Fixation et réduction de l'uranium par les matières organiques naturelles : mécanismes et aspects cinétiques

Satoru Nakashima, Jean-Robert Disnar, Alain Perruchot, Jean Trichet

▶ **To cite this version:**

Satoru Nakashima, Jean-Robert Disnar, Alain Perruchot, Jean Trichet. Fixation et réduction de l'uranium par les matières organiques naturelles : mécanismes et aspects cinétiques. Bulletin de Minéralogie, 1987, 110 (2), pp.227-234. 10.3406/bulmi.1987.7982 . insu-03125027

HAL Id: insu-03125027
https://insu.hal.science/insu-03125027

Submitted on 29 Jan 2021

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NoDerivatives 4.0 International License

per
sge

Bulletin de Minéralogie

Fixation et réduction de l'uranium par les matières organiques naturelles : mécanismes et aspects cinétiques

Satoru Nakashima, Jean-Robert Disnar, Alain Perruchot, Jean Trichet

Citer ce document / Cite this document :

Nakashima Satoru, Disnar Jean-Robert, Perruchot Alain, Trichet Jean. Fixation et réduction de l'uranium par les matières organiques naturelles : mécanismes et aspects cinétiques. In: Bulletin de Minéralogie, volume 110, 2-3, 1987. Les mécanismes de concentration de l'uranium dans les environnements géologiques;

doi : https://doi.org/10.3406/bulmi.1987.7982

https://www.persee.fr/doc/bulmi_0180-9210_1987_act_110_2_7982

Fichier pdf généré le 18/03/2019

BY: creative commons

Résumé

La réactivité d'un lignite vis-à-vis d'espèces uranylées en milieu aqueux a été étudiée expérimentalement, en fonction de la température (entre 20 et 400 °C). Le processus de fixation intervient dès 45 °C, la réduction d'espèces uranylées s'accompagne d'une libération stoechiométrique 2:1 de protons dans le milieu. Ces protons proviennent de la matière organique qui, de ce fait, subit une déshydrogénation. L'étude de l'évolution des résidus carbonés au cours de la réaction montre que les groupements responsables de la réduction sont les groupements alcooliques et les groupements hydrocarbonés aliphatiques. Cette déshydrogénation chimique pourrait expliquer la faible teneur en hydrogène de matériaux carbonés naturels associés à des gisements uranifères. La cinétique de la réduction a été étudiée à 180, 190, 200 °C. A l'aide des paramètres cinétiques déterminés dans cette gamme de température, et en extrapolant à 20 °C, on montre que la réduction peut être un processus déterminant en ce qui concerne le comportement de l'uranium dans les conditions, notamment thermiques, dans lesquelles évoluent les milieux sédimentaires.

Abstract

The reactivity of lignite towards soluble uranyl species in an aqueous medium is experimentally investigated as a function of temperature (between 20° and 400 °C). The fixation process starts near 45 °C, with reduction beginning around 120 °C. The fixation process leads to the formation of chemically and thermally stable organo-uranyl species. The reduction of free uranyl species is accompanied by a stoichiometric (2:1) liberation of protons into the medium. These protons originate from the organic matter which thus undergoes dehydrogenation. The general evolution of the carbonaceous residue in the course of this reaction shows that alcoholic and aliphatic hydrocarbon groups are responsible for the reduction. This chemical dehydrogenation could explain the low hydrogen content of natural organic materials associated with uraniferous deposits. The kinetics of the reduction step have been studied at 180°, 190° and 200 °C. The kinetic parameters determined over this temperature range, and the extrapolation made to 20 °C, show that reduction can be a crucial process in the geochemical behaviour of uranium especially in the thermal conditions in which sedimentary basins evolve.

BY: $ = creative commons

Bull. Minéral.
(1987), **110,** 227-234

Fixation et réduction de l'uranium par les matières organiques naturelles : mécanismes et aspects cinétiques

par SATORU NAKASHIMA*, JEAN-ROBERT DISNAR***,**, ALAIN PERRUCHOT* et JEAN TRICHET**

* Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux, G.I.S. C.N.R.S.-B.R.G.M., 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 02, France.

** Université d'Orléans, Laboratoire de Géologie Appliquée U.A. 724 du C.N.R.S., 45045 Orléans cedex, France.

*** B.R.G.M., Département Gîtes Minéraux, B.P. 6009, 45060 Orléans cedex France.

Résumé. — La réactivité d'un lignite vis-à-vis d'espèces uranylées en milieu aqueux a été étudiée expérimentalement, en fonction de la température (entre 20 et 400 °C). Le processus de fixation intervient dès 45 °C, la réduction d'espèces uranylées s'accompagne d'une libération stoechiométrique 2:1 de protons dans le milieu. Ces protons proviennent de la matière organique qui, de ce fait, subit une déshydrogénation. L'étude de l'évolution des résidus carbonés au cours de la réaction montre que les groupements responsables de la réduction sont les groupements alcooliques et les groupements hydrocarbonés aliphatiques. Cette déshydrogénation chimique pourrait expliquer la faible teneur en hydrogène de matériaux carbonés naturels associés à des gisements uranifères. La cinétique de la réduction a été étudiée à 180, 190, 200 °C. A l'aide des paramètres cinétiques déterminés dans cette gamme de température, et en extrapolant à 20 °C, on montre que la réduction peut être un processus déterminant en ce qui concerne le comportement de l'uranium dans les conditions, notamment thermiques, dans lesquelles évoluent les milieux sédimentaires.

