la chlorinité (pH = 1 à 25 °C) (a) à 100 °C, (b) à 150 °C et (c) à 200 °C. La zone encadrée correspond à la spéciation de l'U(VI) dans les saumures associées aux gisements sous discordance.	86
Figure 27. Photographie sous microscope optique d'une solution d'uranyle chlorurée chauffé à 150 °C à pH égale à 3 (à température ambiante) après mesure Raman. Des précipités noirs sont observés prenant la forme du spot du laser.....	87
Figure 28. Modélisation de la solubilité de UO ₂ en fonction de la chlorinité à partir de la base de donnée LLNL de Johnson et al. (2000) (courbe bleu) et à partir cette même base données mise à jour par l'ajout des constantes de complexation calculées à 150 °C à partir de la Table 4 (courbe rouge), à 150 °C, pH égal à 3 et à une fugacité en O ₂ de 10 ⁻³⁰	88
Figure 29. Picture of reactor for experiments performed in presence of (a) gaseous reductants and dissolved Fe(II), and (b) C-graphite powder.	102
Figure 30. Comparison of U concentration evolution as a function of time for experiment performed with 14 bar Ar (blank) and with 14 bar Ar-10% H ₂ . T = 200 °C, [LiCl] = 1 M, and pH = 1 fixed by HCl. Pictures show the precipitation of a fine black powder (uraninite) inside the Teflon bowl fitted to the Ti-autoclave for experiment conducted with H ₂	105
