

## **Projet SYNTHEXU**

**Etude expérimentale du fractionnement des éléments accompagnateurs entre fluide et oxyde d'uranium par précipitation contrôlée en condition hydrothermale**

**Appel à projet NEEDS**

Julien Mercadier, Chantal Peiffert, Aurélien Randi, Jérôme Marin, Andreï Lecomte, Laurent Truche, Anne-Magali Seydoux-Guillaume

Journées U – Orsay – janvier 2022

**Du fait de ces propriétés physico-chimiques spécifiques, l'U est trouvé dans de très nombreux types de gisements**

## Classification AIEA des gisements

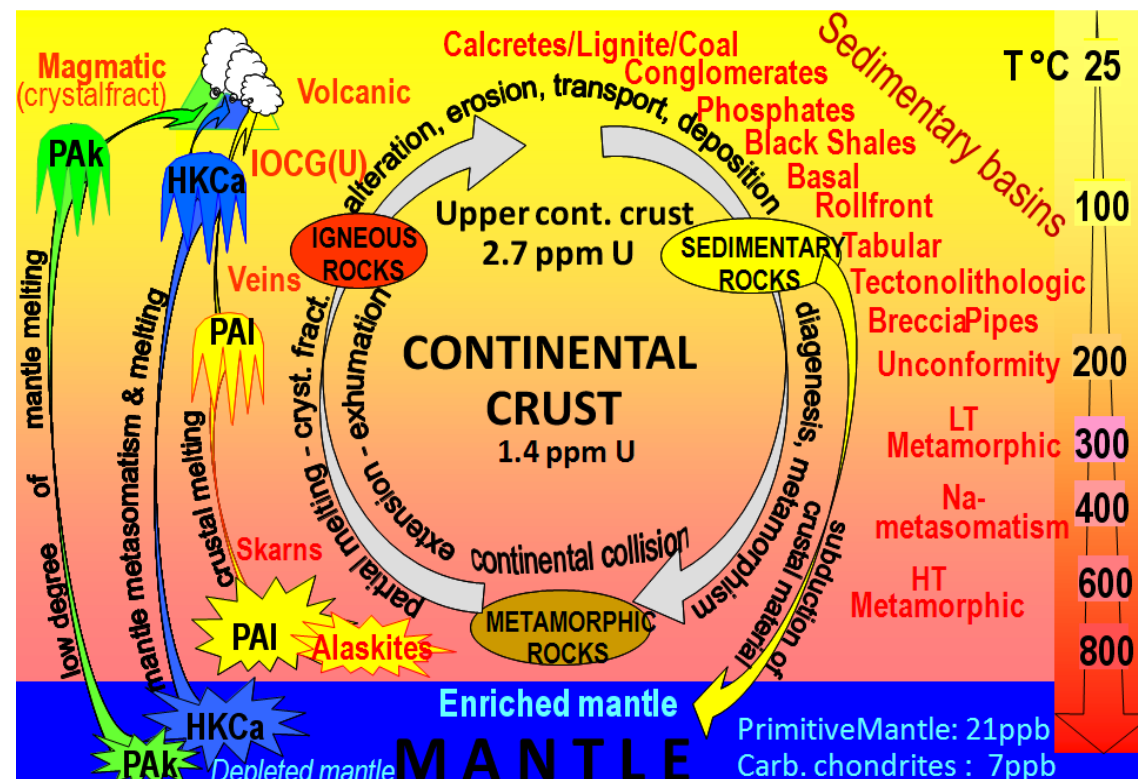
U

### 15 types de gisements définis

- Intrusive
- Granite-related
- Polymetallic iron-oxide breccia
- Volcanic-related
- Metasomatite
- Metamorphite
- Proterozoic unconformity
- Collapse-breccia pipe
- Sandstone
- paleo-quartz-pebble conglomerate
- Surficial
- Lignite and coal
- Carbonate
- Phosphate
- Black shale

Du fait de ces propriétés physico-chimiques spécifiques, l'U est trouvé dans de très nombreux types de gisements

Ces gisements sont associés à des conditions de formation très différentes...



Cuney, 2011, Economic Geology, 105, 553-569

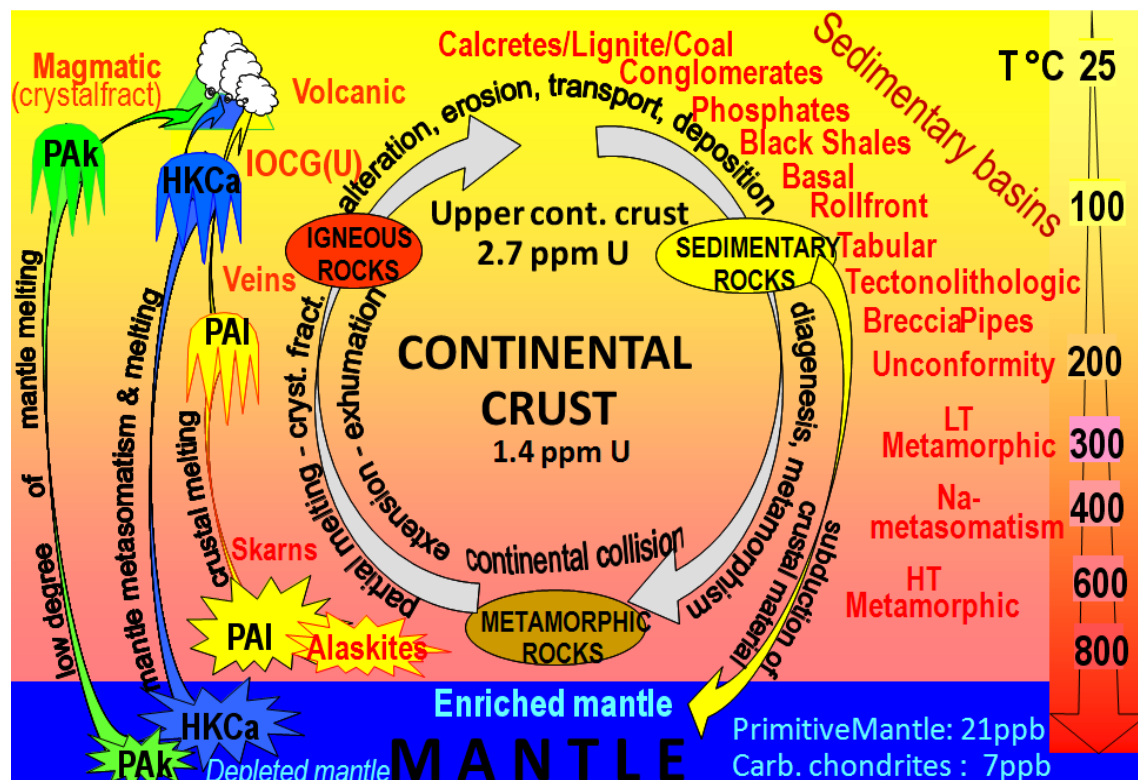
## Classification AIEA des gisements U

15 types de gisements définis

- Intrusive
- Granite-related
- Polymetallic iron-oxide breccia
- Volcanic-related
- Metasomatite
- Metamorphite
- Proterozoic unconformity
- Collapse-breccia pipe
- Sandstone
- paleo-quartz-pebble conglomerate
- Surficial
- Lignite and coal
- Carbonate
- Phosphate
- Black shale

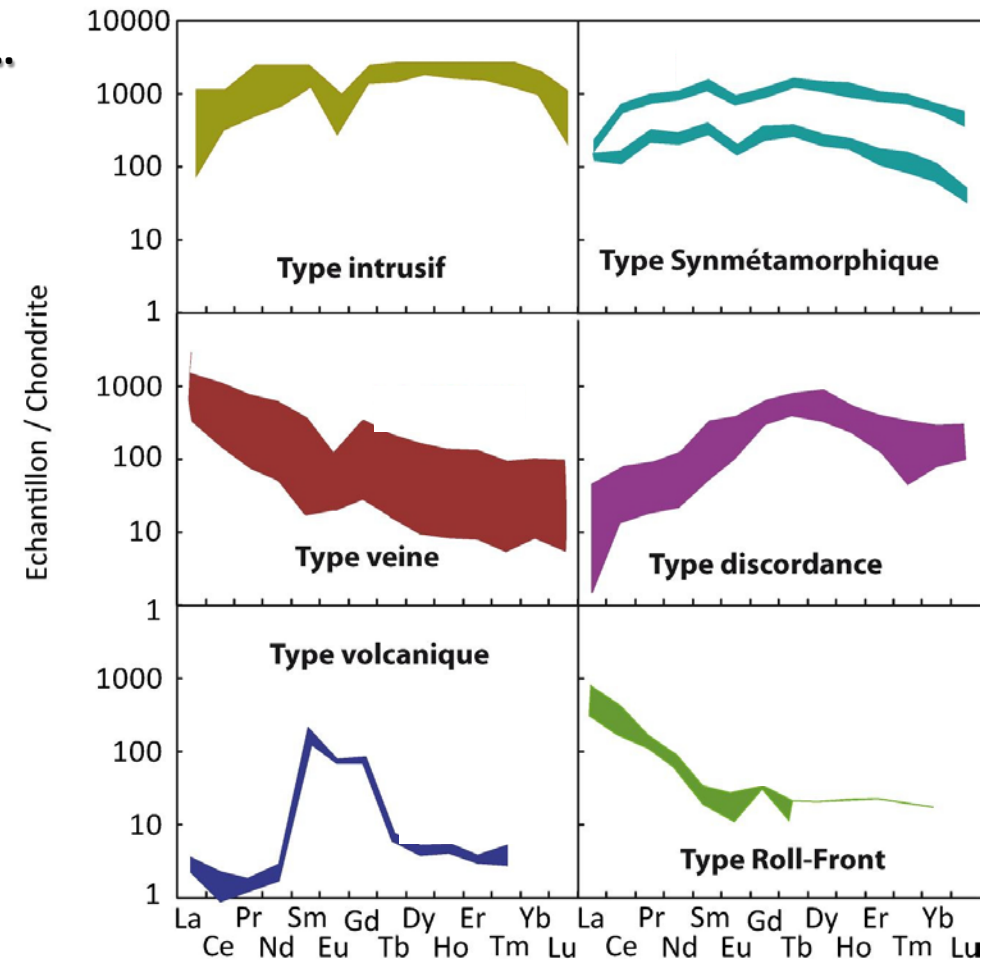
Du fait de ces propriétés physico-chimiques spécifiques, l'U est trouvé dans de très nombreux types de gisements

Ces gisements sont associés à des conditions de formation très différentes...



Cuney, 2011, Economic Geology, 105, 553-569

## [ETR] dans UO<sub>2</sub>

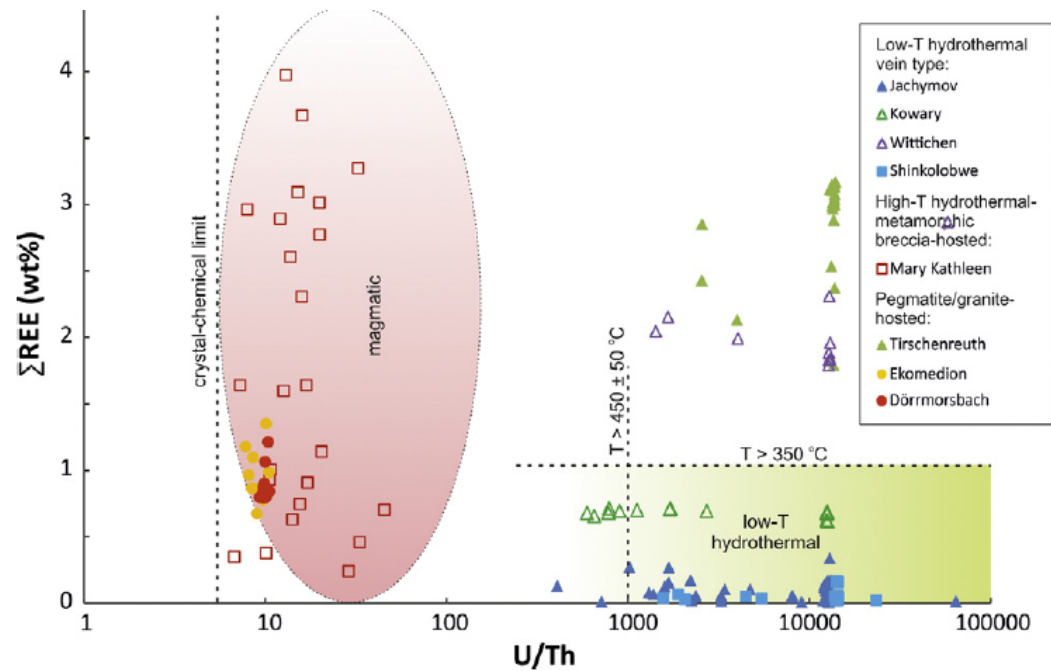


Mercadier et al. , 2011, Terra Nova, 23, 264-269

...qui sont à l'origine de compositions chimiques spécifiques des oxydes d'uranium en fonction des types de gisements

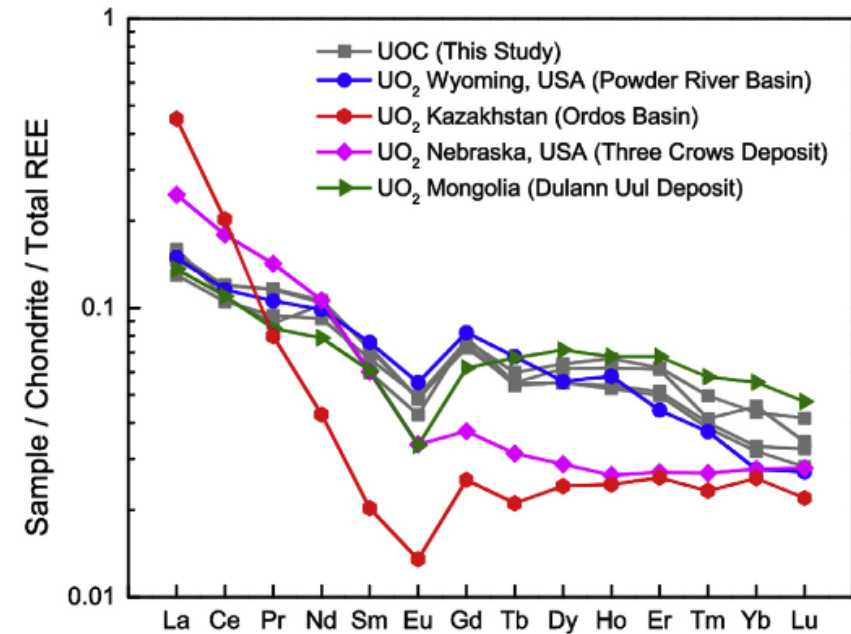
Les éléments accompagnateurs dans les  $UO_2$  sont de plus en plus utilisés en geosciences/exploration pour étudier les gisements et dans la filière nucléaire pour le traçage des matériaux du cycle nucléaire