Mots-clés : uranium, lignite, réduction, fixation, cinétique.

Fixation and reduction of uranium by natural organic matter : reaction mechanisms and kinetics.

Abstract. — The reactivity of lignite towards soluble uranyl species in an aqueous medium is experimentally investigated as a function of temperature (between 20° and 400 °C). The fixation process starts near 45 °C, with reduction beginning around 120 °C. The fixation process leads to the formation of chemically and thermally stable organo-uranyl species. The reduction of free uranyl species is accompanied by a stoichiometric (2:1) liberation of protons into the medium. These protons originate from the organic matter which thus undergoes dehydrogenation. The general evolution of the carbonaceous residue in the course of this reaction shows that alcoholic and aliphatic hydrocarbon groups are responsible for the reduction. This chemical dehydrogenation could explain the low hydrogen content of natural organic materials associated with uraniferous deposits. The kinetics of the reduction step have been studied at 180°, 190° and 200 °C. The kinetic parameters determined over this temperature range, and the extrapolation made to 20 °C, show that reduction can be a crucial process in the geochemical behaviour of uranium especially in the thermal conditions in which sedimentary basins evolve.

Key-words : uranium, lignite, reduction, fixation, kinetics.

INTRODUCTION

Dans le domaine sédimentaire, l'uranium apparaît fréquemment associé à des constituants organiques, à des niveaux de teneur qui vont du simple enrichissement géochimique à celui de concentration économique (Vine, 1962 ; Breger, 1974). L'explication de ce comportement "organophile" de l'uranium a fréquemment été recherché dans les propriétés de surface des matériaux organiques naturels, notamment dans la réactivité vis-à-vis des cations métalliques que leur confèrent leurs groupements fonctionnels hétéroatomiques (Szalay, 1964 ; Schmidt-Collérus, 1969 ; Disnar, 1981). La capacité d'échange cationique (C.E.C.) que peut présenter la matière organique sédimentaire (M.O.) n'excède cependant pas quelques milliéquivalents par gramme (Hunt, 1981). Dans le meilleur des cas, ceci représente une fixation de moins de un gramme d'uranium par gramme de M.O. Ces quantités, qui peuvent paraître importantes, sont pourtant faibles par rapport à celles que la M.O. est susceptible de réduire. Ainsi, Garrels et Pommer (1959) ont montré que l'oxydation totale de 1 gramme de cellulose pouvait

© Société française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, 1987.

Persée creative commons

permettre la précipitation de près de 18 grammes d'uranium à l'état de UO_2, à partir d'espèces uranylées. La réaction envisagée par ces auteurs est la suivante :

$$12UO_2^{2+} + C_6H_{12}O_5 + 7H_2O \rightarrow \underline{12UO_2} + 6CO_2 + 24H^+$$

Un calcul identique montre que la quantité d'uranium mise en jeu peut dépasser 50 grammes par gramme de M.O. si celle-ci est purement hydrocarbonée (totalement dépourvue d'oxygène et d'autres hétéroatomes).

Malgré la nette supériorité que la réduction de l'uranium semble présenter par rapport à sa fixation pour sa concentration géologique, le premier de ces processus n'avait, contrairement au second, jamais fait l'objet d'études approfondies. Les résultats présentés ci-après représentent une première contribution à la connaissance des mécanismes et de la cinétique du processus de réduction des ions uranyle par une matière organique sédimentaire, un lignite, sous l'influence de la température.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les expériences ont été réalisées, en système fermé, en mettant au contact le lignite et l'uranium, à des températures s'échelonnant de 20 à 400 °C. Jusqu'à 200 °C, les expériences sont conduites dans des enceintes gainées intérieurement de teflon. Pour les températures supérieures, elles sont effectuées dans des tubes en or placés dans des autoclaves. Les quantités de lignite et de solution aqueuse de chlorure d'uranyle (0,1 M) employées sont respectivement de 200 mg et 20 ml. La durée des expériences a varié de 1 à 262 heures.

Purification et caractérisation du lignite

Afin d'éviter de masquer les transformations de la M.O. dues à sa réaction avec le métal, par celles résultant de son évolution propre sous l'influence de la température, nous avons employé le lignite de Gardanne (France) qui est déjà assez mature (pouvoir réflecteur de la vitrinite, PRv = 0,50) puisqu'il a pratiquement atteint le rang des flambants secs.

Le lignite est préalablement purifié par lavages successifs à l'éthanol, HCl 1N, eau distillée ; séparation des fractions lourdes — essentiellement FeS_2 — par décantation dans CCl_4, puis séché et homogénéisé. Après tamisage, on retient pour les expériences, la fraction comprise entre 63 et 100 µm, dont la composition élémentaire est la suivante (% pondéraux) : C 64,04 ; H 5,12 ; N 1,40 ; O 17,93 ; S 4,93 ; résidu 6,58.

A l'issue des expériences, les phases solides, séparées par filtration, sont analysées par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. L'analyse élémentaire de ces produits a été effectuée par la société A.T.X.

Spectroscopie infrarouge

Cette technique a permis l'étude des transformations structurales du lignite au cours du processus de réduction de l'uranium. Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 180, à partir de pastilles de KBr (dilution 1 %) conservées au dessicateur.