Figure 31. (a, b) SEM images in backscattered electron mode of uraninite particles precipitated at the end of the experiment Run #2 ($P(H_2) = 1.4$ bar, T = 200 °C, [LiCl] = 1 M, and pH = 1, at room temperature, fixed by HCl). (c) Electron diffraction pattern of (<i>hkl</i>) planes of the particles by TEM (d) EDS analysis demonstrate the atomic composition of the particles: 33.33 at %U, 66.67 at %O.	106
Figure 32. Effect of temperature on U concentration decrease as a function of time.....	108
Figure 33. Effect of chlorinity on U concentration decrease as a function of time.....	109
Figure 34. Effect of pH on U concentration decrease as a function of time.	110
Figure 35. Effect of hydrogen partial pressure on U concentration decrease as a function of time.....	111
Figure 36. Effect of temperature on uranyl reduction rate in the presence of 2.4 bar CH ₄	112
Figure 37. Effect of temperature on uranyl reduction rate in of C-graphite (mass ratio <i>WRC</i> = 10).	113
Figure 38. Arrhenius plot of the inverse of reaction temperature (1000/T with T in Kelvin) versus the logarithm of the rate constant (log k with k in mol·kgw ⁻¹ ·day ⁻¹) for uranyl reduction in the presence of H ₂ (1.4 bar), CH ₄ (2.4 bar) and C-graphite (mass ratio <i>WRC</i> = 10). Comparison with results of Ekeroth et al. (2004) and Nakashima et al. (1999) experiments involving hydrogen and lignite respectively are also shown.	116
Figure 39. Variation of the uranyl reduction rate as a function of: (a) $P(H_2)$ at 150 °C and 170 °C, and (b) chlorinity at 1.4 bar H ₂ and 150 °C; Distribution of uranyl chloride complexes is superimposed (Dargent et al., 2013).	118

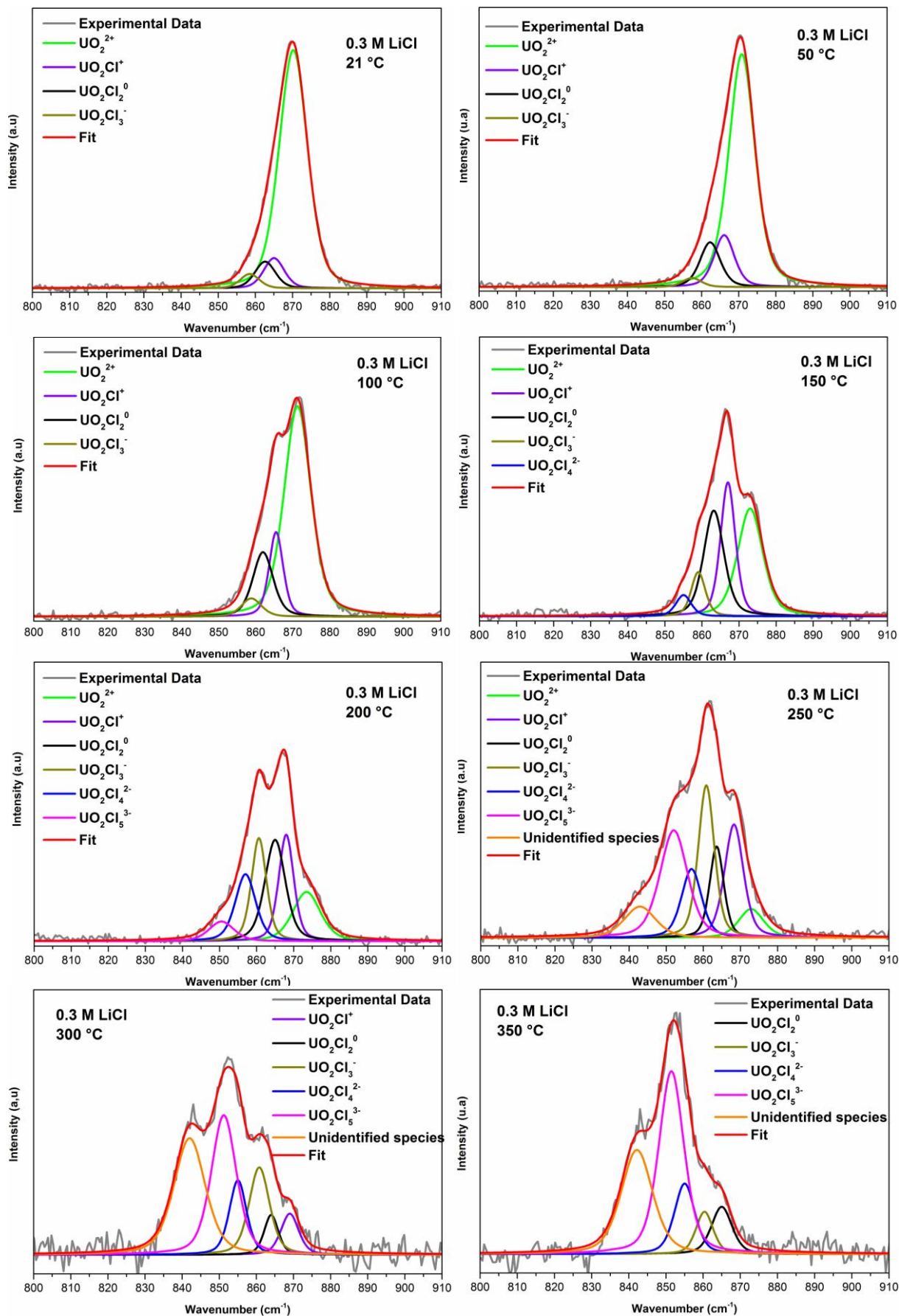
Figure 40. Arrhenius diagram for uranyl reduction activation period of experiments performed with 1.4 bar H ₂ at 1 M LiCl, and temperature ranging from 130 to 170 °C.	120
Figure 41. Tons of U precipitated as a function of time assuming that the mineralizing event is controlled by: (a) the flux of uranium in a given volume with [U(VI)] ₀ at 0.1, 1 and 10 ppm in the U-bearing fluid, and (b) by the uranium reduction rate in the presence of 1.4 bar H ₂ (3 M LiCl), 2.4 bar CH ₄ (1 M LiCl) and C-graphite (1 M LiCl) at 150 °C. Rate constants are from Table 3. Tonnage of McArthur River deposit is plotted as an example.....	125