[ETR] et Th/U dans  $UO_2$



Frimmel et al., 2014, Applied Geochemistry, 48, 104-121

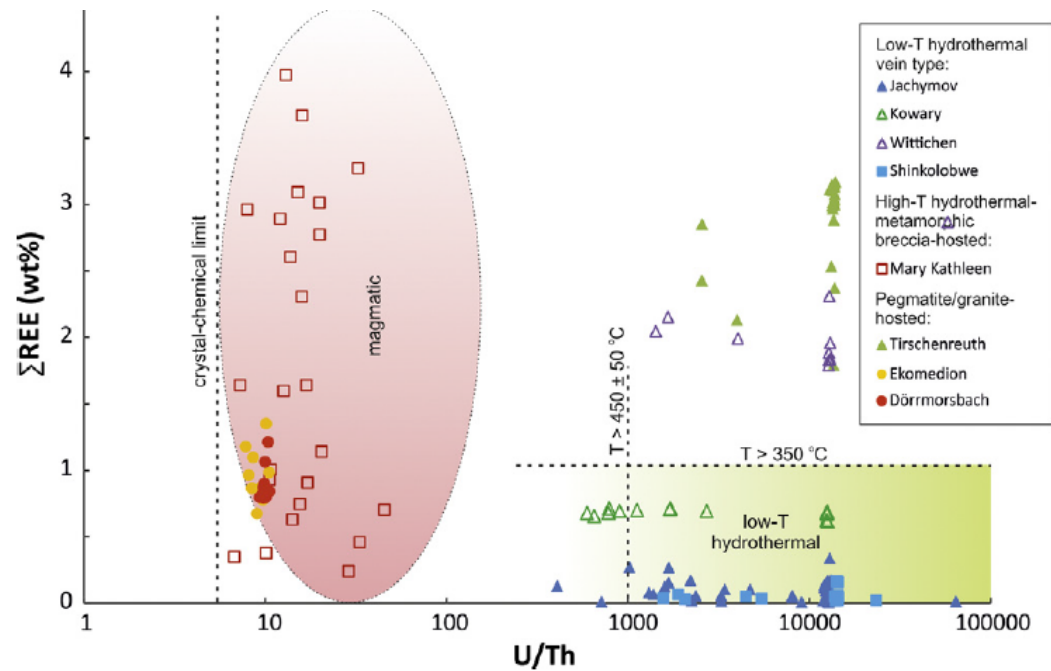
[ETR] dans UOC (U ore concentrate)



Spano et al., 2017, Applied Geochemistry, 84, 277-285

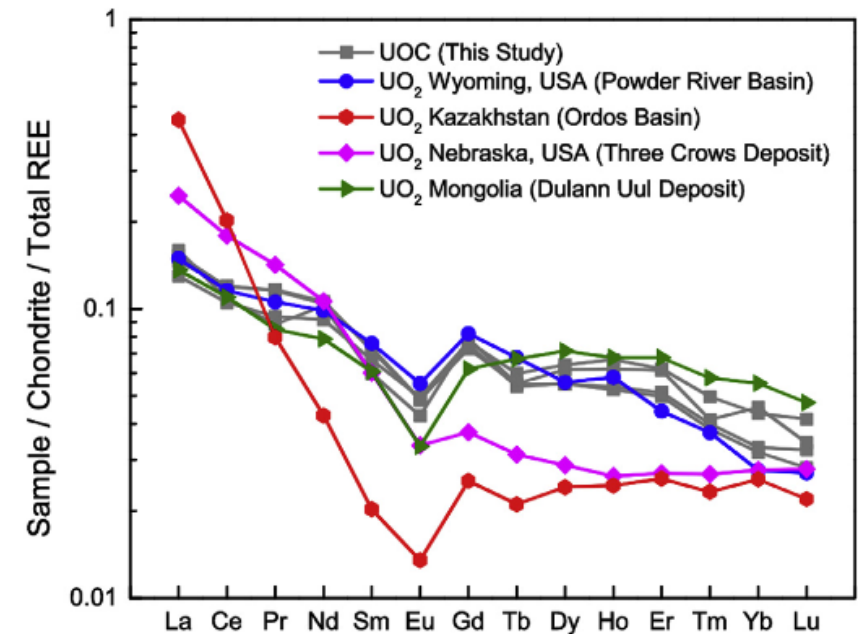
Les éléments accompagnateurs dans les  $UO_2$  sont de plus en plus utilisés en geosciences/exploration pour étudier les gisements et dans la filière nucléaire pour le traçage des matériaux du cycle nucléaire

[ETR] et Th/U dans  $UO_2$



Frimmel et al., 2014, Applied Geochemistry, 48, 104-121

[ETR] dans UOC (U ore concentrate)



Spano et al., 2017, Applied Geochemistry, 84, 277-285

L'étude des éléments accompagnateurs dans les  $UO_2$  est de première importance pour mieux comprendre les conditions géologiques de formation des gisements U. Leur analyse a aussi un rôle majeur pour un volet sécuritaire contre la contrebande des produits nucléaires

# Limitations actuelles de l'utilisation des éléments accompagnateurs dans les oxydes d'uranium

De nombreux paramètres actifs au moment de la formation des gisements U peuvent influencer les concentrations en éléments accompagnateurs (EA) dans les  $\text{UO}_2$ . Ces facteurs sont par exemple :

- i) la nature des sources des éléments accompagnateurs
- ii) la chimie des fluides (salinité, nature des ligands,...)
- iii) les conditions de dépôt (T, P, pH, oxydo-réduction,...)
- iv) les contraintes d'ordre cristallographique

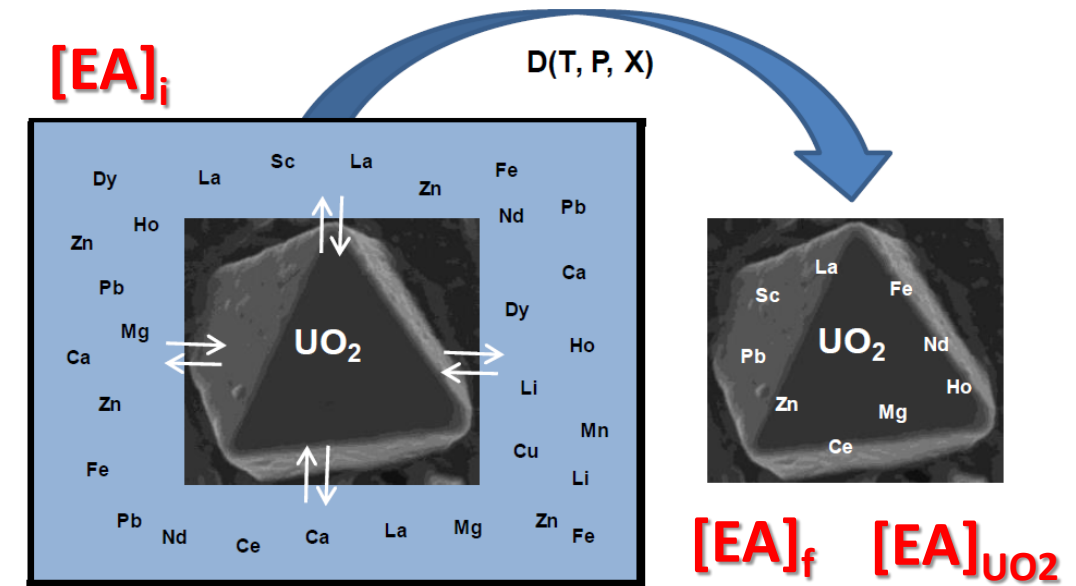


Schéma de principe du fractionnement des éléments accompagnateurs entre  $\text{UO}_2$  et fluide

## Limitations actuelles de l'utilisation des éléments accompagnateurs dans les oxydes d'uranium

De nombreux paramètres actifs au moment de la formation des gisements U peuvent influencer les concentrations en éléments accompagnateurs (EA) dans les  $\text{UO}_2$ . Ces facteurs sont par exemple :

- i) la nature des sources des éléments accompagnateurs
- ii) la chimie des fluides (salinité, nature des ligands,...)
- iii) les conditions de dépôt (T, P, pH, oxydo-réduction,...)
- iv) les contraintes d'ordre cristallographique

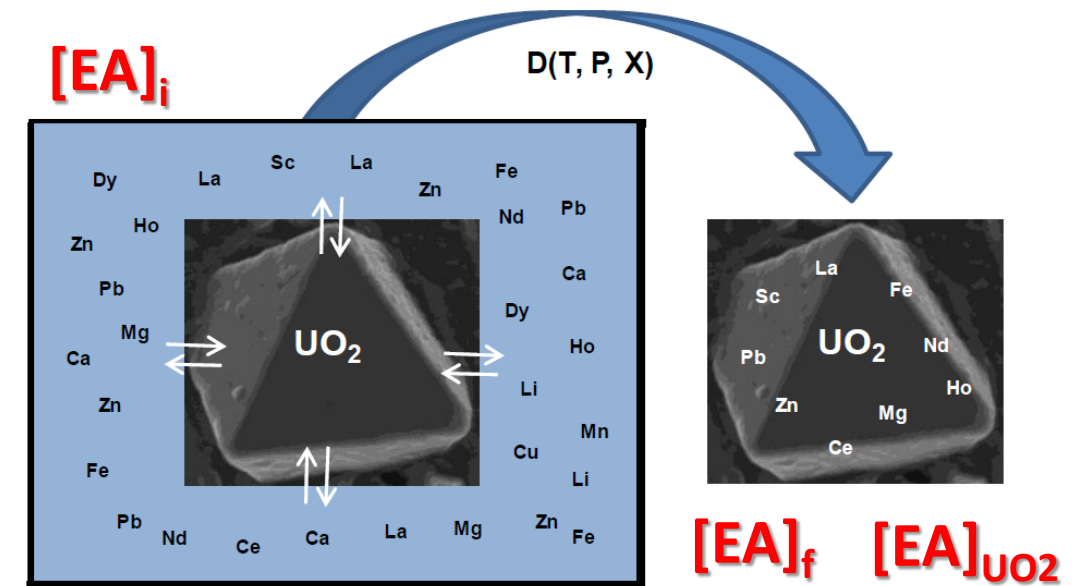


Schéma de principe du fractionnement des éléments accompagnateurs entre  $\text{UO}_2$  et fluide

A l'heure actuelle, le rôle et l'influence de ces différents paramètres sur l'intégration des éléments accompagnateurs et donc la composition chimique des  $\text{UO}_2$  ne sont pas maîtrisés

L'objectif du projet SYNTHEXU est d'apporter des réponses à ce questionnement scientifique



# Le projet SYNTHEXU: une approche expérimentale innovante

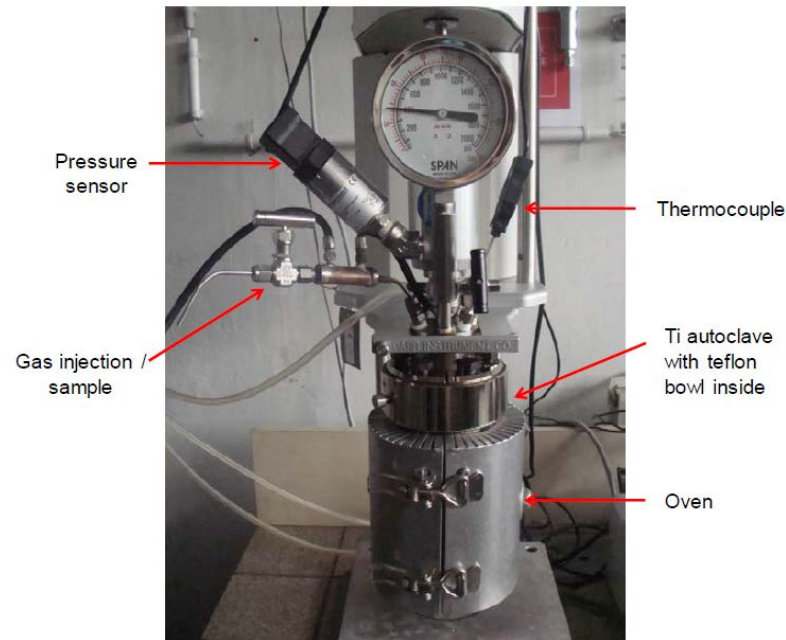
Nous proposons d'étudier les mécanismes d'intégration des éléments accompagnateurs dans les  $UO_2$  par une approche expérimentale multi-paramétrique

Cette approche permet de contrôler les conditions PVTX et ainsi de définir le rôle des différents paramètres sur le fractionnement des éléments accompagnateurs entre fluides et  $UO_2$

*Autoclave expérimentale Titane à GeoRessources*

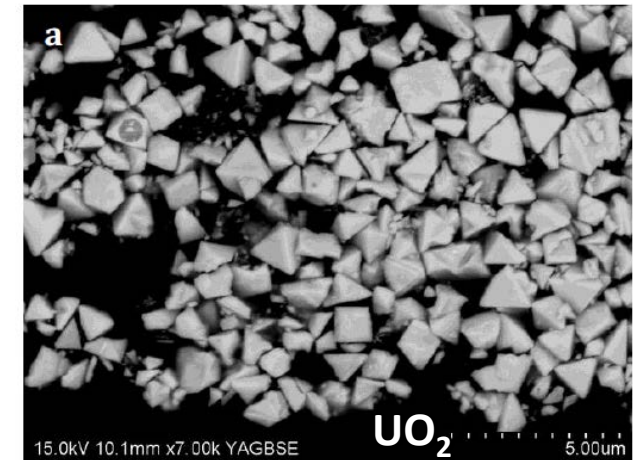
## Conditions expérimentales:

P  
T  
pH  
Salinité  
ligands



Solution initiale :  $[U]_i^{6+}$ ,  $[EA]_i$

Agent Réducteur



$UO_2$  :  $[EA]_{UO_2}$

Solution finale :  $[U]_f^{6+}$ ,  $[EA]_f$

## Le projet SYNTHEXU: une approche expérimentale innovante

Nous proposons d'étudier les mécanismes d'intégration des éléments accompagnateurs dans les  $\text{UO}_2$  par une approche expérimentale multi-paramétrique

Cette approche permet de contrôler les conditions PVTX et ainsi de définir le rôle des différents paramètres sur le fractionnement des éléments accompagnateurs entre fluides et  $\text{UO}_2$

Pour chaque expérience, la mesure des concentrations en éléments accompagnateurs (EA) dans les solutions initiales ( $[\text{EA}]_i$ ) et finales ( $[\text{EA}]_f$ ) et dans les  $\text{UO}_2$  ( $[\text{EA}]_{\text{UO}_2}$ ) permet de déterminer les coefficients de fractionnement fluide- $\text{UO}_2$

### Conditions expérimentales:

P  
T  
pH  
Salinité  
ligands

Nous proposons d'étudier les mécanismes d'intégration des éléments accompagnateurs dans les  $\text{UO}_2$  par une approche expérimentale multi-paramétrique

Cette approche permet de contrôler les conditions PVTX et ainsi de définir le rôle des différents paramètres sur le fractionnement des éléments accompagnateurs entre fluides et  $\text{UO}_2$

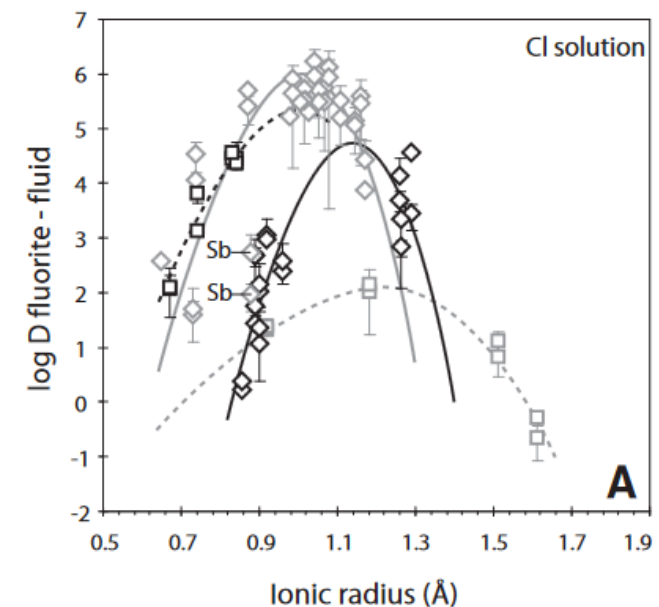
Pour chaque expérience, la mesure des concentrations en éléments accompagnateurs (EA) dans les solutions initiales ( $[\text{EA}]_i$ ) et finales ( $[\text{EA}]_f$ ) et dans les  $\text{UO}_2$  ( $[\text{EA}]_{\text{UO}_2}$ ) permet de déterminer les coefficients de fractionnement fluide- $\text{UO}_2$