Les résultats discutés ici ne concernent que les principales bandes d'absorption observées dans les spectres I.R. des matériaux carbonés (Espitalié *et al.*, 1973) et dont les modifications peuvent être attribuées au phénomène de réduction, à l'exception des bandes caractéristiques des groupements hydroxylés (interférences dues à l'eau adsorbée sur la bande culminant à 3 400 cm^{-1} malgré les précautions prises lors de la préparation des pastilles). Les régions étudiées sont donc les suivantes :

2 920 cm^{-1} : deux bandes vers 2 920 et 2 850 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H aliphatiques.

1 700 cm^{-1} : élongation C=O des groupements carbonylés (aldéhydes, cétones) et carboxyliques (acides, esters).

1 600 cm^{-1} : élongation C=C d'oléfines, noyaux aromatiques et polyaromatiques, et élongation C=O de quinones pontés aux groupements hydroxyliques.

Les coefficients d'absorption intégrés, K, de ces bandes ont été calculés d'après la méthode décrite par Robin et Rouxhet (1976) :

K = unité d'absorbance X nombre d'onde

(cm^{-1}) X (mg de matière organique)$^{-1}$ X aire de la bande (cm^2)

Dans ce travail, on étudiera les variations des coefficients d'absorption par rapport au lignite de départ, ΔK, en fonction des quantités d'uranium réduites. ΔK est calculé de la façon suivante :

$$(\Delta K)_{\text{échantillon}} = \Delta(K/K_{1600})_{\text{échantillon}} \text{ X } (K_{1600})_{\text{référence}}$$

où $(K_{1600})_{\text{référence}}$ est la valeur de K_{1600} relative au lignite de départ, qui ne subit aucune variation au cours des expériences.

L'uranium en solution aqueuse est dosé par colorimétrie par la méthode au thiocyanate (Schmidt-Collérus, 1969). La concentration en ions H^+ des solutions est déterminée par titrage conductimétrique et potentiométrique.

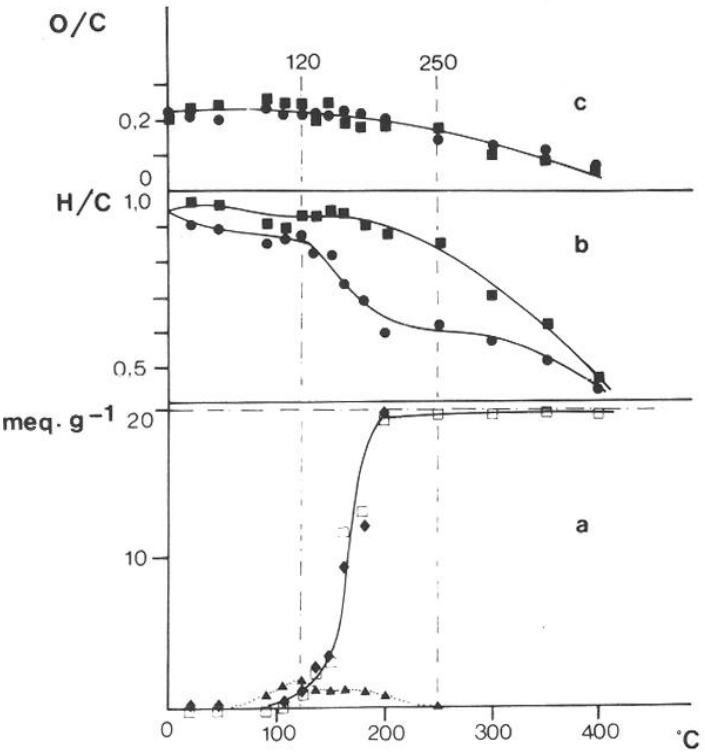

FIG. 1. — *Evolution générale, en fonction de la température, du système U-lignite, (20 ml UO_2Cl_2 0,1 M, 200 mg de lignite), après un chauffage de 262 heures.*

a) : ◆ H^+ libérés (meq. par g de lignite) ; □ UO_2^{2+} réduit (meq. par g de lignite) ; ▲ UO_2^{2+} fixé (meq. par g de lignite).

b) : Evolution du rapport atomique H/C des résidus carbonés récupérés à l'issue des expériences, ● lignite chauffé en présence d'uranium ; ■ lignite témoin chauffé dans l'eau pure.

c) : Evolution du rapport atomique O/C des résidus carbonés récupérés à l'issue des expériences, ● lignite chauffé en présence d'uranium ; ■ lignite témoin chauffé dans l'eau pure.

General evolution of the system U-lignite versus temperature (20 ml UO_2Cl_2 0.1 M ; 200 mg lignite, 262 hours of heating).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Fixation

La fixation d'espèces uranylées par la matière organique (Figure 1*a*) a été mise en évidence et quantifiée grâce à la bande caractéristique de ces entités que présentent les spectres infrarouges des résidus carbonés concernés, à 920 cm^{-1} (Bullok, 1967). Le processus de fixation débute vers 45 °C. Les quantités d'uranium fixé augmentent ensuite progressivement, jusqu'à 120 °C, température à partir de laquelle elles décroissent jusqu'à s'annuler vers 250 °C. Ces deux dernières températures coïncident respectivement avec celles auxquelles s'accentue nettement (120 °C) et arrive à complétion (250 °C) le processus de réduction (Figure 1*a*). Ceci indique une compétition entre fixation et réduction en faveur de cette dernière, dans la gamme de température considérée.