Figure 42. Schematic representation of a URU deposit genesis involving mixing of U(VI)-bearing brines flowing around the unconformity, with reducing fluid flowing upward from the basement.....	129
Figure 43. Spectres de Terres Rares noramalisées aux chondrites des oxydes d'uranium de différents types de gisement, d'après Mercadier et al. (2011).	136
Figure 44. Schéma du principe de fractionnement minéral/fluide.	139
Figure 45. (a) Illustration du model lattice strain (Blundy et Wood, 2003) et (b) exemple de coefficients de partage expérimentaux clinopyroxène/solution ionique modélisés suivant la LST (Blundy et al., 2000).....	141
Figure 46. Exemples de coefficients de partage fluorine/fluide obtenus en présence de 2,5 wt% de (a) chlorures, (b) nitrates et (c) sulfates à 90 °C (van Hinsberg et al., 2010).....	142
Figure 47. Concentrations en U et en éléments traces en fonction du temps à 170 °C en présence d'H ₂ (4,5 bar) dans les premières 24 h.	147
Figure 48. Evolution de la concentration en élément en trace en fonction du facteur de dilution obtenue par ICP-OES : (a) évolution logarithmique et (b) évolution linéaire.	150
Figure 49. log D (uraninite – fluide) en fonction du rayon ionique de chaque cation chargé 1+, 2+ ou 3+. Les courbes représentent la modélisation des données suivant l'équation 25.	154

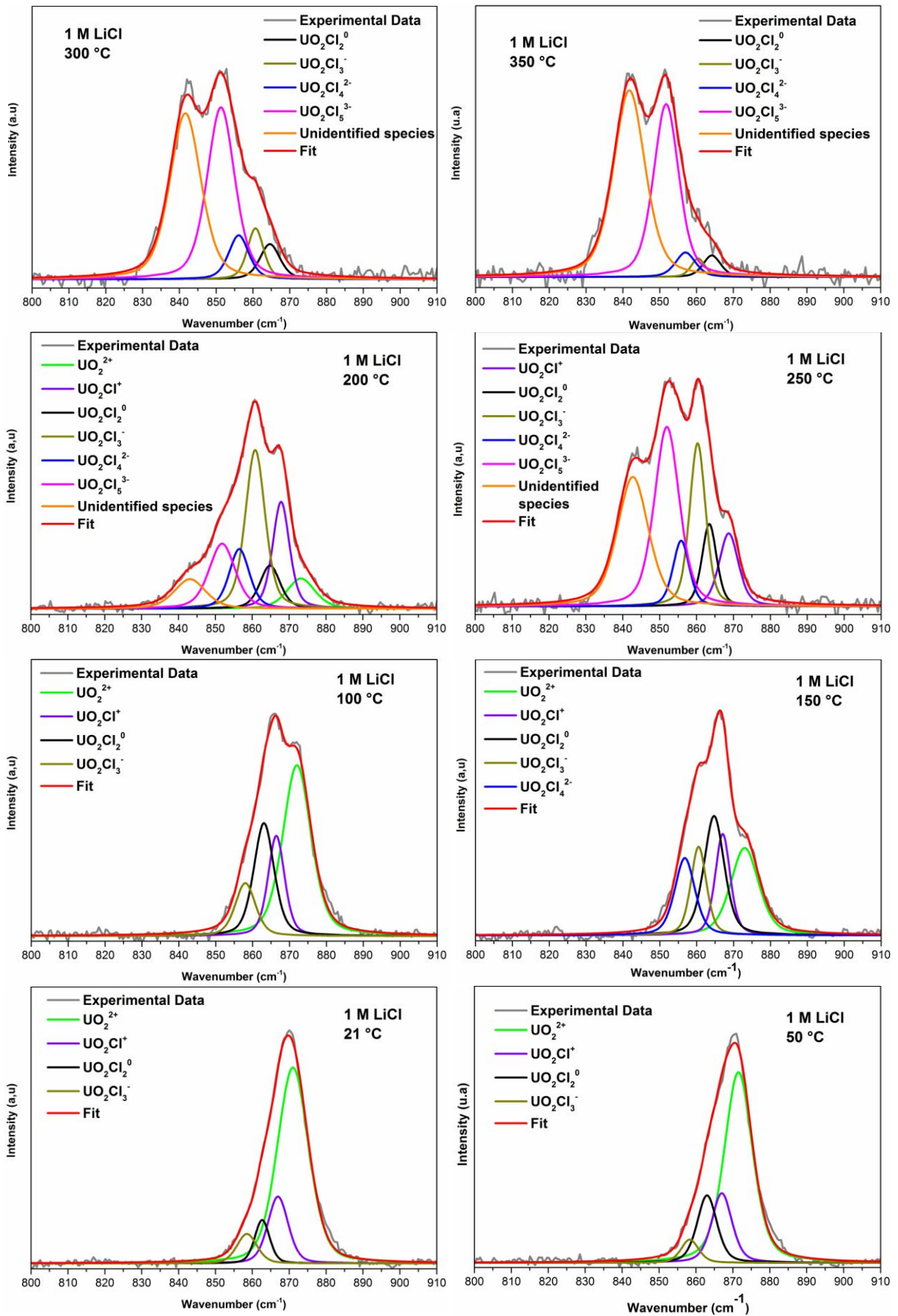
LISTE DES TABLES

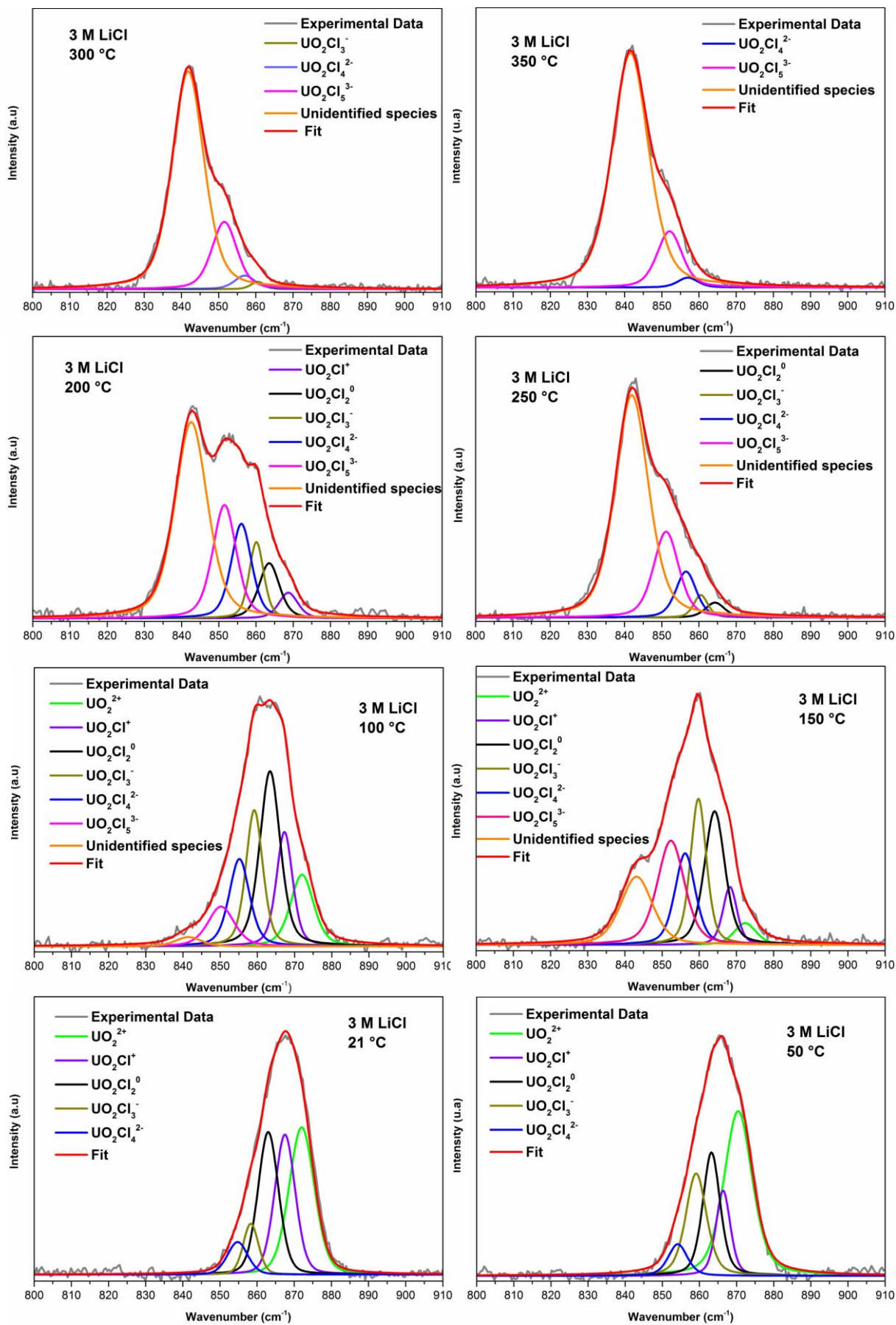
Table 1. Rayons ioniques des éléments se substituant de l'U dans les oxydes d'uranium (Shannon, 1976).....	23
Table 2. Rayons ioniques des ETR trivalents (Shannon, 1976).....	23
Table 3. Assignment of the wavenumber of the symmetric stretching and FWHM of uranyl involved in different chloride complexes.....	49
Table 4. Calculations of $\log_{10}K_{n+l}$ from data at 0.3 M up to 3 M LiCl.....	57
Table 5. $\log_{10}\beta_1^0$ calculated from different authors.....	60
Table 6. $\log_{10}\beta_2^0$ calculated from different authors.....	60
Table 7. Résumé des solutions et températures expérimentales investiguées lors de l'étude EXAFS.....	65
Table 8. Paramètres structuraux EXAFS des solutions d'uranyle non chlorurées et chlorurées.....	73