**Conditions  
expérimentales:**

P  
T  
pH  
Salinité  
ligands

**Preuve du concept: l'exemple de la fluorite**

La synthèse hydrothermale de fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) et le traçage des éléments accompagnateurs a permis de définir les coefficients de fractionnement fluide-fluorite qui sont aujourd'hui appliqués dans le cadre de la Lattice Strain Theory pour définir les conditions de formation de fluorites naturelles



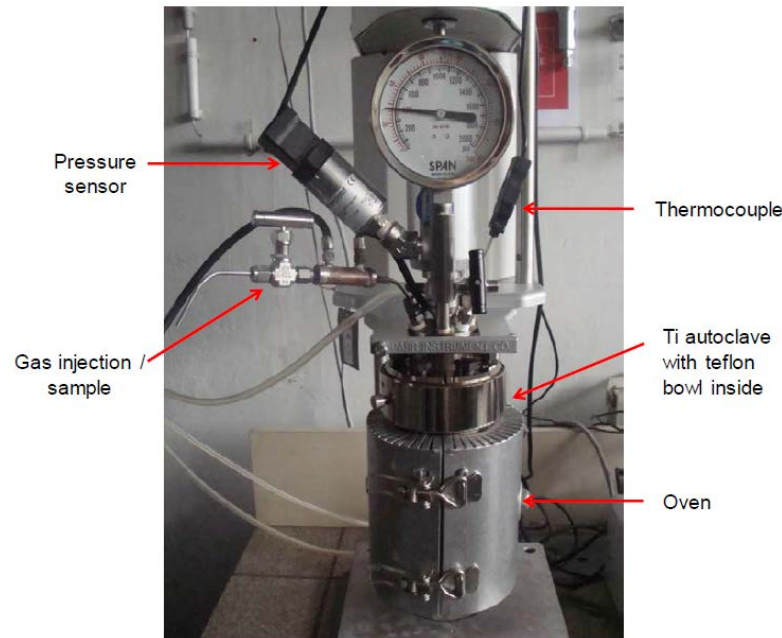
Le projet repose sur deux axes :

- **Expérimental**: capacité de contrôler nos conditions de synthèse et de produire des  $\text{UO}_2$  « facilement » et « rapidement » pour toutes les conditions envisagées
- **Analytique**: capacité de mesurer de façon assez précise des concentrations élémentaires pour de nombreux éléments dans des solutions et minéraux, et pour de nombreuses expériences

*Autoclave expérimentale Titane à GeoRessources*

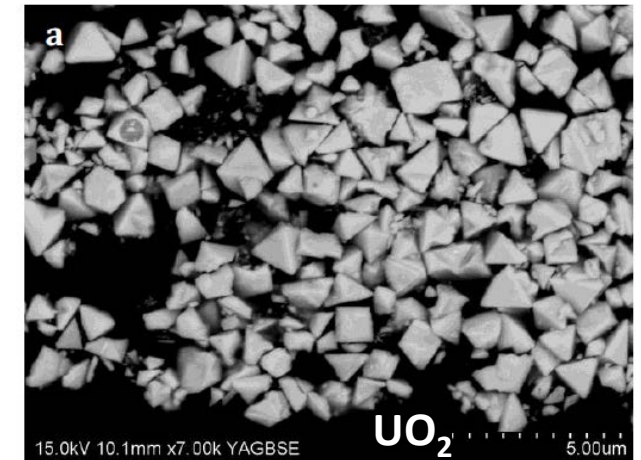
Conditions  
expérimentales:

P  
T  
pH  
Salinité  
ligands



Solution initiale :  $[\text{U}]_i^{6+}$ ,  $[\text{EA}]_i$

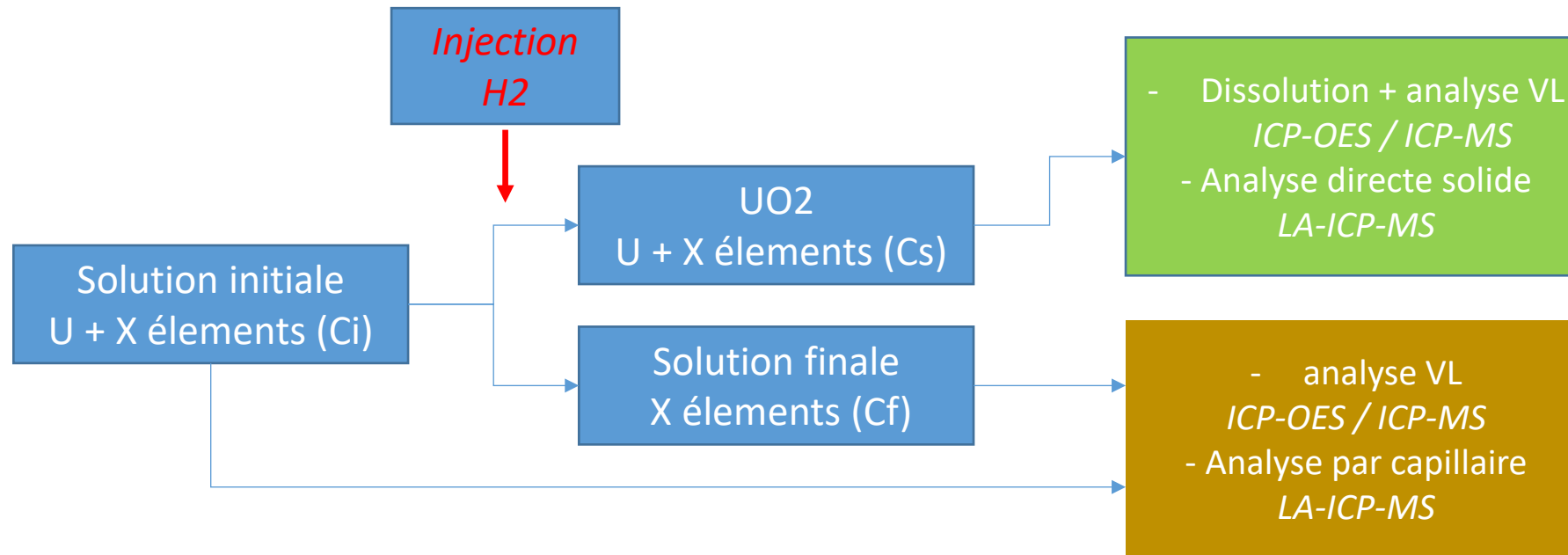
Agent  
Réducteur



$\text{UO}_2$  :  $[\text{EA}]_{\text{UO}_2}$   
Solution finale :  $[\text{U}]_f^{6+}$ ,  $[\text{EA}]_f$

Le projet repose sur deux axes :

- **Expérimental**: capacité de contrôler nos conditions de synthèse et de produire des  $\text{UO}_2$  « facilement » et « rapidement » pour toutes les conditions envisagées
- **Analytique**: capacité de mesurer de façon assez précise des concentrations élémentaires pour de nombreux éléments dans des solutions et minéraux, et pour de nombreuses expériences



Le projet repose sur deux axes :

- **Expérimental**: capacité de contrôler nos conditions de synthèse et de produire des  $\text{UO}_2$  « facilement » et « rapidement » pour toutes les conditions envisagées
- **Analytique**: capacité de mesurer de façon assez précise des concentrations élémentaires pour de nombreux éléments dans des solutions et minéraux, et pour de nombreuses expériences

Des challenges majeurs:

- **Reproductibilité du processus de précipitation des  $\text{UO}_2$  en conditions variables**
- **Effet de matrice U vs. autres éléments en faibles concentrations [SI +  $\text{UO}_2$ ]**
- **Quantification des éléments dans solution à forte concentration en ligand (Cl) [SI + SF]**
- **Précision des mesures permettant la quantification de très faibles différences de concentrations [SI + SF]**

**L'étude des compositions chimiques des fluides géologiques, des  $\text{UO}_2$  et des conditions géologiques associées ont permis de définir la gamme des éléments accompagnateurs ainsi que la gamme de leurs concentrations à tester pour nos expériences**

**L'étude des compositions chimiques des fluides géologiques, des  $UO_2$  et des conditions géologiques associées ont permis de définir la gamme des éléments accompagnateurs ainsi que la gamme de leurs concentrations à tester pour nos expériences**

### **Solution Initiale**

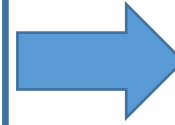
- $[U]_i = 4600$  ppm
- $[EA]^{1+} : Li - Na - K = 20$  ppm
- $[EA]^{2+} : Ni - Cu - Mg - Zn - Fe - Mn - Sr - Pb = 5$  ppm
- $[EA]^{3+} : Al - Ga - Cr - Sc - ETR = 1$  ppm



L'étude des compositions chimiques des fluides géologiques, des  $UO_2$  et des conditions géologiques associées ont permis de définir la gamme des éléments accompagnateurs ainsi que la gamme de leurs concentrations à tester pour nos expériences

### Solution Initiale

- $[U]_i = 4600$  ppm
- $[EA]^{1+}$  : Li – Na – K = 20 ppm
- $[EA]^{2+}$  : Ni – Cu – Mg – Zn – Fe – Mn – Sr – Pb = 5 ppm
- $[EA]^{3+}$  : Al – Ga – Cr – Sc – ETR = 1 ppm



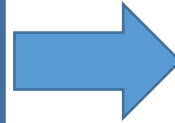
### Solution Finale

- $[U]_f \sim 0$  ppm
- $[EA]^{1+}$  : Li – Na – K < 20 ppm
- $[EA]^{2+}$  : Ni – Cu – Mg – Zn – Fe – Mn – Sr – Pb < 5 ppm
- $[EA]^{3+}$  : Al – Ga – Cr – Sc – ETR < 1 ppm

L'étude des compositions chimiques des fluides géologiques, des  $UO_2$  et des conditions géologiques associées ont permis de définir la gamme des éléments accompagnateurs ainsi que la gamme de leurs concentrations à tester pour nos expériences

### Solution Initiale

- $[U]_i = 4600$  ppm
- $[EA]^{1+}$  : Li – Na – K = 20 ppm
- $[EA]^{2+}$  : Ni – Cu – Mg – Zn – Fe – Mn – Sr – Pb = 5 ppm
- $[EA]^{3+}$  : Al – Ga – Cr – Sc – ETR = 1 ppm



### Solution Finale

- $[U]_f \sim 0$  ppm
- $[EA]^{1+}$  : Li – Na – K < 20 ppm
- $[EA]^{2+}$  : Ni – Cu – Mg – Zn – Fe – Mn – Sr – Pb < 5 ppm
- $[EA]^{3+}$  : Al – Ga – Cr – Sc – ETR < 1 ppm

**Les premiers travaux** : capacité de mesurer ces éléments accompagnateurs (EA) à partir de solution synthétique

**Considération prioritaire** :  $[EA]$ ,  $[U]$ ,  $[U]/[EA]$  (effet de matrice U), salinité

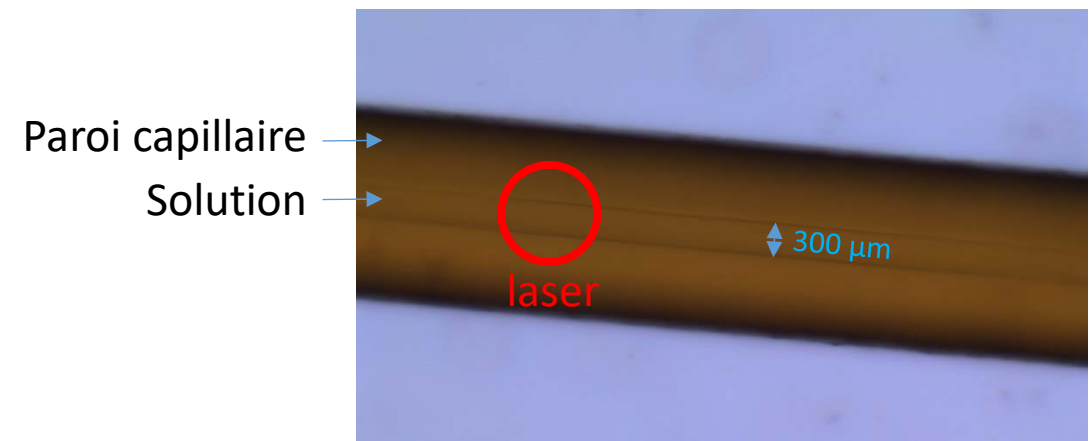
	série 1		série 2		série 3	
[U]	[REE]	[U]/[REE]	[REE]	[U]/[REE]	[REE]	[U]/[REE]
0,01	0,01	1	0,1	0,1	1	0,01
1,01	0,01	101	0,1	10,1	1	1,01
5,01	0,01	501	0,1	50,1	1	5,01
10,01	0,01	1001	0,1	100,1	1	10,01
25,01	0,01	2501	0,1	250,1	1	25,01
50,01	0,01	5001	0,1	500,1	1	50,01
100,01	0,01	10001	0,1	1000,1	1	100,01
300,01	0,01	30001	0,1	3000,1	1	300,01
1000,01	0,01	100010	0,1	10001	1	1000,1
3000,01	0,01	300010	0,1	30001	1	3000,1

Tableau récapitulatif des solutions expérimentales testées par VL/ICP-OES et par capillaires/LA-ICP-MS

A) Solution analysée par capillaires + LA-ICP-MS

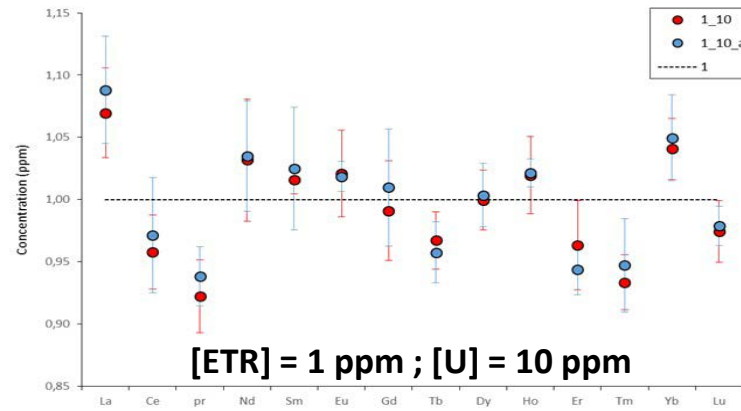


Laboratoire LA-ICP-MS à GeoRessources



Capillaire de silice rempli de solution

A) Solution analysée par capillaires + LA-ICP-MS



X\_Y où  
 X = [ETR]  
 Y = [U]