Comme cela est particulièrement évident entre 45 °C et 120 °C (Figure 1*a*) où la fixation se produit seule, celle-ci ne s'accompagne d'aucune libération de protons dans le milieu. Elle ne peut donc de ce fait résulter de la mise en œuvre d'un processus classique d'échange d'ions s'effectuant grâce à des groupes fonctionnels protoniques (éventuellement salifiés dans le lignite brut, mais régénérés sous leur forme protonée par les lavages acides lors de sa purification ; *cf.* "méthodes expérimentales"). En outre, cette réaction se produit en milieu fortement acide (pH 1,8). En l'absence de données complémentaires, la stabilité tant thermique que chimique des entités uranylées, conduit à les rapprocher des chélates et "composés" organo-uranifères naturels mis respectivement en évidence par Schmidt-Collérus (1969) et Haji-Vassiliou (1980).

Réduction

La réduction des espèces uranylées en uraninite s'accompagne d'une libération stoechiométrique 2:1 de protons dans le milieu (Figure 1*a*) ; coefficient de corrélation $(UO_2^{2+})_{red.} - (H^+)_{lib.} = 0{,}995$. Ceux-ci proviennent de la matière organique, comme le montre la variation en fonction de la température, de sa teneur en hydrogène rapportée à celle en carbone organique (H/C, figure 1*b*). En effet, en présence d'uranium, le lignite se déshydrogène plus rapidement que lorsqu'il est chauffé dans des conditions identiques, mais dans l'eau pure. Ceci est particulièrement évident entre 120 et 200 °C où la progression de la réduction est la plus sensible (Figure 1*a*). Par ailleurs, cette déshydrogénation ne s'accompagne d'aucune augmentation de la teneur en oxygène de la matière organique, comme cela aurait pu être le cas, par exemple si l'eau intervenait dans la réaction de réduction de l'uranium. La diminution observée du rapport O/C du lignite, en fonction de la température, apparaît uniquement imputable aux effets du chauffage. Cette influence ne se fait sentir qu'à partir de 165 °C environ et s'accompagne alors aussi d'une diminution de la teneur en hydrogène de la M.O. (Figure 1*c*).

Eu égard aux quantités d'uranium réduites, deux stades, différant par la nature et l'intensité des transformations chimiques, peuvent être distingués dans l'évolution du système U-M.O. (Figure 2), (Nakashima *et al.*, 1984). Le second de ces deux stades est atteint lors d'expériences effectuées à des températures assez élevées et (ou) des durées assez longues (ex : 180 °C, 46 h ; figure 2), la valeur du rapport $\Delta H^+/\Delta H$ est alors voisine de 1. Les quantités de protons libérées dans le milieu sont égales à celles perdues par le lignite et correspondent à celles d'ions uranyle réduites (stoechiométrie 2:1). La réaction peut donc, *a priori*, être décrite de la façon suivante :

$$UO_2^{2+} + \{2H\}_{lignite} \rightarrow \underline{UO_2} + 2H^+ \qquad (1)$$

Ce mécanisme apparaît cependant infirmé par les résultats de l'étude par spectroscopie infrarouge des résidus carbonés obtenus à l'issue des expériences. En effet, ceux-ci ne révèlent aucune évolution notable de la matière organique durant le second stade de l'évolution du système U-M.O. (Figure 2). L'explication de ces observations est à rechercher dans les phénomènes

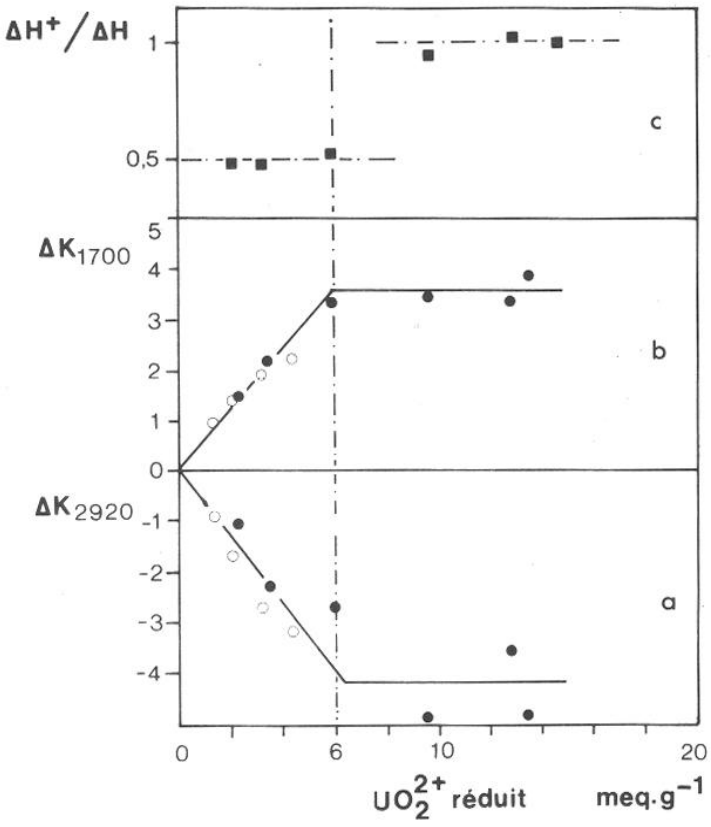

FIG. 2. — a) et b) : *Variations en fonction des quantités d'uranium réduit (meq. par g de lignite), des coefficients d'absorption infrarouge ΔK_{2920} (a) et ΔK_{1700} (b)*