Table 9. Summary of experimental conditions for each run. All of the experiments were conducted with 1 mM UO_2Cl_2 solution. The pH was fixed initially by adding known amount of HCl or NaOH.....	103
Table 10. Fitting parameters for the proposed rate law (equation 21) of $\text{U(VI)}_{(\text{aq})}$ reduction by H_2 under acidic conditions ($\text{pH} \approx 1$).....	119
Table 11. Selected parameters for estimation of duration of the mineralizing event in an URU deposit having the size of McArthur River (Canada).	122
Table 12. Liste des éléments en traces et sels utilisés pour l'étude du fractionnement uranite/fluide.....	143
Table 13. Concentrations en U et éléments en traces dans les prélèvements de la solution expérimentale et dans la solution d'uraninite dissous.....	148
Table 14. Concentrations des éléments en traces incorporés dans l'uraninite et leurs coefficients de partage uraninite/fluide.....	153
Table 15. Paramètres obtenus par modélisation des coefficients de partage expérimentaux d'après l'équation 25.....	154

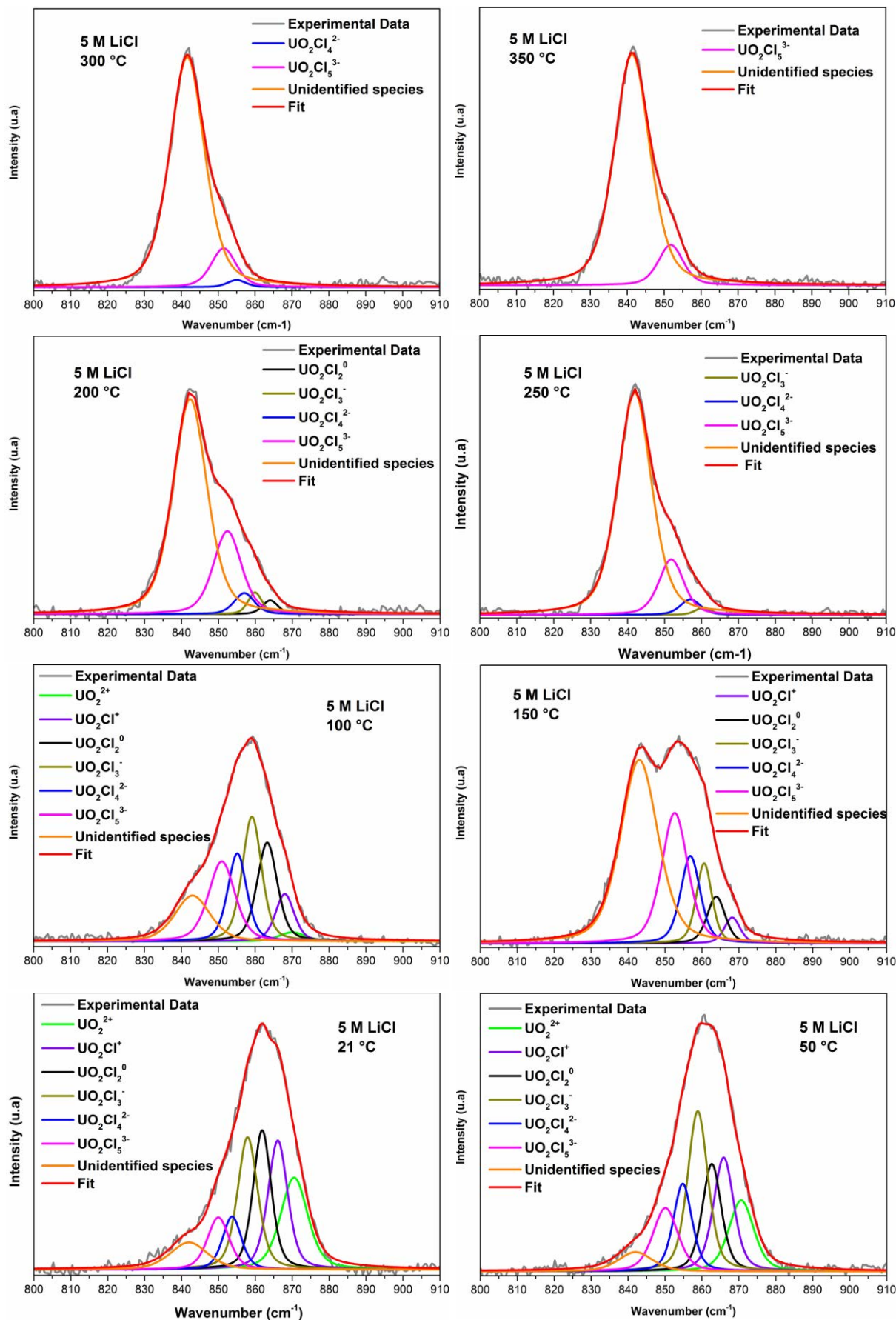
ANNEXE A :

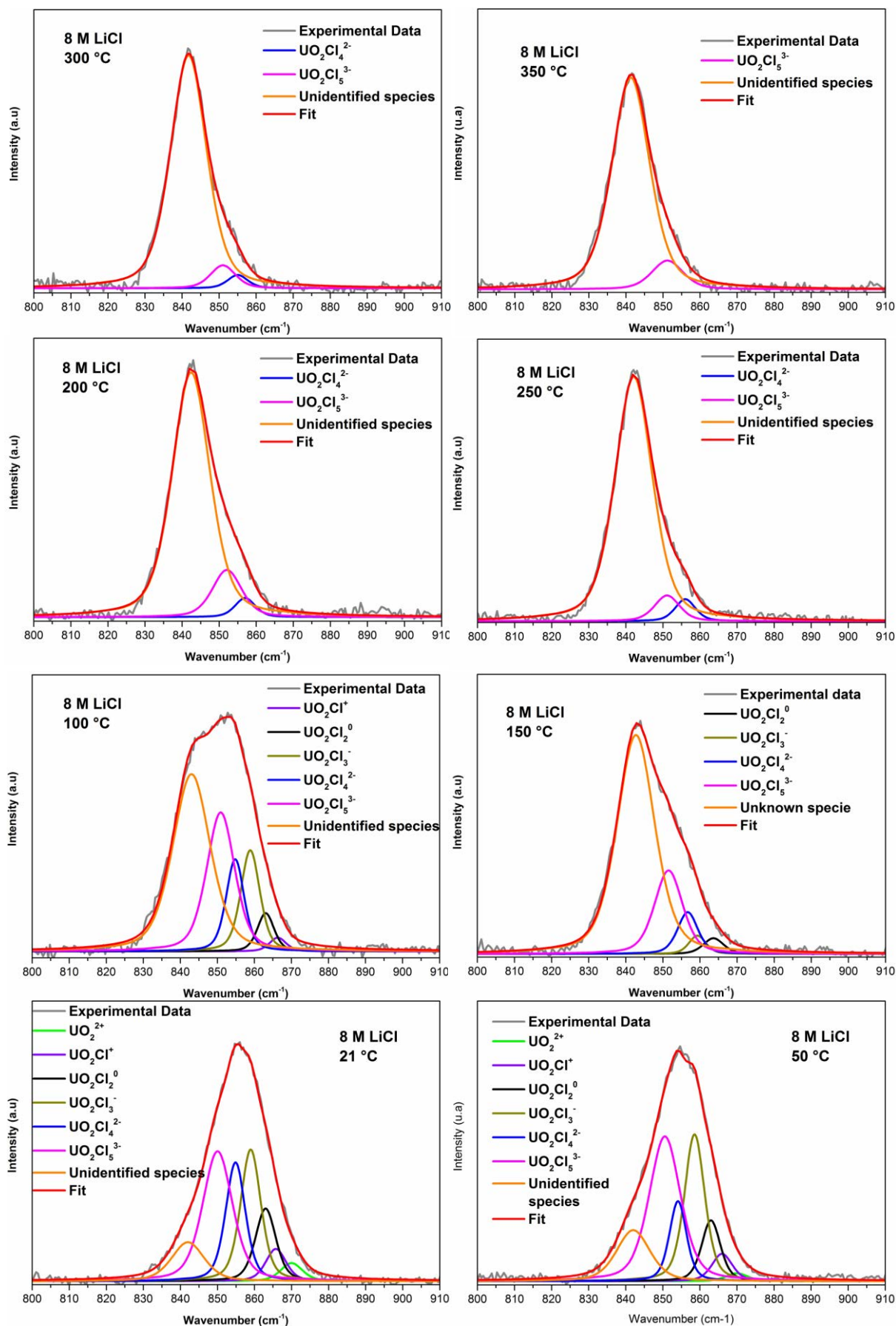