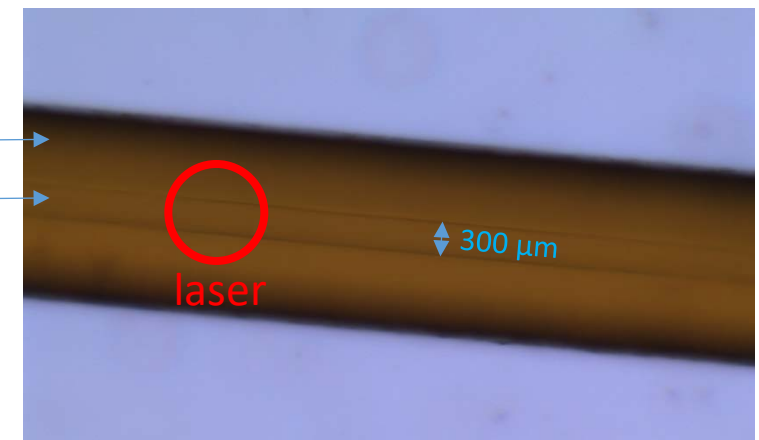
Ligands/Salinité/Matrice

- [NaCl] = 0,216% (n=6)
- [NaCl] = 1,08% (n=5)



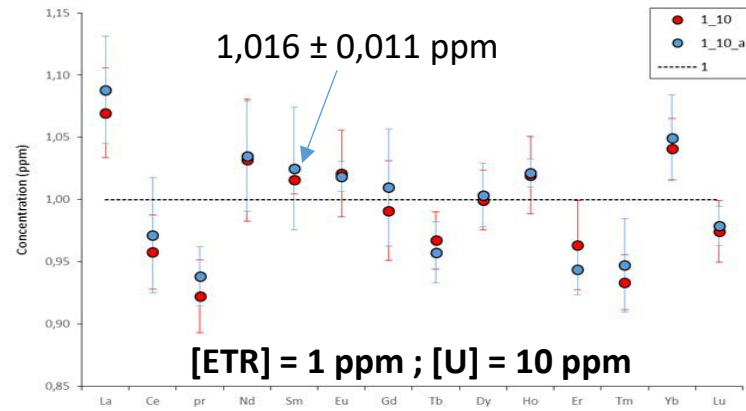
Laboratoire LA-ICP-MS à GeoRessources

Paroi capillaire →  
 Solution →



Capillaire de silice rempli de solution

## A) Solution analysée par capillaires + LA-ICP-MS

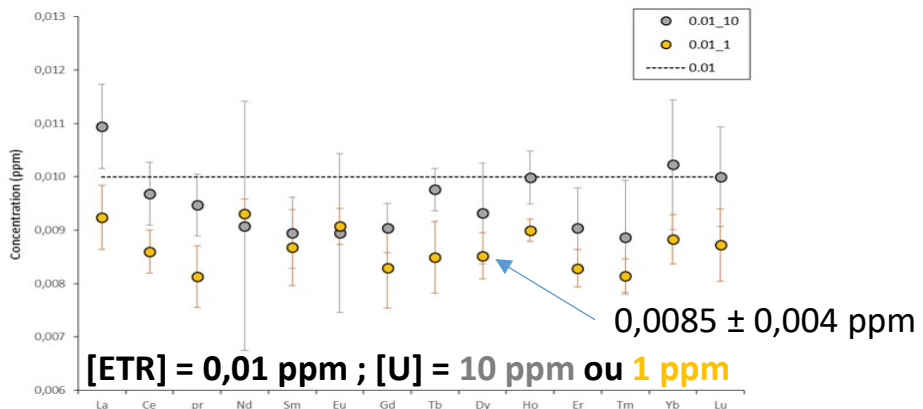
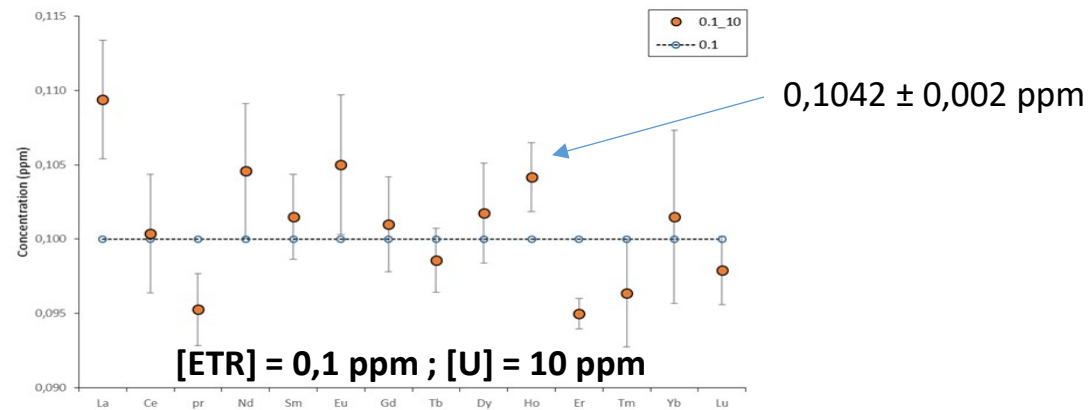
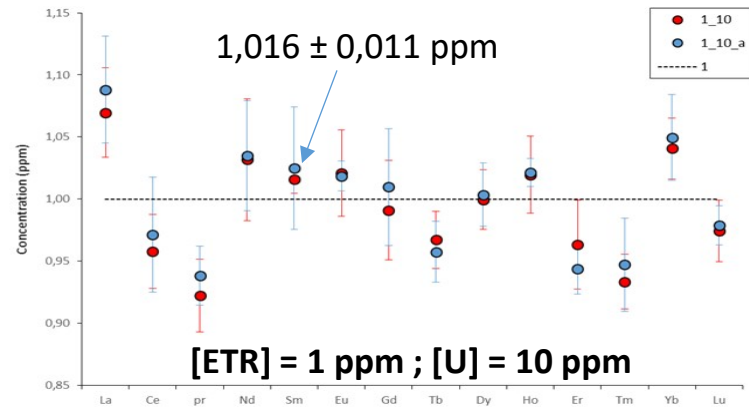


X\_Y où  
X = [ETR]  
Y = [U]

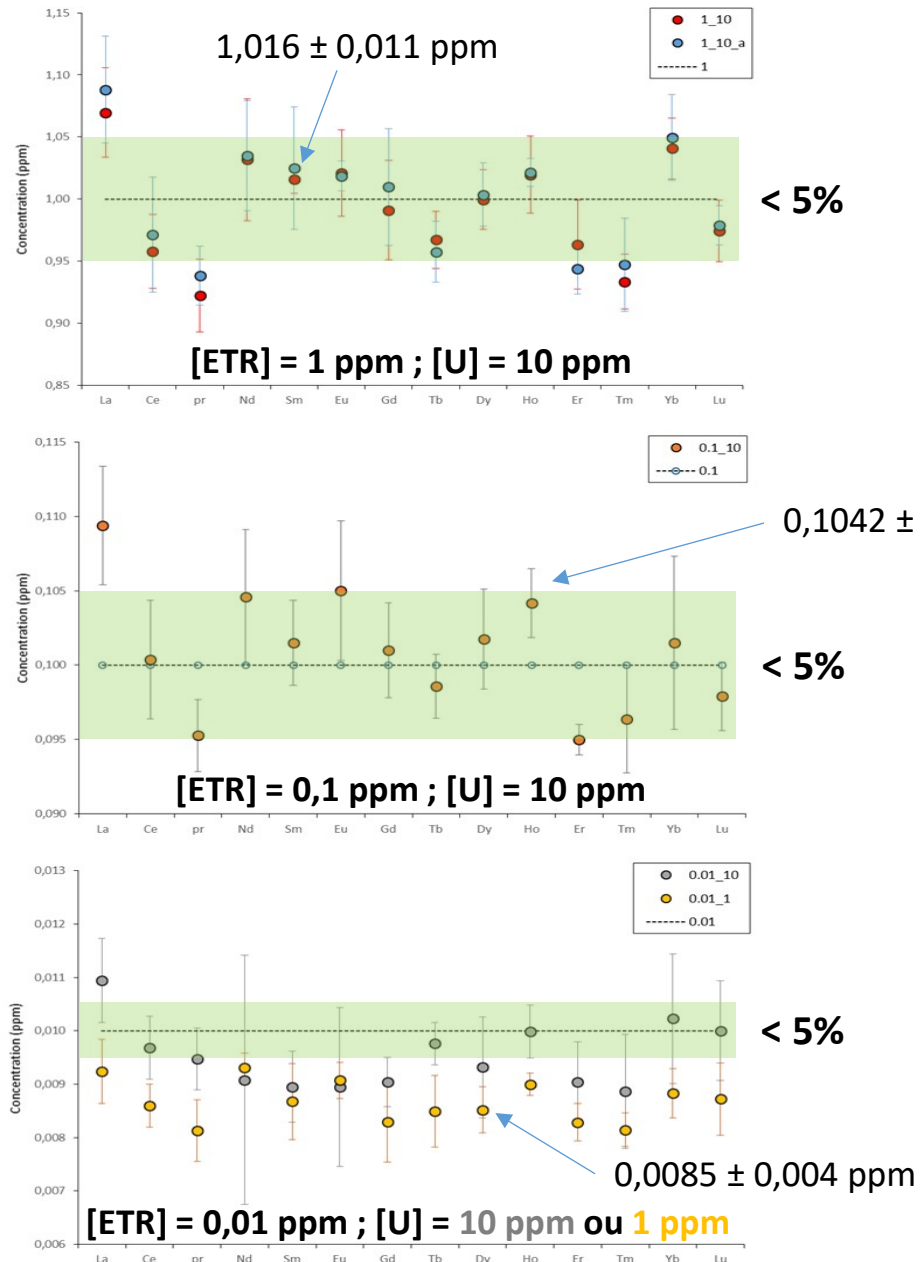
Ligands/Salinité/Matrice

- [NaCl] = 0,216% (n=6)
- [NaCl] = 1,08% (n=5)

## A) Solution analysée par capillaires + LA-ICP-MS



## A) Solution analysée par capillaires + LA-ICP-MS



- Méthodologie adaptée à la mesure des [EA] dans les solutions initiales considérées

- $[U]_i = 4600$  ppm
- $[EA]^{1+} : \text{Li} - \text{Na} - \text{K} = 20$  ppm
- $[EA]^{2+} : \text{Ni} - \text{Cu} - \text{Mg} - \text{Zn} - \text{Fe} - \text{Mn} - \text{Sr} - \text{Pb} = 5$  ppm
- $[EA]^{3+} : \text{Al} - \text{Ga} - \text{Cr} - \text{Sc} - \text{ETR} = 1$  ppm

- Effet [NaCl] non dominant dans la qualité de l'analyse, même si faible salinité testée (1,08% NaCl) vs. géologie

- Quantification faussée pour [EA] = 0,01 ppm, ce qui pourrait être les concentrations pour des solutions finales

- Questionnement sur la précision atteinte vs. Précision nécessaire pour calculs coefficients de partage

B) Solution analysée par ICP-OES

Tests avec [ETR] et [U] variables et U/REE entre 1 et 300001

[ETR] = 0,01  
0,01 < [U] < 3000,01

[ETR] = 0,1  
0,1 < [U] < 3000,1

[ETR] = 1  
1 < [U] < 3001

REE mg/L	U mg/L	U/REE	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y (mg/l)	Yb
			Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)
0,01	0,01	1	0,007	0,008	0,009	0,010	0,007	0,009	0,012	0,010	0,010	0,010	0,007	0,007	0,004	0,010	0,010
0,01	1,01	101	0,008	0,010	0,010	0,010	0,008	0,009	0,011	0,010	0,009	0,011	0,008	0,008	0,005	0,010	0,011
0,01	5,01	501	0,007	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,009	0,012	0,010	0,009	0,005	0,010	0,010
0,01	10,01	1001	0,009	0,011	0,009	0,010	0,008	0,010	0,011	0,010	0,009	0,011	0,010	0,008	0,005	0,010	0,010
0,01	25,01	2501	0,008	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,008	0,013	0,009	0,009	0,006	0,010	0,010
0,01	50,01	5001	0,005	0,011	0,010	0,010	0,008	0,009	0,010	0,010	0,008	0,010	0,009	0,010	0,007	0,010	0,010
0,01	100,01	10001	0,011	0,013	0,011	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,009	0,010	0,010
0,01	300,01	30001	0,021	0,013	0,012	0,010	0,014	0,013	0,010	0,010	0,011	0,006	0,011	0,011	0,017	0,010	0,010
0,01	1000,01	100001	0,014	0,011	0,014	0,010	0,005	0,012	0,008	0,010	0,008	0,004	0,015	0,012	0,020	0,010	0,010
0,01	3000,01	300001	-0,061	0,025	0,003	0,009	-0,027	0,022	0,023	0,007	-0,019	0,016	0,013	-0,013	-0,018	0,006	0,037
0,1	0,1	1	0,099	0,102	0,102	0,102	0,100	0,100	0,102	0,102	0,103	0,101	0,101	0,098	0,097	0,102	0,101
0,1	1,1	11	0,098	0,101	0,101	0,101	0,099	0,100	0,102	0,102	0,103	0,103	0,101	0,099	0,096	0,101	0,103
0,1	5,1	51	0,099	0,103	0,102	0,102	0,101	0,100	0,103	0,103	0,103	0,105	0,101	0,101	0,097	0,102	0,103
0,1	10,1	101	0,098	0,101	0,103	0,102	0,100	0,102	0,103	0,103	0,101	0,100	0,100	0,099	0,099	0,103	0,102
0,1	25,1	251	0,100	0,103	0,103	0,102	0,099	0,101	0,103	0,103	0,101	0,102	0,101	0,102	0,099	0,103	0,103
0,1	50,1	501	0,103	0,105	0,103	0,102	0,102	0,102	0,103	0,104	0,102	0,100	0,100	0,101	0,099	0,103	0,104
0,1	100,1	1001	0,105	0,105	0,103	0,102	0,101	0,102	0,103	0,103	0,102	0,101	0,101	0,099	0,101	0,103	0,103
0,1	300,1	3001	0,112	0,105	0,105	0,103	0,106	0,103	0,100	0,103	0,106	0,101	0,104	0,101	0,108	0,103	0,103
0,1	1000,1	10001	0,106	0,100	0,102	0,103	0,099	0,102	0,097	0,101	0,103	0,092	0,102	0,103	0,113	0,102	0,099
0,1	3000,1	30001	0,018	0,109	0,090	0,096	0,042	0,113	0,112	0,091	0,060	0,081	0,100	0,059	0,072	0,091	0,037
1	1	1	0,996	0,995	0,994	0,997	0,988	0,990	0,996	0,993	1,000	0,999	0,998	0,992	0,990	0,994	0,981
1	2	2	1,001	1,000	0,997	1,001	0,995	0,992	0,999	0,996	1,003	1,001	1,002	0,993	0,993	0,999	0,981
1	6	6	1,012	1,011	1,007	1,009	1,002	1,005	1,005	1,004	1,011	1,008	1,014	1,002	1,003	1,008	0,994
1	11	11	1,017	1,007	1,008	1,005	1,007	1,005	1,001	1,002	1,011	1,002	1,009	0,998	1,002	1,003	0,999
1	26	26	1,018	1,014	1,011	1,012	1,008	1,008	1,008	1,010	1,012	1,009	1,017	1,005	1,010	1,013	1,006
1	51	51	1,019	1,024	1,021	1,018	1,016	1,018	1,012	1,021	1,020	1,011	1,021	1,013	1,019	1,021	1,008
1	101	101	1,032	1,040	1,037	1,034	1,030	1,032	1,025	1,038	1,038	1,026	1,042	1,028	1,036	1,040	1,013
1	301	301	1,024	1,027	1,020	1,019	1,014	1,018	1,006	1,022	1,024	1,003	1,028	1,013	1,026	1,022	1,010
1	1001	1001	1,022	1,031	1,016	1,019	1,009	1,017	1,000	1,015	1,030	1,004	1,034	1,008	1,037	1,016	0,982
1	3001	3001	0,853	0,989	0,957	0,960	0,875	0,983	0,943	0,940	0,930	0,936	0,983	0,908	0,945	0,942	0,039