● : rapport U/lignite initial élevé (10 ml UO_2Cl_2 0,1 M - 100 g de lignite) ; longues durées (jusqu'à 262 heures). ○ : rapport U/lignite initial faible (10 ml UO_2Cl_2 0,1 M - 400 mg de lignite) ; courtes durées (jusqu'à 9 heures).

c) : *Variations en fonction des quantités d'uranium réduit, du rapport $\Delta H^+/\Delta H$:* quantités de protons libérés dans le milieu (ΔH^+), rapportées à celles d'hydrogène atomique perdu par le lignite (ΔH).

a) and b) : *Variation of the infrared absorption coefficients ΔK_{2920} (a) and ΔK_{1700} (b), versus the amounts of reduced uranium (meg. per g of lignite).*

c) : *Variation of the ratio $\Delta H^+/\Delta H$ (amount of protons liberated in solution (ΔH^+) to the amount of atomic hydrogen release from lignite (ΔH)), versus the amounts of reduced uranium.*

qui se produisent durant le premier stade de la réduction. Celui-ci est atteint à des températures assez basses et/ou des temps de réaction assez courts (ex. jusqu'à 26 h à 180 °C, figure 2). Dans ces conditions, le lignite perd beaucoup plus d'hydrogène qu'il n'y a de protons libérés dans le milieu et de cations UO_2^{2+} réduits ($\Delta H^+/\Delta H = 0{,}5$; figure 2*c*). Il est alors vraisemblable

que l'excédent d'hydrogène perdu par le lignite, l'est sous forme moléculaire (H_2). Ultérieurement, durant le second stade réactionnel, cet hydrogène pourra participer à son tour à la réduction des espèces uranylées. L'étude des résidus carbonés par spectroscopie infrarouge montre que deux bandes évoluent simultanément, mais d'une façon opposée durant le premier stade de la réduction (Figure 2). L'accroissement d'intensité de la bande à 1 700 cm^{-1} ($\upsilon_{C=O}$) révèle une augmentation du nombre de groupes carbonylés de la matière organique au cours de la réduction du métal. Cette augmentation qui doit, d'après ce qui précède, s'effectuer sans changement de la teneur en oxygène rapportée à celle en carbone de la M.O. et s'accompagner d'une libération de protons, peut être imputée à une oxydation de groupes alcooliques. La décroissance simultanée de la bande à 2 920 cm^{-1} ($\upsilon_{C\text{-}H}$) indique une diminution du nombre de protons appartenant à des groupes aliphatiques de la M.O. Ce phénomène peut s'interpréter comme le résultat de la déshydrogénation de la M.O., envisagée ci-dessus.

Ce processus serait assisté (catalysé) par les ions uranyles, puisqu'il n'est pas observé en leur absence (Figure 2). Sa mise en œuvre aboutirait à la libération dans le milieu, d'hydrogène moléculaire H_2, susceptible ultérieurement (stade II) de participer à la réduction du métal. Au total, la réduction des ions uranyle par le lignite employé pour ces expériences pourrait donc résulter de la mise en œuvre de deux processus réactionnels qui peuvent être schématisés de la manière suivante :

$$- UO_2^{2+} + \left[\begin{matrix} \diagdown C\text{-}OH \\ \diagup H \end{matrix} \right]_{\text{lignite}}$$

$$\rightarrow \underset{\downarrow}{UO_2} + 2H^+ + \left[\begin{matrix} \diagdown \\ C=O \\ \diagup \end{matrix} \right]_{\text{lignite}} \qquad (2)$$

$$- \left[\begin{matrix} | & | \\ -C-C- \\ H & H \end{matrix} \right]_{\text{lignite}} \xrightarrow{UO_2^{2+}} \left[\begin{matrix} \diagdown & & \diagup \\ & C=C & \\ \diagup & & \diagdown \end{matrix} \right] + \overset{\uparrow}{H_2} \qquad (3a)$$

puis,

$$H_2 + UO_2^{2+} \rightarrow \underset{\downarrow}{UO_2} + 2H^+ \qquad (3b)$$

Les réactions (2) et (3a) ont lieu exclusivement durant le premier stade distingué dans l'évolution du système U-M.O. (Figure 2). Durant le second stade, interviendra seul le processus (3b) qui obéit apparemment à une cinétique très différente de celle des deux autres. Ces mécanismes sont confirmés par divers travaux expérimentaux effectués avec des constituants organiques plus simples que le lignite employé ici. Ainsi, Nozaki et Inami (1974) ont étudié l'oxydation du propanol-2 et du butanol-1 en composés carbonylés correspondants, en présence d'oxydes d'uranium VI (réduits au cours de la réaction). D'autres auteurs ont démontré l'aptitude des oxydes d'uranium à provoquer la déshydrogénation d'hydrocarbures aliphatiques (Nozaki et Ichino, 1973 ; Delvallez *et al.*, 1978), alicycliques (Skundric *et al.*, 1977) et alkyl-aromatiques (Nozaki et Ichikawa, 1973 ; Heynen et Van der Baan, 1974). La réduction par l'hydrogène des ions uranyle en uraninite (3b) a fait l'objet de nombreux travaux (Le Page et Fane, 1974 ; Ekstrom *et al.*, 1974 ; Nozaki et Sodesawa, 1979). Enfin, Nakashima (1984) a étudié la réduction de UO_3 par le n-octacosane et l'octadécanol-1, ainsi que celle de UO_2^{2+}, en milieu aqueux, par le propanol-2. Les valeurs des paramètres cinétiques de ces réactions sont comparables à celles déterminées lors de la réduction des espèces uranylées par le lignite de Gardanne, ce qui conforte les mécanismes proposés.