DECOMPOSITION DES SPECTRES RAMAN

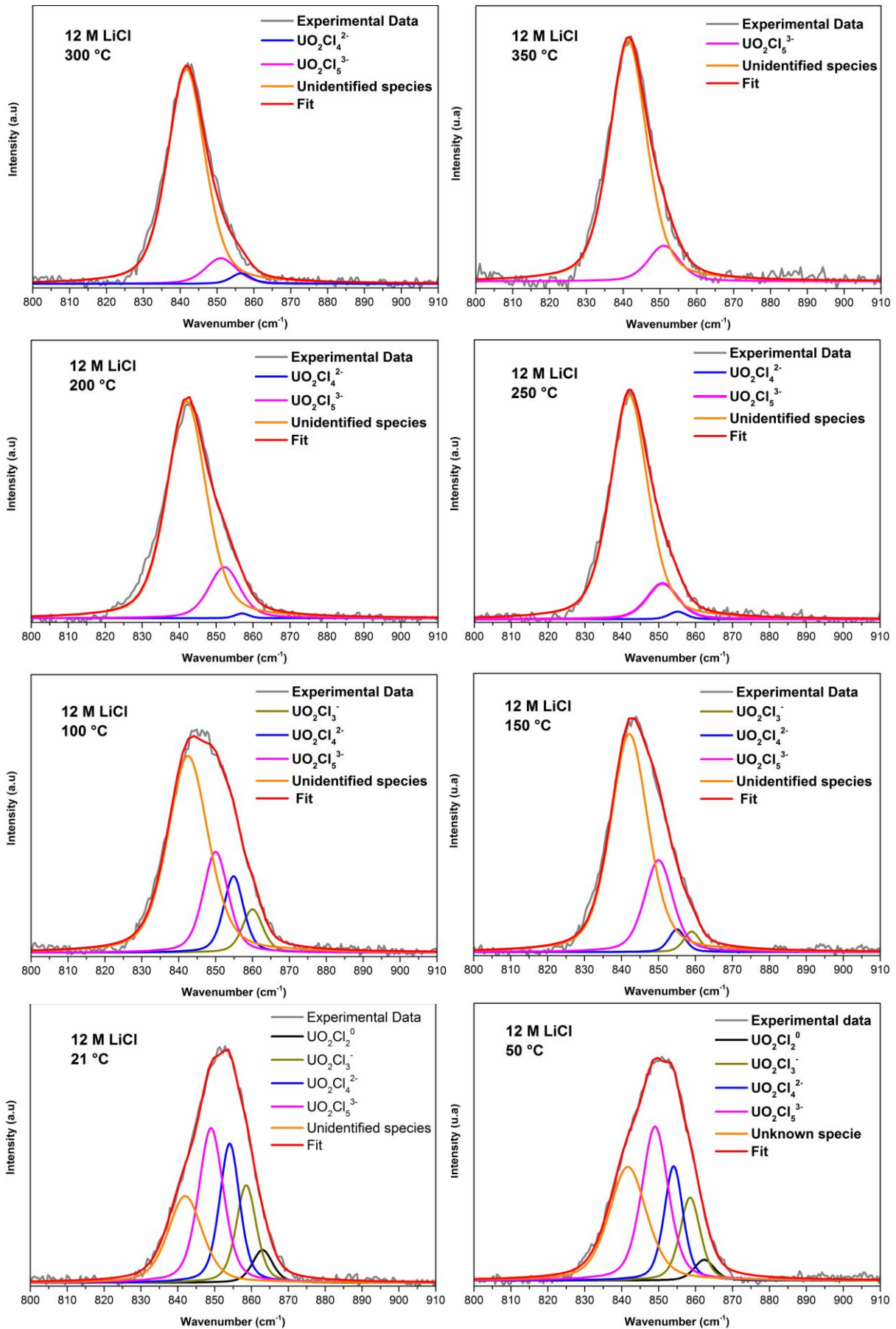












Résumé

Les circulations de saumures chlorurées acides dans la croûte terrestre sont associées à plusieurs types de gisements d'uranium, dont les gisements de type discordance. Ces derniers sont des gisements géants par leur tonnage et leur concentration ce qui amène à s'interroger sur les processus de transport et de dépôt de l'uranium contribuant à leur genèse. Cette thèse est donc dédiée à des études expérimentales de la spéciation de l'U(VI) et sa précipitation en uraninite par réduction en U(IV) en condition hydrothermale. Concernant le transport de l'uranium, l'étude de la spéciation de l'U(VI) dans ces fluides chlorurés ($T \leq 350$ °C) est réalisée par spectroscopie Raman et d'absorption X. Les résultats montrant la coexistence de plusieurs complexes d'uranyle chlorurés $UO_2Cl_n^{2-n}$ ($n = 0 - 5$) dont certaines constantes de complexation sont proposées. Ainsi, la capacité des chlorures à complexer l'uranyle explique la forte capacité de transport en U(VI) par les saumures chlorurées acides, condition nécessaire à la formation de gisements de fort tonnage. Pour le dépôt de l'uranium, les cinétiques de réduction de l'U(VI) en U(IV) par H_2 , CH_4 , Fe(II) et C-graphite sont mesurées et paramétrées en fonction de la température, de la chlorinité, du pH et de la concentration en réducteur. H_2 , CH_4 et le C-graphite sont être très efficaces, contrairement au fer(II). La durée de l'épisode minéralisateur n'est donc pas contrôlée par la cinétique de réduction mais par (i) la concentration en U dans les fluides transporteurs et (ii) sans doute par la production de gaz réducteurs. Le caractère mobile des gaz réducteurs explique en partie les minéralisations massives et focalisées observées dans ces gisements. Enfin des coefficients de partage uraninite/fluide d'éléments en traces, dont certaines ETR, sont mesurés, ouvrant de nouvelles perspectives quant à (i) la compréhension de la signature des ETR caractéristiques de chaque type de gisement d'uranium, et (ii) la composition des fluides à l'origine des minéralisations uranifères.

Mots-clés : Gisements d'uranium type discordance, spéciation de l'U(VI), complexes d'uranyle chlorurés, cinétique de réduction, fractionnement des ETR.