Différence vs. référence :

<10%

<20%

>20%



B) Solution analysée par ICP-OES

Tests avec [ETR] et [U] variables et U/REE entre 1 et 300001

[ETR] = 0,01  
0,01 < [U] < 3000,01

[ETR] = 0,1  
0,1 < [U] < 3000,1

[ETR] = 1  
1 < [U] < 3001

			Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y (mg/l)	Yb
			Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)
REE mg/L	U mg/L	U/REE															
0,01	0,01	1	0,007	0,008	0,009	0,010	0,007	0,009	0,012	0,010	0,010	0,010	0,007	0,007	0,004	0,010	0,010
0,01	1,01	101	0,008	0,010	0,010	0,010	0,008	0,009	0,011	0,010	0,009	0,011	0,008	0,008	0,005	0,010	0,011
0,01	5,01	501	0,007	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,009	0,012	0,010	0,009	0,005	0,010	0,010
0,01	10,01	1001	0,009	0,011	0,009	0,010	0,008	0,010	0,011	0,010	0,009	0,011	0,010	0,008	0,005	0,010	0,010
0,01	25,01	2501	0,008	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,008	0,013	0,009	0,009	0,006	0,010	0,010
0,01	50,01	5001	0,005	0,011	0,010	0,010	0,008	0,009	0,010	0,010	0,008	0,010	0,009	0,010	0,007	0,010	0,010
0,01	100,01	10001	0,011	0,013	0,011	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,009	0,010	0,010
0,01	300,01	30001	0,021	0,013	0,012	0,010	0,014	0,013	0,010	0,010	0,011	0,006	0,011	0,011	0,017	0,010	0,010
0,01	1000,01	100001	0,014	0,011	0,014	0,010	0,005	0,012	0,008	0,010	0,008	0,004	0,015	0,012	0,020	0,010	0,010
0,01	3000,01	300001	-0,061	0,025	0,003	0,009	-0,027	0,022	0,023	0,007	-0,019	0,016	0,013	-0,013	-0,018	0,006	0,037
0,1	0,1	1	0,099	0,102	0,102	0,102	0,100	0,100	0,102	0,102	0,103	0,101	0,101	0,098	0,097	0,102	0,101
0,1	1,1	11	0,098	0,101	0,101	0,101	0,099	0,100	0,102	0,102	0,103	0,103	0,101	0,099	0,096	0,101	0,103
0,1	5,1	51	0,099	0,103	0,102	0,102	0,101	0,100	0,103	0,103	0,103	0,105	0,101	0,101	0,097	0,102	0,103
0,1	10,1	101	0,098	0,101	0,103	0,102	0,100	0,102	0,103	0,103	0,101	0,100	0,100	0,099	0,099	0,103	0,102
0,1	25,1	251	0,100	0,103	0,103	0,102	0,099	0,101	0,103	0,103	0,101	0,102	0,101	0,102	0,099	0,103	0,103
0,1	50,1	501	0,103	0,105	0,103	0,102	0,102	0,102	0,103	0,104	0,102	0,100	0,100	0,101	0,099	0,103	0,104
0,1	100,1	1001	0,105	0,105	0,103	0,102	0,101	0,102	0,103	0,103	0,102	0,101	0,101	0,099	0,101	0,103	0,103
0,1	300,1	3001	0,112	0,105	0,105	0,103	0,106	0,103	0,100	0,103	0,106	0,101	0,104	0,101	0,108	0,103	0,103
0,1	1000,1	10001	0,106	0,100	0,102	0,103	0,099	0,102	0,097	0,101	0,103	0,092	0,102	0,103	0,113	0,102	0,099
0,1	3000,1	30001	0,018	0,109	0,090	0,096	0,042	0,113	0,112	0,091	0,060	0,081	0,100	0,059	0,072	0,091	0,037
1	1	1	0,996	0,995	0,994	0,997	0,988	0,990	0,996	0,993	1,000	0,999	0,998	0,992	0,990	0,994	0,981
1	2	2	1,001	1,000	0,997	1,001	0,995	0,992	0,999	0,996	1,003	1,001	1,002	0,993	0,993	0,999	0,981
1	6	6	1,012	1,011	1,007	1,009	1,002	1,005	1,005	1,004	1,011	1,008	1,014	1,002	1,003	1,008	0,994
1	11	11	1,017	1,007	1,008	1,005	1,007	1,005	1,001	1,002	1,011	1,002	1,009	0,998	1,002	1,003	0,999
1	26	26	1,018	1,014	1,011	1,012	1,008	1,008	1,008	1,010	1,012	1,009	1,017	1,005	1,010	1,013	1,006
1	51	51	1,019	1,024	1,021	1,018	1,016	1,018	1,012	1,021	1,020	1,011	1,021	1,013	1,019	1,021	1,008
1	101	101	1,032	1,040	1,037	1,034	1,030	1,032	1,025	1,038	1,038	1,026	1,042	1,028	1,036	1,040	1,013
1	301	301	1,024	1,027	1,020	1,019	1,014	1,018	1,006	1,022	1,024	1,003	1,028	1,013	1,026	1,022	1,010
1	1001	1001	1,022	1,031	1,016	1,019	1,009	1,017	1,000	1,015	1,019	1,004	1,034	1,008	1,037	1,016	0,982
1	3001	3001	0,853	0,989	0,957	0,960	0,875	0,983	0,943	0,940	0,930	0,936	0,983	0,908	0,945	0,942	0,039

Différence vs. référence :

- <10%
- <20%
- >20%

- Méthodologie adaptée à la mesure des [EA] dans les solutions initiales considérées

B) Solution analysée par ICP-OES

Tests avec [ETR] et [U] variables et U/REE entre 1 et 300001

[ETR] = 0,01  
0,01 < [U] < 3000,01

REE mg/L	U mg/L	U/REE	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y (mg/l)	Yb
			Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)
0,01	0,01	1	0,007	0,008	0,009	0,010	0,007	0,009	0,012	0,010	0,010	0,010	0,007	0,007	0,004	0,010	0,010
0,01	1,01	101	0,008	0,010	0,010	0,010	0,008	0,009	0,011	0,010	0,009	0,011	0,008	0,008	0,005	0,010	0,011
0,01	5,01	501	0,007	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,009	0,012	0,010	0,009	0,005	0,010	0,010
0,01	10,01	1001	0,009	0,011	0,009	0,010	0,008	0,010	0,011	0,010	0,009	0,011	0,010	0,008	0,005	0,010	0,010
0,01	25,01	2501	0,008	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,008	0,013	0,009	0,009	0,006	0,010	0,010
0,01	50,01	5001	0,005	0,011	0,010	0,010	0,008	0,009	0,010	0,010	0,008	0,010	0,009	0,010	0,007	0,010	0,010
0,01	100,01	10001	0,011	0,013	0,011	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,009	0,010	0,010
0,01	300,01	30001	0,021	0,013	0,012	0,010	0,014	0,013	0,010	0,010	0,011	0,006	0,011	0,011	0,017	0,010	0,010
0,01	1000,01	100001	0,014	0,011	0,014	0,010	0,005	0,012	0,008	0,010	0,008	0,004	0,015	0,012	0,020	0,010	0,010
0,01	3000,01	300001	-0,061	0,025	0,003	0,009	-0,027	0,022	0,023	0,007	-0,019	0,016	0,013	-0,013	-0,018	0,006	0,037

[ETR] = 0,1  
0,1 < [U] < 3000,1

0,1	0,1	1	0,099	0,102	0,102	0,102	0,100	0,100	0,102	0,102	0,103	0,101	0,101	0,098	0,097	0,102	0,101
0,1	1,1	11	0,098	0,101	0,101	0,101	0,099	0,100	0,102	0,102	0,103	0,103	0,101	0,099	0,096	0,101	0,103
0,1	5,1	51	0,099	0,103	0,102	0,102	0,101	0,100	0,103	0,103	0,103	0,105	0,101	0,101	0,097	0,102	0,103
0,1	10,1	101	0,098	0,101	0,103	0,102	0,100	0,102	0,103	0,103	0,101	0,100	0,100	0,099	0,099	0,103	0,102
0,1	25,1	251	0,100	0,103	0,103	0,102	0,099	0,101	0,103	0,103	0,101	0,102	0,101	0,102	0,099	0,103	0,103
0,1	50,1	501	0,103	0,105	0,103	0,102	0,102	0,102	0,103	0,104	0,102	0,100	0,100	0,101	0,099	0,103	0,104
0,1	100,1	1001	0,105	0,105	0,103	0,102	0,101	0,102	0,103	0,103	0,102	0,101	0,101	0,099	0,101	0,103	0,103
0,1	300,1	3001	0,112	0,105	0,105	0,103	0,106	0,103	0,100	0,103	0,106	0,101	0,104	0,101	0,108	0,103	0,103
0,1	1000,1	10001	0,106	0,100	0,102	0,103	0,099	0,102	0,097	0,101	0,103	0,092	0,102	0,103	0,113	0,102	0,099
0,1	3000,1	30001	0,018	0,109	0,090	0,096	0,042	0,113	0,112	0,091	0,060	0,081	0,100	0,059	0,072	0,091	0,037

[ETR] = 1  
1 < [U] < 3001

1	1	1	0,996	0,995	0,994	0,997	0,988	0,990	0,996	0,993	1,000	0,999	0,998	0,992	0,990	0,994	0,981
1	2	2	1,001	1,000	0,997	1,001	0,995	0,992	0,999	0,996	1,003	1,001	1,002	0,993	0,993	0,999	0,981
1	6	6	1,012	1,011	1,007	1,009	1,002	1,005	1,005	1,004	1,011	1,008	1,014	1,002	1,003	1,008	0,994
1	11	11	1,017	1,007	1,008	1,005	1,007	1,005	1,001	1,002	1,011	1,002	1,009	0,998	1,002	1,003	0,999
1	26	26	1,018	1,014	1,011	1,012	1,008	1,008	1,008	1,010	1,012	1,009	1,017	1,005	1,010	1,013	1,006
1	51	51	1,019	1,024	1,021	1,018	1,016	1,018	1,012	1,021	1,020	1,011	1,021	1,013	1,019	1,021	1,008
1	101	101	1,032	1,040	1,037	1,034	1,030	1,032	1,025	1,038	1,038	1,026	1,042	1,028	1,036	1,040	1,013
1	301	301	1,024	1,027	1,020	1,019	1,014	1,018	1,006	1,022	1,024	1,003	1,028	1,013	1,026	1,022	1,010
1	1001	1001	1,022	1,031	1,016	1,019	1,009	1,017	1,000	1,015	1,019	1,004	1,034	1,008	1,037	1,016	0,982
1	3001	3001	0,853	0,989	0,957	0,960	0,875	0,983	0,943	0,940	0,930	0,936	0,983	0,908	0,945	0,942	0,039

Différence vs. référence :

- <10%
- <20%
- >20%

- Méthodologie adaptée à la mesure des [EA] dans les solutions initiales considérées
- Difficulté de quantifier [EA] ≤ 0,01 ppm, ce qui pourrait être les concentrations pour des solutions finales

B) Solution analysée par ICP-OES

Tests avec [ETR] et [U] variables et U/REE entre 1 et 300001

[ETR] = 0,01  
0,01 < [U] < 3000,01

			Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y (mg/l)	Yb	
			Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)	Y (mg/l)
REE mg/L	U mg/L	U/REE																
0,01	0,01	1	0,007	0,008	0,009	0,010	0,007	0,009	0,012	0,010	0,010	0,010	0,007	0,007	0,004	0,010	0,010	
0,01	1,01	101	0,008	0,010	0,010	0,010	0,008	0,009	0,011	0,010	0,009	0,011	0,008	0,008	0,005	0,010	0,011	
0,01	5,01	501	0,007	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,009	0,012	0,010	0,009	0,005	0,010	0,010	
0,01	10,01	1001	0,009	0,011	0,009	0,010	0,008	0,010	0,011	0,010	0,009	0,011	0,010	0,008	0,005	0,010	0,010	
0,01	25,01	2501	0,008	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,008	0,013	0,009	0,009	0,006	0,010	0,010	
0,01	50,01	5001	0,005	0,011	0,010	0,010	0,008	0,009	0,010	0,010	0,008	0,010	0,009	0,010	0,007	0,010	0,010	
0,01	100,01	10001	0,011	0,013	0,011	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,009	0,010	0,010	
0,01	300,01	30001	0,021	0,013	0,012	0,010	0,014	0,013	0,010	0,010	0,011	0,006	0,011	0,011	0,017	0,010	0,010	
0,01	1000,01	100001	0,014	0,011	0,014	0,010	0,005	0,012	0,008	0,010	0,008	0,004	0,015	0,012	0,020	0,010	0,010	
0,01	3000,01	300001	-0,061	0,025	0,003	0,009	-0,027	0,022	0,023	0,007	-0,019	0,016	0,013	-0,013	-0,018	0,006	0,037	

[ETR] = 0,1  
0,1 < [U] < 3000,1

0,1	0,1	1	0,099	0,102	0,102	0,102	0,100	0,100	0,102	0,102	0,103	0,101	0,101	0,098	0,097	0,102	0,101
0,1	1,1	11	0,098	0,101	0,101	0,101	0,099	0,100	0,102	0,102	0,103	0,103	0,101	0,099	0,096	0,101	0,103
0,1	5,1	51	0,099	0,103	0,102	0,102	0,101	0,100	0,103	0,103	0,103	0,105	0,101	0,101	0,097	0,102	0,103
0,1	10,1	101	0,098	0,101	0,103	0,102	0,100	0,102	0,103	0,103	0,101	0,100	0,100	0,099	0,099	0,103	0,102
0,1	25,1	251	0,100	0,103	0,103	0,102	0,099	0,101	0,103	0,103	0,101	0,102	0,101	0,102	0,099	0,103	0,103
0,1	50,1	501	0,103	0,105	0,103	0,102	0,102	0,102	0,103	0,104	0,102	0,100	0,100	0,101	0,099	0,103	0,104
0,1	100,1	1001	0,105	0,105	0,103	0,102	0,101	0,102	0,103	0,103	0,102	0,101	0,101	0,099	0,101	0,103	0,103
0,1	300,1	3001	0,112	0,105	0,105	0,103	0,106	0,103	0,100	0,103	0,106	0,101	0,104	0,101	0,108	0,103	0,103
0,1	1000,1	10001	0,106	0,100	0,102	0,103	0,099	0,102	0,097	0,101	0,103	0,092	0,102	0,103	0,113	0,102	0,099
0,1	3000,1	30001	0,018	0,109	0,090	0,096	0,042	0,113	0,112	0,091	0,060	0,081	0,100	0,059	0,072	0,091	0,037