Aspects cinétiques de la réduction

D'après ce qui précède, l'équation de la réduction des espèces uranylées par le lignite (RH) doit *a priori* s'écrire de la manière suivante :

$$d\,[UO_2^{2+}] = -k\,[UO_2^{2+}]^{\alpha}\,[RH]^{\beta}\,dt \qquad (4)$$

où k est la constante de la réaction à une température donnée ; et α, β sont deux inconnues qui représentent ses ordres partiels, respectivement par rapport aux ions uranyle et au lignite (RH).

La détermination de la constante réactionnelle k passe normalement par celle de α et β. La méconnaissance des valeurs de ces paramètres a conduit à procéder de la manière suivante : une série d'expériences a été effectuée en employant des quantités volontairement importantes de lignite par rapport à celles d'uranium mises en jeu (UO_2^{2+}/M.O. initial = 5 $mM.g^{-1}$), et en arrêtant la réaction bien avant l'épuisement du milieu en espèces réductibles. Dans ces conditions, le potentiel réducteur de la matière organique employée est loin d'être épuisé et le terme $[RH]^{\beta}$

de la relation (4) peut alors, en première approximation, être considéré comme constant. De ce fait, il peut être intégré à la constante réactionnelle, de la manière suivante :

$$k_{app} = k\,[RH]^{\beta} \qquad (5)$$

Contrairement à k qui ne dépend que de la température, k_{app} n'est plus qu'une constante conditionnelle, valable, dans le cas présent, uniquement lorsque le rapport UO_2^{2+}/M.O. est faible.

La cinétique de la réduction des espèces uranylées a été déterminée à trois températures différentes : 180, 190, et 200 °C. Les résultats de ces expériences, présentés dans la figure 3, montrent que le logarithme de la concentration en ions uranyle libres dans le milieu, décroît linéairement en fonction du temps. Ce résultat indique que l'ordre partiel (α) de la réaction par rapport à UO_2^{2+} est égal à 1. En effet, compte tenu de cette valeur de α et de la relation (5), l'intégration de l'équation (4) conduit à l'expression suivante (après passage aux logarithmes décimaux) :

$$\log UO_2^{2+} = -\frac{k_{app}}{2,3}\,t + \log [UO_2^{2+}]_0 \qquad (6)$$

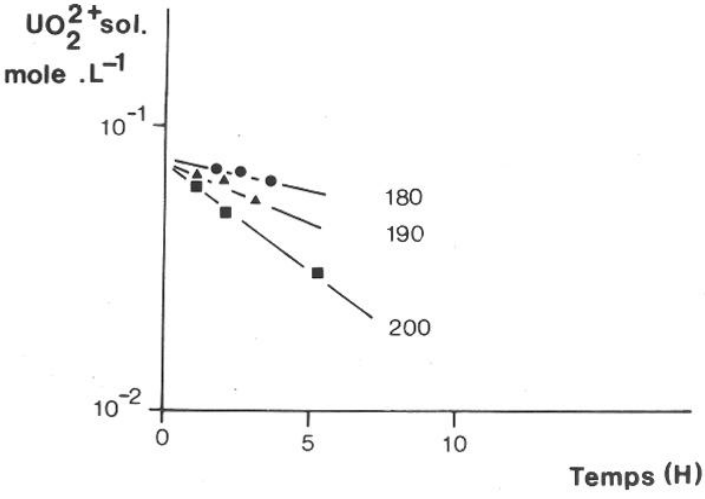

FIG. 3. — *Variations, en fonction de la durée du chauffage, des teneurs en cations uranyle des solutions pour un système mettant en jeu 10 ml UO_2Cl_2 0,1 M et 200 mg de lignite porté à 180, 190 et 200 °C.*

Variation of the amounts of uranyl cations in solution versus the heating duration for experiments using 10 ml UO_2Cl_2 0.1 M and 200 mg of lignite, at 180°, 190° and 200 °C.

Cette équation (6) est bien celle d'une droite dont la pente est proportionnelle à k_{app} et qui a pour ordonnée à l'origine, la valeur de la concentration initiale en espèces uranylées $[UO_2^{2+}]_0$. La différence observée entre la teneur initiale réelle du milieu en ions UO_2^{2+} (0,1 M.l^{-1}) et celle qu'indique la représentation graphique (0,074 M.l^{-1}, figure 3), est égale à la quantité d'espèces uranylées fixées par le substrat (2,6 meq g^{-1}). L'intensité que revêt ici le phénomène s'explique par la brièveté des temps de réaction. En effet, la durée de ces expériences est trop courte pour qu'intervienne de manière significative, la décroissance des quantités d'espèces uranylées fixées qui s'accomplit normalement en quelques heures ou dizaines d'heures vers 180-200 °C (Nakashima, 1984).

La valeur que prend la constante k_{app}, déterminée d'après la pente des droites de la figure 3, est respectivement égale à 1,30 10^{-5} s^{-1} à 180 °C ; 2,58 10^{-5} s^{-1} à 190 °C et 4,89 10^{-5} s^{-1} à 200 °C.

Le report de ces données dans un diagramme d'Arrhénius, (Figure 4 ; sous la forme log k = f(1/T)) permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E du processus de réduction, ainsi que celle du facteur de fréquence A.

La constante k_{app} n'étant que conditionnelle, le paramètre A n'aura que valeur de constante apparente, valable dans les limites précisées ci-dessus (U/M.O. faible). Les relations entre les trois variables considérées sont régies par l'équation d'Arrhénius, qui prend ici la forme suivante :

$$k_{app} = A_{app}.e^{(-E/RT)} \qquad (7)$$

Les valeurs de A_{app} et E déterminées d'après la représentation graphique de la figure 4, sont respectivement égales à 5,31 10^8 s^{-1} et 28 ± 2 kcal mol.$^{-1}$. Une valeur identique de l'énergie d'activation du processus de réduction étudié a été déterminée, de manière similaire, avec un lignite beaucoup moins mature que celui de Gardanne employé ici (lignite d'Arjuzanx, Landes, France ; PRv = 0,34 %, Nakashima, 1984). Ceci justifie la validité des mécanismes réactionnels proposés et montre qu'il est possible de déduire les propriétés réductrices de tous les constituants organiques naturels de leur contenu en certains groupements fonctionnels simples, tels que les radicaux hydrocarbonés et les groupes alcooliques. Les valeurs de E et A_{app}, indiquées ci-dessus permettent de tester l'importance du rôle que peut jouer le processus de

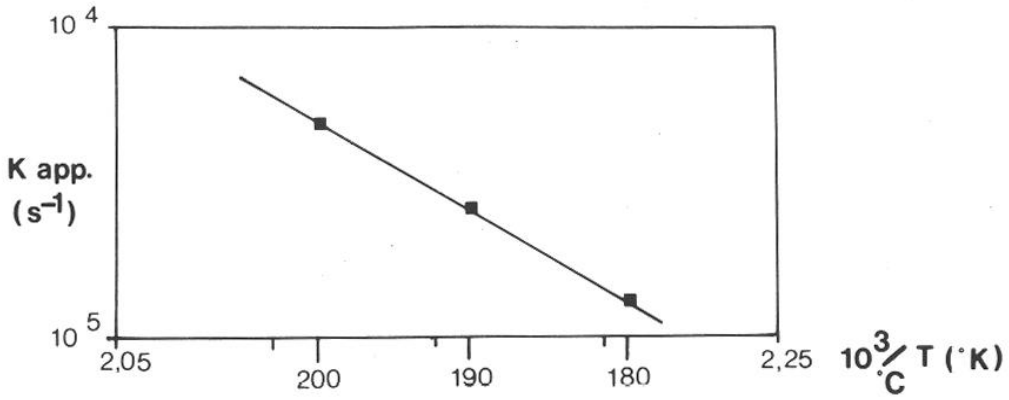

FIG. 4. — *Variations, en fonction de la température, des constantes de vitesse apparentes, K_{app}, (log K_{app}) du processus de réduction dans le système UO_2Cl_2-lignite* (cf. figure 3 : 10 ml UO_2Cl_2 0,1 M - 200 mg de lignite).

Variation of apparent velocity constants K_{app}, (log K_{app}) of the reduction process versus temperature in the system UO_2Cl_2-lignite (cf. figure 3 : 10 ml UO_2Cl_2 0.1 M - 200 mg of lignite).

réduction étudié, dans les milieux naturels. On peut ainsi calculer, à l'aide des relations (7) et (6), et en supposant que A_{app} a la même valeur à 20 °C qu'à 180-200 °C, qu'un processus de réduction s'effectuant dans une solution contenant initialement 10 ppb d'U VI, aboutira à la précipitation de 80 % du métal, au bout de 100 000 ans, à température ambiante. Cette réaction nécessite moins de 10 mg de lignite. Cette estimation, à 20 °C, et les résultats des expériences conduites vers 200 °C, permettent de cerner pratiquement tout le champ des températures dans lequel évoluent les milieux sédimentaires et se produisent les processus hydrothermaux de basse température. La compatibilité des durées réactionnelles mises en jeu dans la gamme de températures considérée, avec celles en lesquelles s'effectuent les transformations géologiques, permet d'appréhender le caractère ubiquiste que peut revêtir le processus de réduction étudié, dans les milieux naturels. Conformément à cela, la réduction des espèces uranylées par la matière organique peut être considérée comme le phénomène majeur, responsable de l'association U-M.O. fréquemment observée dans les sédiments et les gîtes uranifères en environnement sédimentaire.

CONCLUSIONS

Ces expériences montrent qu'il est possible de relier les capacités réductrices qu'un matériau organique est susceptible de développer, vis-à-vis d'espèces uranylées, à son contenu en entités fonctionnelles simples (radicaux hydrocarbonés, groupes alcooliques). Cette possibilité est importante d'un double point de vue. Tout d'abord, pour le géochimiste organicien confronté à la complexité des transformations que subit la matière carbonée sous l'influence de la température (Tissot et Welte, 1978), il s'agit d'un résultat étonnamment simple. Pour le géochimiste qui étudie le comportement de l'uranium dans le domaine sédimentaire, cette simplicité implique une modélisation aisée du phénomène considéré. A cet égard, la courte étude cinétique présentée ici permet déjà de montrer que de faibles quantités de matière organique sont susceptibles de réduire des quantités d'uranium VI importantes, à des températures modérées ($\simeq$ 20 °C), et en ne nécessitant que des durées assez courtes, au moins à l'échelle géologique ($\simeq$ 100 000 ans). La mise en œuvre de ce processus se traduit globalement par une déshydrogénation de la matière organique qui ne s'accompagne d'aucune augmentation de sa teneur en oxygène rapportée à celle en carbone. Ce phénomène pourrait ainsi expliquer les faibles teneurs en hydrogène de constituants organiques extraits de minéralisations uranifères, et qui étaient auparavant imputées aux effets dégradatifs de la radioactivité (Breger, 1974). Inversement, cette interprétation conduit à penser qu'une simple analyse élémentaire de constituants carbonés provenant de gîtes uranifères est susceptible de fournir une indication précieuse sur la part qu'ils ont prise, comme agents réducteurs, au dépôt du minerai.