[ETR] = 1  
1 < [U] < 3001

1	1	1	0,996	0,995	0,994	0,997	0,988	0,990	0,996	0,993	1,000	0,999	0,998	0,992	0,990	0,994	0,981
1	2	2	1,001	1,000	0,997	1,001	0,995	0,992	0,999	0,996	1,003	1,001	1,002	0,993	0,993	0,999	0,981
1	6	6	1,012	1,011	1,007	1,009	1,002	1,005	1,005	1,004	1,011	1,008	1,014	1,002	1,003	1,008	0,994
1	11	11	1,017	1,007	1,008	1,005	1,007	1,005	1,001	1,002	1,011	1,002	1,009	0,998	1,002	1,003	0,999
1	26	26	1,018	1,014	1,011	1,012	1,008	1,008	1,008	1,010	1,012	1,009	1,017	1,005	1,010	1,013	1,006
1	51	51	1,019	1,024	1,021	1,018	1,016	1,018	1,012	1,021	1,020	1,011	1,021	1,013	1,019	1,021	1,008
1	101	101	1,032	1,040	1,037	1,034	1,030	1,032	1,025	1,038	1,038	1,026	1,042	1,028	1,036	1,040	1,013
1	301	301	1,024	1,027	1,020	1,019	1,014	1,018	1,006	1,022	1,024	1,003	1,028	1,013	1,026	1,022	1,010
1	1001	1001	1,022	1,031	1,016	1,019	1,009	1,017	1,000	1,015	1,030	1,004	1,034	1,008	1,037	1,016	0,982
1	3001	3001	0,853	0,989	0,957	0,960	0,875	0,983	0,943	0,940	0,930	0,936	0,983	0,908	0,945	0,942	0,039

Différence vs. référence :

- <10%
- <20%
- >20%

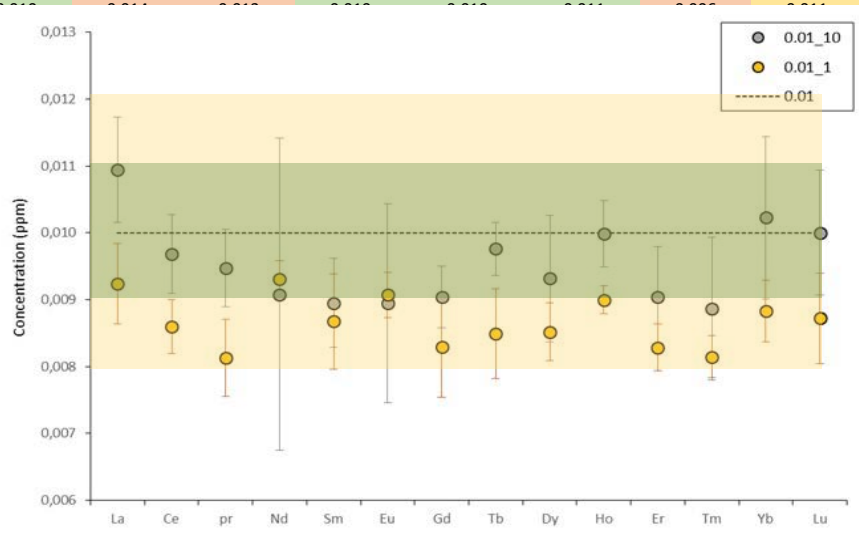
- Méthodologie adaptée à la mesure des [EA] dans les solutions initiales considérées
- Difficulté de quantifier [EA] ≤ 0,01 ppm, ce qui pourrait être les concentrations pour des solutions finales
- Effet de Matrice pour [U] = 3000 ppm et [ETR] ≤ 0,1 ppm, mais cas non attendu

B) Solution analysée par ICP-OES

Tests avec [ETR] et [U] variables et U/REE entre 1 et 300001

[ETR] = 0,01  
[ETR] = 0,1  
[ETR] = 1

REE mg/L	U mg/L	U/REE	Ce Y (mg/l)	Dy Y (mg/l)	Er Y (mg/l)	Eu Y (mg/l)	Gd Y (mg/l)	Ho Y (mg/l)	La Y (mg/l)	Lu Y (mg/l)	Nd Y (mg/l)	Pr Y (mg/l)	Sm Y (mg/l)	Tb Y (mg/l)	Tm Y (mg/l)	Y (mg/l)	Yb Y (mg/l)
0,01	0,01	1	0,007	0,008	0,009	0,010	0,007	0,009	0,012	0,010	0,010	0,010	0,007	0,007	0,004	0,010	0,010
0,01	1,01	101	0,008	0,010	0,010	0,010	0,008	0,009	0,011	0,010	0,009	0,011	0,008	0,008	0,005	0,010	0,011
0,01	5,01	501	0,007	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,009	0,012	0,010	0,009	0,005	0,010	0,010
0,01	10,01	1001	0,009	0,011	0,009	0,010	0,008	0,010	0,011	0,010	0,009	0,011	0,010	0,008	0,005	0,010	0,010
0,01	25,01	2501	0,008	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,011	0,010	0,008	0,013	0,009	0,009	0,006	0,010	0,010
0,01	50,01	5001	0,005	0,011	0,010	0,010	0,008	0,009	0,010	0,010	0,008	0,010	0,009	0,010	0,007	0,010	0,010
0,01	100,01	10001	0,011	0,013	0,011	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	0,009	0,010	0,010
0,01	300,01	30001	0,021	0,013	0,012										0,011	0,010	0,010
0,01	1000,01	100001	0,014	0,011	0,014										0,017	0,010	0,010
0,01	3000,01	300001	-0,061	0,025	0,003										0,020	0,010	0,010
															0,018	0,006	0,037
0,1	0,1	1	0,099	0,102	0,102										0,097	0,102	0,101
0,1	1,1	11	0,098	0,101	0,101										0,096	0,101	0,103
0,1	5,1	51	0,099	0,103	0,102										0,097	0,102	0,103
0,1	10,1	101	0,098	0,101	0,103										0,099	0,103	0,102
0,1	25,1	251	0,100	0,103	0,103										0,099	0,103	0,103
0,1	50,1	501	0,103	0,105	0,103										0,101	0,103	0,103
0,1	100,1	1001	0,105	0,105	0,103										0,101	0,103	0,103
0,1	300,1	3001	0,112	0,105	0,105										0,108	0,103	0,103
0,1	1000,1	10001	0,106	0,100	0,102										0,113	0,102	0,099
0,1	3000,1	30001	0,018	0,109	0,090										0,072	0,091	0,037
1	1	1	0,996	0,995	0,994										0,990	0,994	0,981
1	2	2	1,001	1,000	0,997										0,993	0,999	0,981
1	6	6	1,012	1,011	1,007										1,003	1,008	0,994
1	11	11	1,017	1,007	1,008										1,002	1,003	0,999
1	26	26	1,018	1,014	1,011										1,010	1,013	1,006
1	51	51	1,019	1,024	1,021										1,019	1,021	1,008
1	101	101	1,032													1,040	1,013
1	301	301	1,024													1,022	1,010
1	1001	1001	1,022													1,016	0,982
1	3001	3001	0,853	0,989	0,957	0,960	0,875	0,983	0,943	0,940	0,930	0,936	0,983	0,908	0,945	0,942	0,039



Capillaires – LA-ICP-MS [ETR]=0,01 ppm [U] = 1 ou 10 ppm

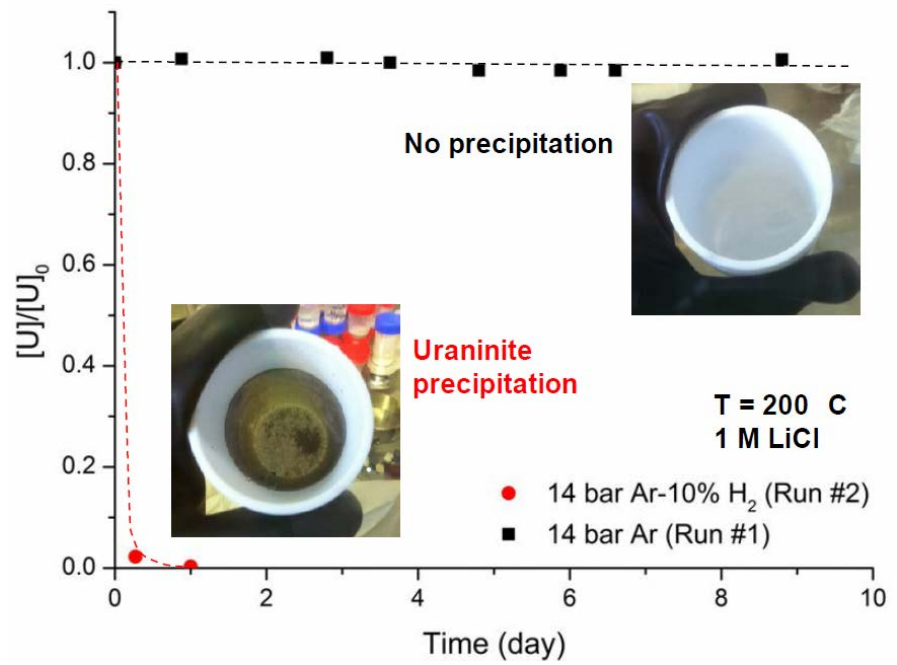
Différence vs. référence :

- <10%
- <20%
- >20%

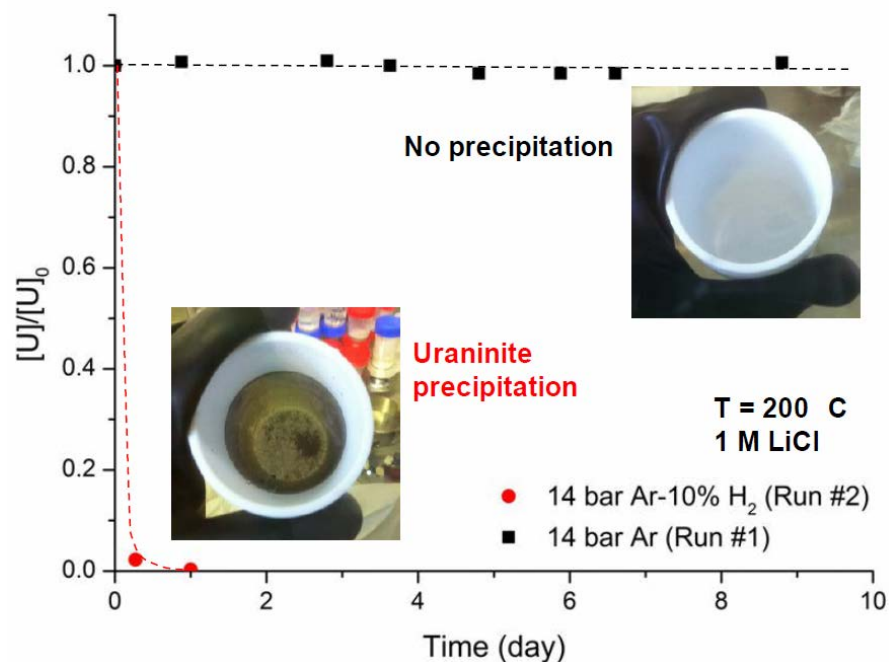
Capacité assez similaire des deux approches, facilité de mise en œuvre pour capillaire + LA-ICP-MS

Questionnement sur les spécificités des solutions finales

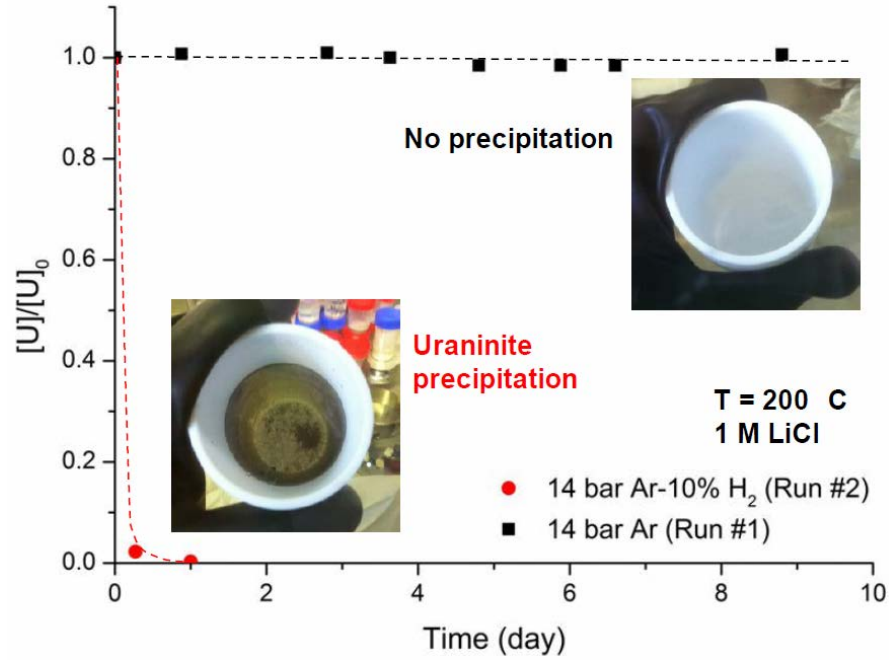
Preuve de concept de la réduction U par  $H_2$  : thèse + post-doc M. Dargent (CREGU)



**Preuve de concept de la réduction U par  $H_2$  : thèse + post-doc M. Dargent (CREGU)**



Expé	Solutions		Gaz	Conditions					Durée (jours)	Quantité prélevée à chaud	Précipités	Remarques
	Nature	Quantité (mL)		Pression vap st (bar)	Pression TOTALE (bar)	Pression $H_2$ (bar)	Pression $H_2S$ (bar)	Température (°C)				
1	Eau pure	100	$H_2(10\%\%mol)$ /Argon	6,9	48,4	4,15		170	6	50mL	NON	
2	Stest	100	$H_2(10\%\%mol)$ /Argon	8,4	53,9	4,55		170	6	40mL	NON	
3	Stest	200	$H_2$ pur	15	35,5	20		180	6	100mL	NON	Barbottage à l' $H_2$ pendnat 1h avant batch
4	Stest	100	$H_2(10\%\%mol)$ /Argon	8,1	54,4	4,63		170	8	40mL	NON	Pas de teflon dans l'expérience
5	Stest	170	$H_2(10\%\%mol)$ /Argon	10	61,4	5,14		180	6	40mL	NON	
6	Stest	100	$H_2(10\%\%mol)$ /Argon	8,7	54,3	4,56		180	1	40mL	NON	Présence de Graphite pur

Preuve de concept de la réduction U par H<sub>2</sub> : thèse + post-doc M. Dargent (CREGU)

Utilisation du même protocole et même instrumentation

Tests de différentes conditions: H<sub>2</sub> dilué ou pur [ $P_{H_2}$  variables], avec ou sans bol téflon [oxydant], ajout d'un nucléus minéral [graphite], durée de l'expérience

**Résultat: aucune précipitation d'UO<sub>2</sub>**

**Aucune explication à cet échec**

Expé	Solutions		Gaz	Conditions					Durée (jours)	Quantité prélevée à chaud	Précipités	Remarques
	Nature	Quantité (mL)		Pression vap st (bar)	Pression TOTALE (bar)	Pression H <sub>2</sub> (bar)	Pression H <sub>2</sub> S (bar)	Température (°C)				
1	Eau pure	100	H2(10%%mol) /Argon	6,9	48,4	4,15		170	6	50mL	NON	
2	Stest	100	H2(10%%mol) /Argon	8,4	53,9	4,55		170	6	40mL	NON	
3	Stest	200	H2 pur	15	35,5	20		180	6	100mL	NON	Barbotage à l'H2 pendnat 1h avant batch
4	Stest	100	H2(10%%mol) /Argon	8,1	54,4	4,63		170	8	40mL	NON	Pas de teflon dans l'experience
5	Stest	170	H2(10%%mol) /Argon	10	61,4	5,14		180	6	40mL	NON	
6	Stest	100	H2(10%%mol) /Argon	8,7	54,3	4,56		180	1	40mL	NON	Présence de Graphite pur