RÉFÉRENCES

BREGER, I.A. (1974). — The rôle of organic matter in the accumulation of uranium : the organic geochemistry of the coal-uranium association. Proc. Symposium I.A.E.A. Athens, 99-124.

BULLOK, J.I. (1967). — Infrared spectra of some uranyl nitrate complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem. 29*, 2257-2264.

DELVALLEZ, H., GADELLE, C. and SEREE DE ROCH, I. (1978). — Oxydéshydrogénation des méthylbutènes en isoprènes par les systèmes U-Sb-O. *Bull. Soc. Chim. I*, 127-130.

DISNAR, J.R. (1981). — Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine alguaire. II. Fixation "in vitro" de UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, ainsi que VO_3^-, MoO_4^{2-}, et GeO_3^{2-}. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 363-379.

EKSTROM, A., BATLEY, G.E. and JOHNSON, D.A. (1974). — Studies of topochemical heterogeneous catalysis. I. The catalytic effect of platinum on the reaction of UF_4 with O_2, and UO_2F_2 and UO_3 with H_2. *J. Catal., 34*, 106-116.

ESPITALIÉ, J., DURAND, B., ROUSSEL, J.C. et SOURON, C. (1973). — Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du bassin de Paris. II. Etudes en spectroscopie infrarouge en analyse thermique différentielle et en analyse thermogravimétrique. *Rev. Inst. Franç. Pétrole, 28*, 37-66.

GARRELS, R.M. and POMMER, A.M. (1959). — Some quantitative aspects of the oxydation and reduction of the ores. U.S.G.S. Prof. Paper 32K0, 157-164.

HAJI-VASSILIOU, A. (1980). — The form of occurence of uranium in deposits associated with organic matter. *Econ. Geol., 75* 609-617.

HEYNEN, H.W.G. and VAN DER BAAN, H.S. (1974). — The catalytic dehydrogenation of ethylbenzene and cumene over catalysts containing uranium oxides. *J. Catal., 34*, 167-174.

HUNT, C.D. (1981). — Regulation of sedimentary cation exchange by organic matter. *Chem. Geol., 34*, 131-149.

LE PAGE, A.H. and FANE, A.G. (1974). — The kinetics of hydrogen reduction of UO_3 and U_3O_8 derived from ammonium diuranate. *J. Inorg. Nucl. Chem., 36*, 87-92.

NAKASHIMA, S. (1984). — Etudes expérimentales des mécanismes et des aspects cinétiques et thermodynamiques de la réduction de l'uranium par des matières organiques sédimentaires d'origine ligneuse, dans des conditions diagénétiques ou hydrothermales. Thèse d'Etat, Orléans 96 p.

NAKASHIMA, S., DISNAR, J.R., PERRUCHOT, A. and TRICHET, J. (1984). — Experimental study of mechanisms of fixation and reduction of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic or hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta, 48*, 2321-2329.

NOZAKI, F. and ICHIKAWA, F. (1973). — Catalytic activities of uranium oxide and its mixed catalysts for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *J. Chem. Soc. Japan, Chemistry and Industrial Chemistry 2*, 254-259.

NOZAKI, F. and ICHINO, M. (1973). — Activity and selectivity of U-Sb-O catalyst for oxidative dehydrogenation of 1-butene to 1-3-butadiene. *J. Chem. Soc. Japan, Chemistry and industrial chemistry 8*, 1397-1402.

NOZAKI, F. and INAMI, I. (1974). — Dehydrogenation and dehydration of 2-propanol and 1-butanol over uranium oxides catalysts. *J. Chem. Soc. Japan, Chemistry and Industrial Chemistry 10*, 1856-1860.

NOZAKI, F. and SODESAWA, T. (1979). — Reduction-reoxidation behavior of the catalysts containing uranium oxides and their catalytic activities. Rep. Asahi Glass, Found. Ind. Technol. 34, 69-82.

ROBIN, P.L. and ROUXHET, P.G. (1976). — Contribution of molecular water in thc infrared spectra of kerogens and coals. *Fuel., 55*, 177-183.

SCHMIDT-COLLÉRUS, J.J. (1969). — Investigations of the relationship between organic matter and uranium deposits : Part II. Experimental Investigations. Denver Research Institute, Final Report part II, n° 2513, U.S.A.E.C., Contract n° AT(05-1)-993.

SKUNDRIC, B., RIBAR, T. and SPANIC, M. (1977). — Aromatization on a uranium (VI) oxide-γ-aluminium oxide catalyst. Glas. Hem. Technol. Bosne, Hercegovine, 25, 61-64.

SZALAY, A. (1964). — Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of UO_2^{2+} and other cations. *Geochim. Cosmochim. Acta., 28*, 1605-1614.

TISSOT, B.P. et WELTE, D.H. (1978). — Petroleum formation and occurrence. Springer Verlag, 538 p.

VINE, J.D. (1962). — Geology of uranium in coaly carbonaceous rocks. U.S.G.S. Prof Paper, 356-D, 113-170.