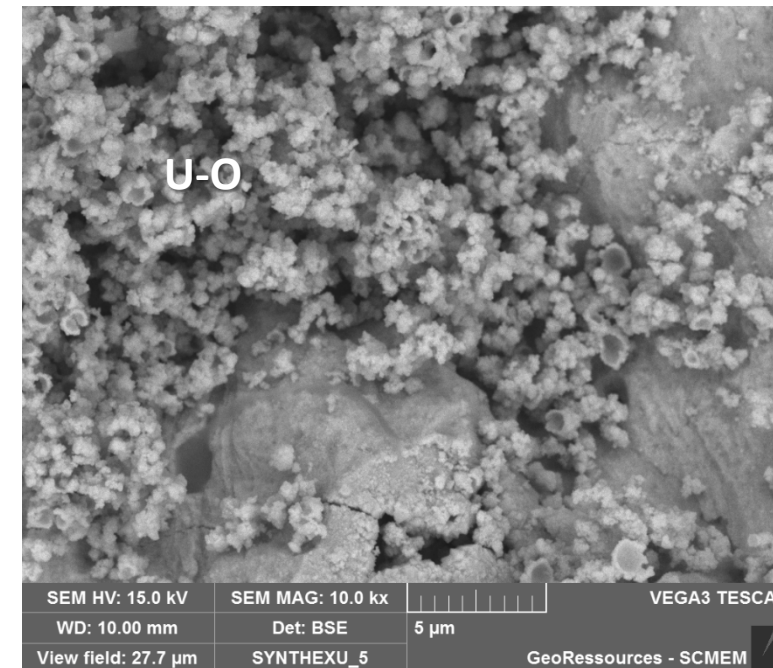
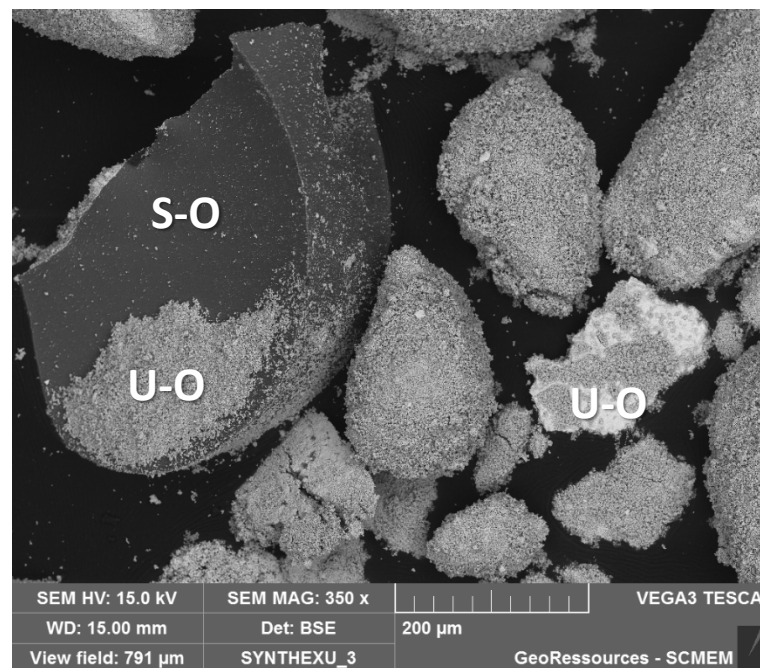
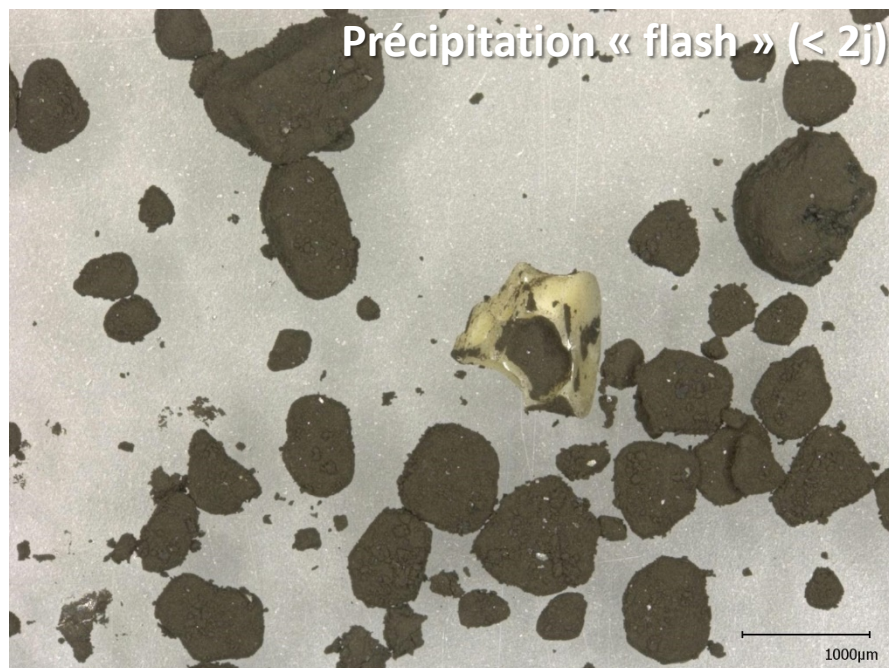
**Test de réduction U par un autre gaz :  $\text{H}_2\text{S}$  (suspicion de réduction rapide  $\text{UO}_2$ )**

Expé	Solutions		Gaz	Conditions					Durée (jours)	Quantité prélevée à chaud	Précipités	Remarques
	Nature	Quantité (mL)		Pression vap st (bar)	Pression TOTALE (bar)	Pression $\text{H}_2$ (bar)	Pression $\text{H}_2\text{S}$ (bar)	Température (°C)				
1	Eau pure	100	$\text{H}_2(10\%\text{mol})$ /Argon	6,9	48,4	4,15		170	6	50mL	NON	
2	Stest	100	$\text{H}_2(10\%\text{mol})$ /Argon	8,4	53,9	4,55		170	6	40mL	NON	
3	Stest	200	$\text{H}_2$ pur	15	35,5	20		180	6	100mL	NON	Barbottage à l' $\text{H}_2$ pendnat 1h avant batch
4	Stest	100	$\text{H}_2(10\%\text{mol})$ /Argon	8,1	54,4	4,63		170	8	40mL	NON	Pas de teflon dans l'expérience
5	Stest	170	$\text{H}_2(10\%\text{mol})$ /Argon	10	61,4	5,14		180	6	40mL	NON	
6	Stest	100	$\text{H}_2(10\%\text{mol})$ /Argon	8,7	54,3	4,56		180	1	40mL	NON	Présence de Graphite pur
7	Stest	100	$\text{H}_2\text{S}$ pur	8,6	10,9		2,3	180	2	60mL	OUI	



**Test de réduction U par un autre gaz :  $H_2S$  (suspicion de réduction rapide  $UO_2$ )**

Expé	Solutions		Gaz	Conditions					Durée (jours)	Quantité prélevée à chaud	Précipités	Remarques
	Nature	Quantité (mL)		Pression vap st (bar)	Pression TOTALE (bar)	Pression $H_2$ (bar)	Pression $H_2S$ (bar)	Température (°C)				
1	Eau pure	100	$H_2(10\%mol)$ /Argon	6,9	48,4	4,15		170	6	50mL	NON	
2	Stest	100	$H_2(10\%mol)$ /Argon	8,4	53,9	4,55		170	6	40mL	NON	
3	Stest	200	$H_2$ pur	15	35,5	20		180	6	100mL	NON	Barbottage à l' $H_2$ pendnat 1h avant batch
4	Stest	100	$H_2(10\%mol)$ /Argon	8,1	54,4	4,63		170	8	40mL	NON	Pas de teflon dans l'expérience
5	Stest	170	$H_2(10\%mol)$ /Argon	10	61,4	5,14		180	6	40mL	NON	
6	Stest	100	$H_2(10\%mol)$ /Argon	8,7	54,3	4,56		180	1	40mL	NON	Présence de Graphite pur
7	Stest	100	$H_2S$ pur	8,6	10,9		2,3	180	2	60mL	OUI	

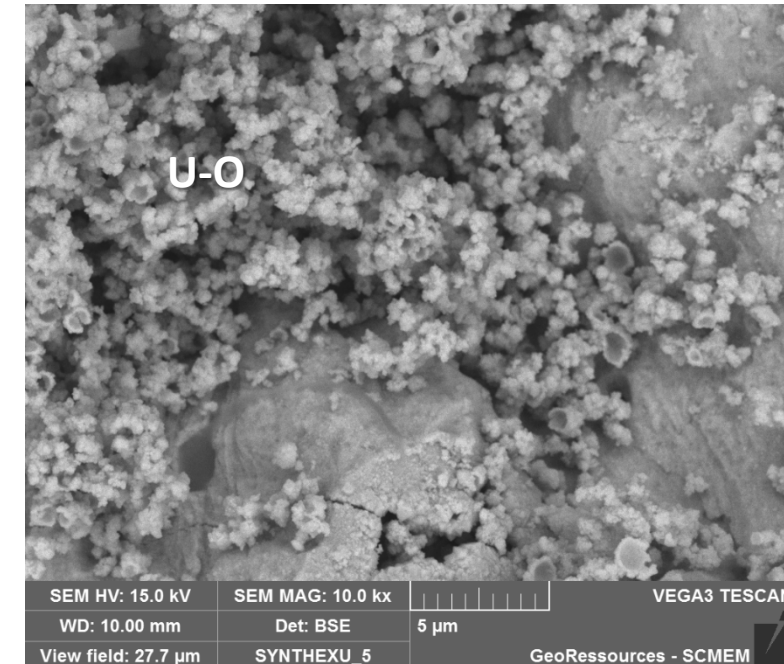
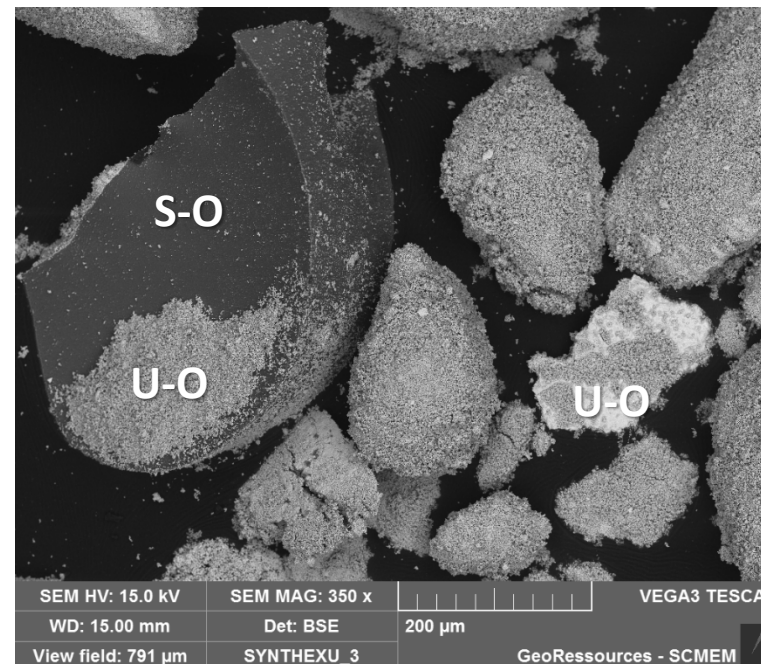
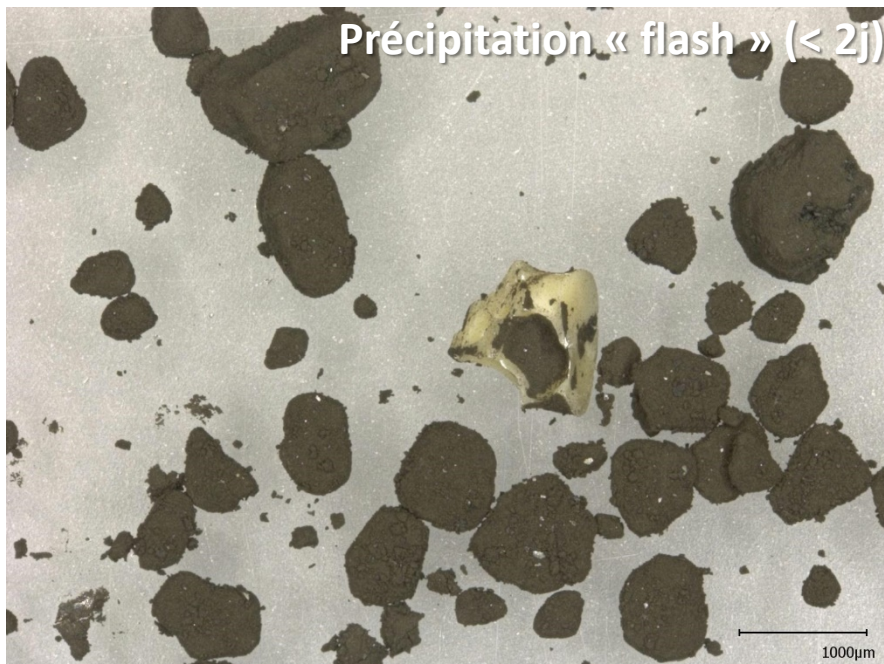


Test de réduction U par un autre gaz :  $\text{H}_2\text{S}$  (suspicion de réduction rapide  $\text{UO}_2$ )

Capacité de synthétiser des  $\text{UO}_2$  en utilisant  $\text{H}_2\text{S}$  dans des conditions adaptées à nos objectifs : quantité importante, rapide, récupérable

**!! Limitation majeure !!**: synthèse de minéraux porteurs de soufre (à identifier) mais dont la précipitation fausse l'évaluation des coefficients de partage  $\text{UO}_2$  – fluide par incorporation probable d'une partie des éléments accompagnateurs

**Conclusion : Synthèse des  $\text{UO}_2$  n'est pas encore maîtrisée, à la recherche de conseils (si vous en avez...)**

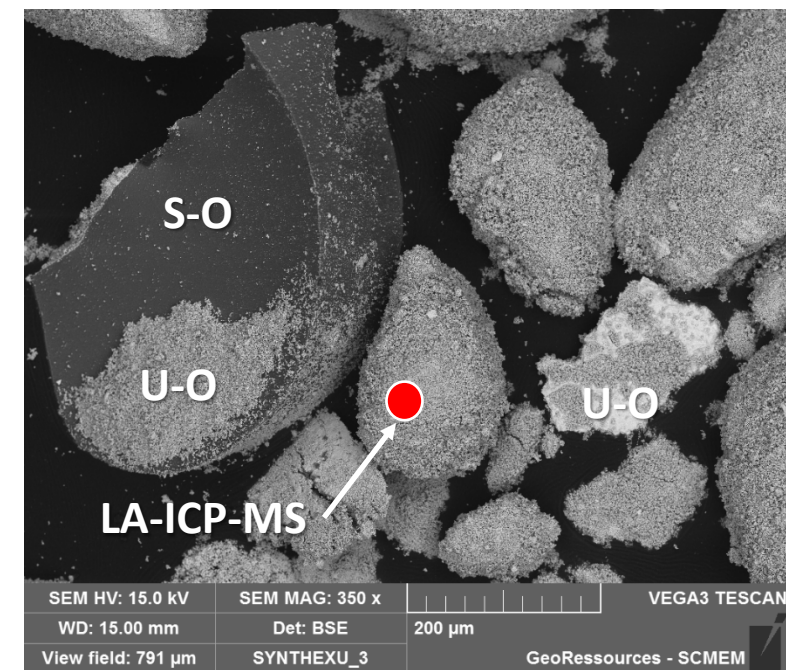


Le projet SYNTHEXU: protocole et analyse des solutions et solides

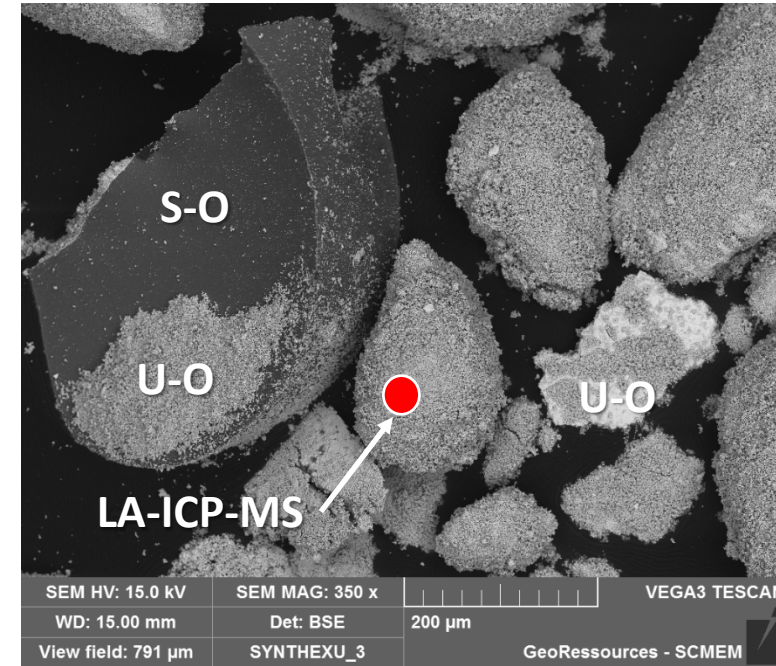
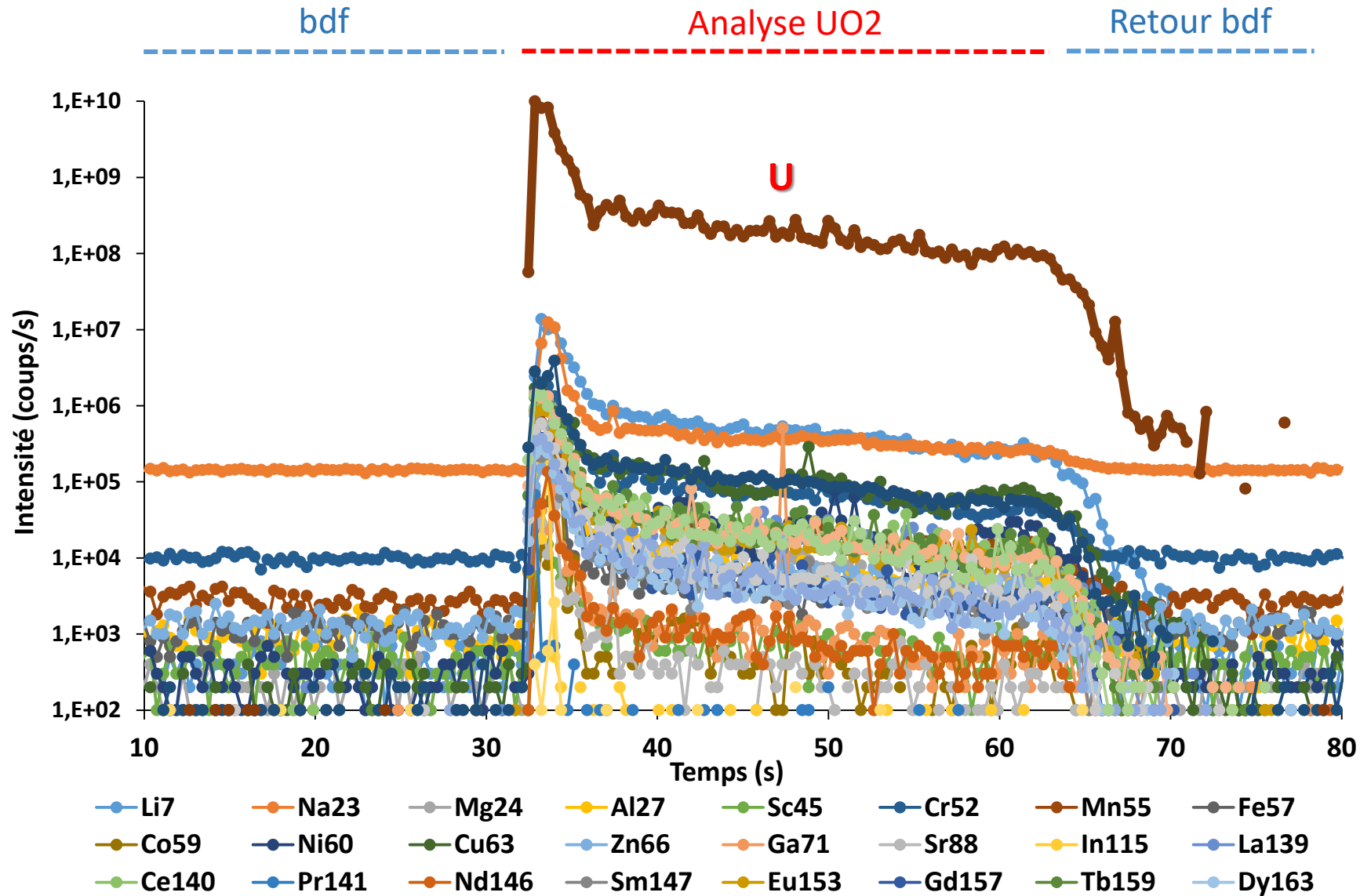
Test de mesure des [EA] dans les produits de l'expérience 7 (H<sub>2</sub>S)

Méthode :

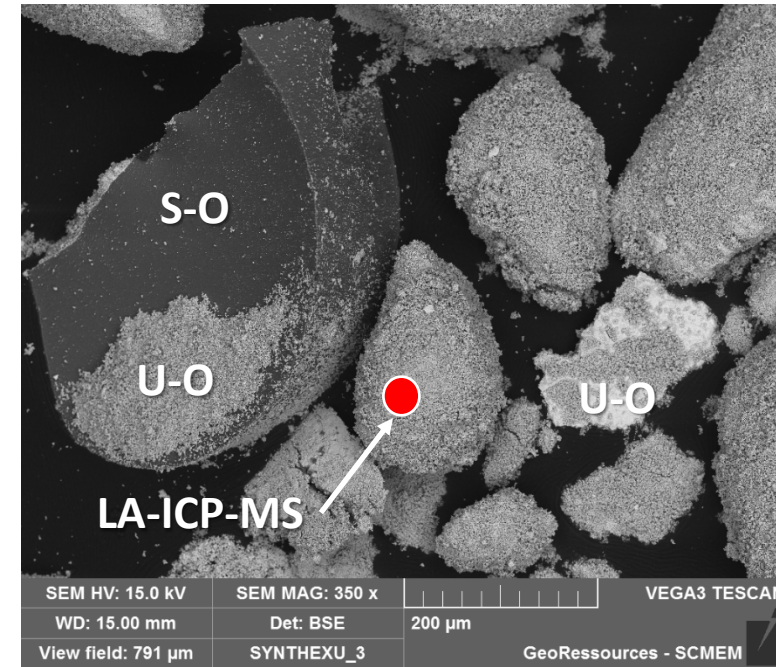
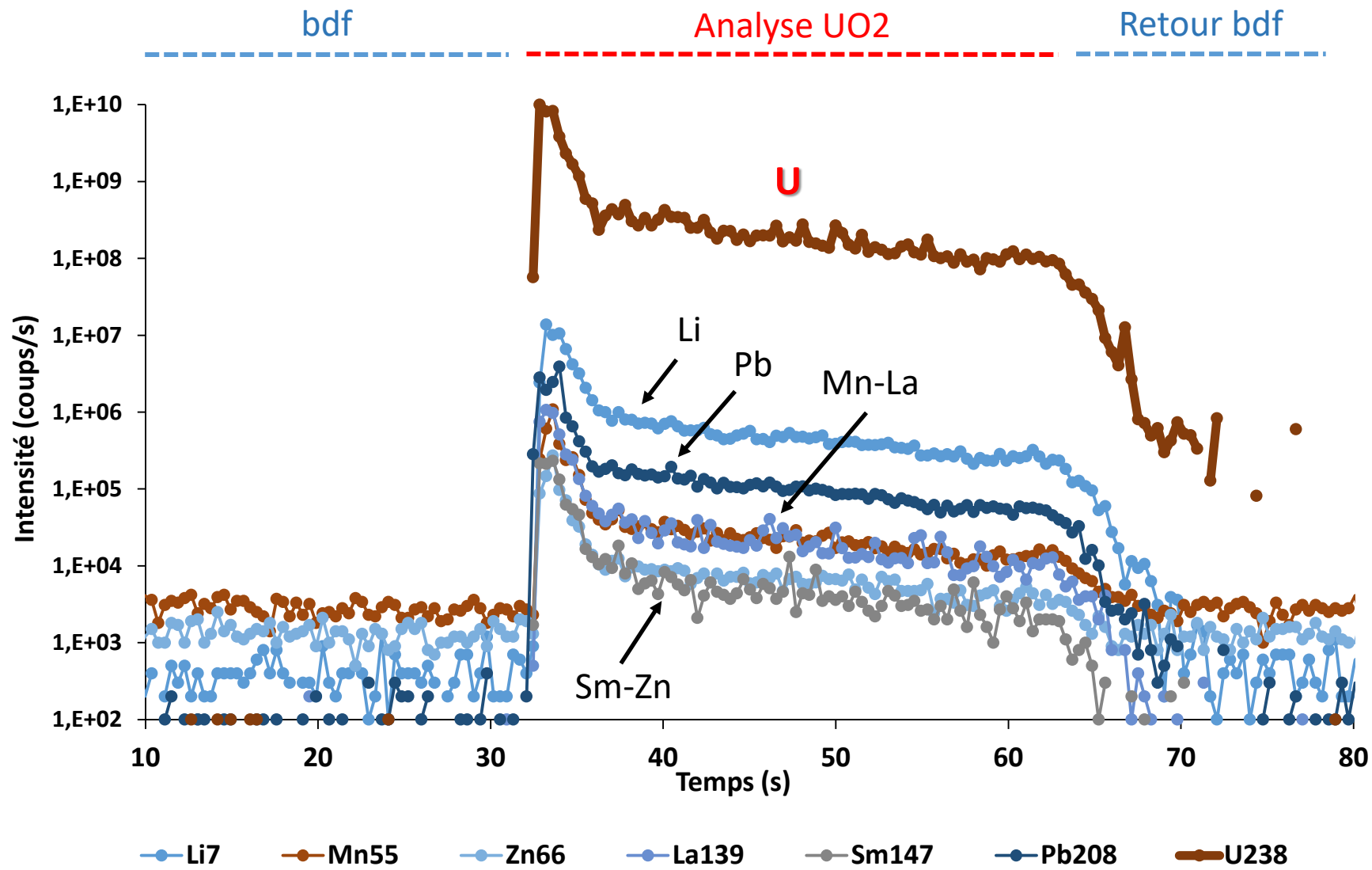
- Solution finale [EA]<sub>f</sub> : capillaires + LA – ICP-MS
- UO<sub>2</sub> [EA]<sub>UO2</sub> : LA-ICP-MS



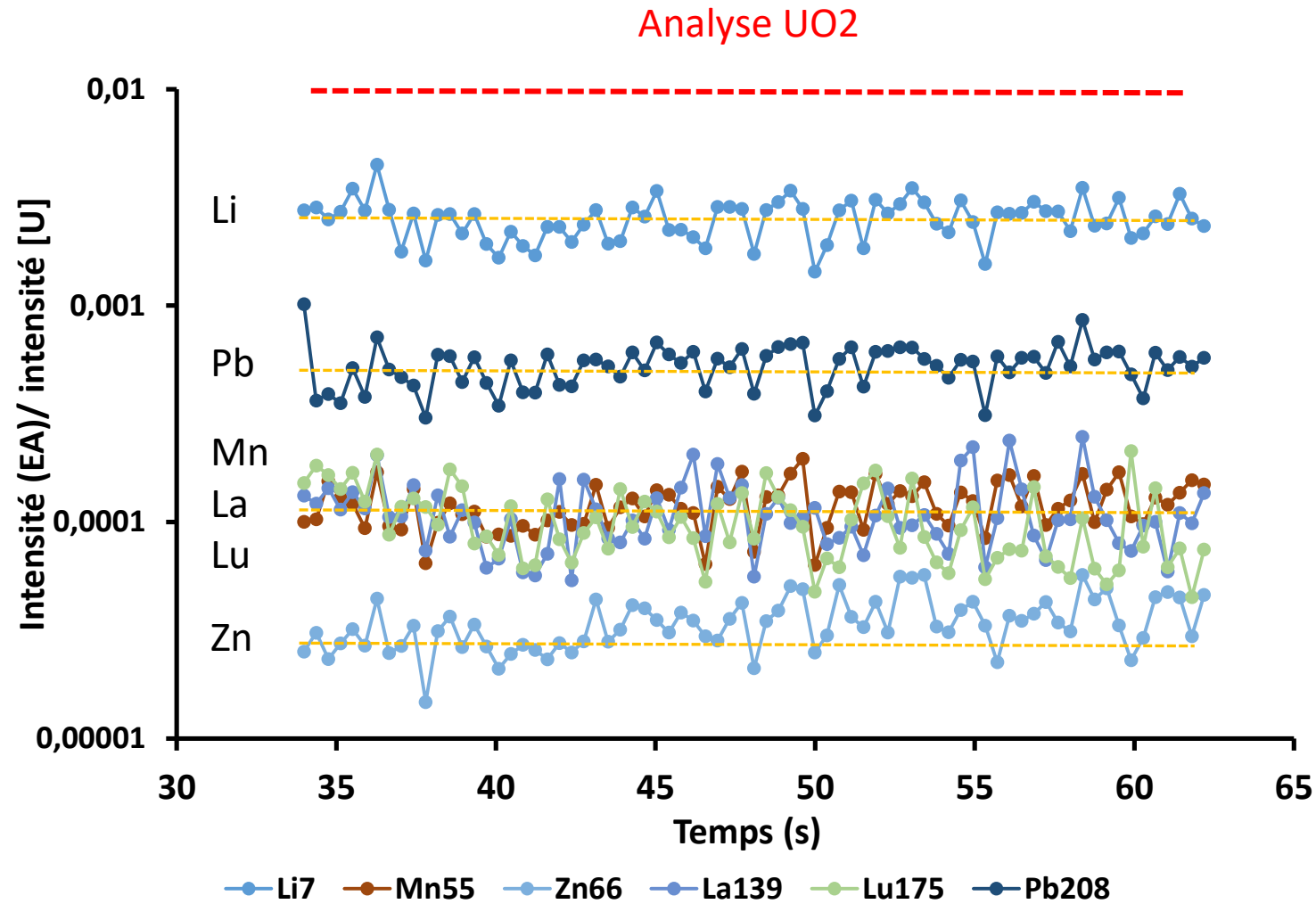
Test de mesure des [EA] dans les produits de l'expérience 7 (H<sub>2</sub>S)



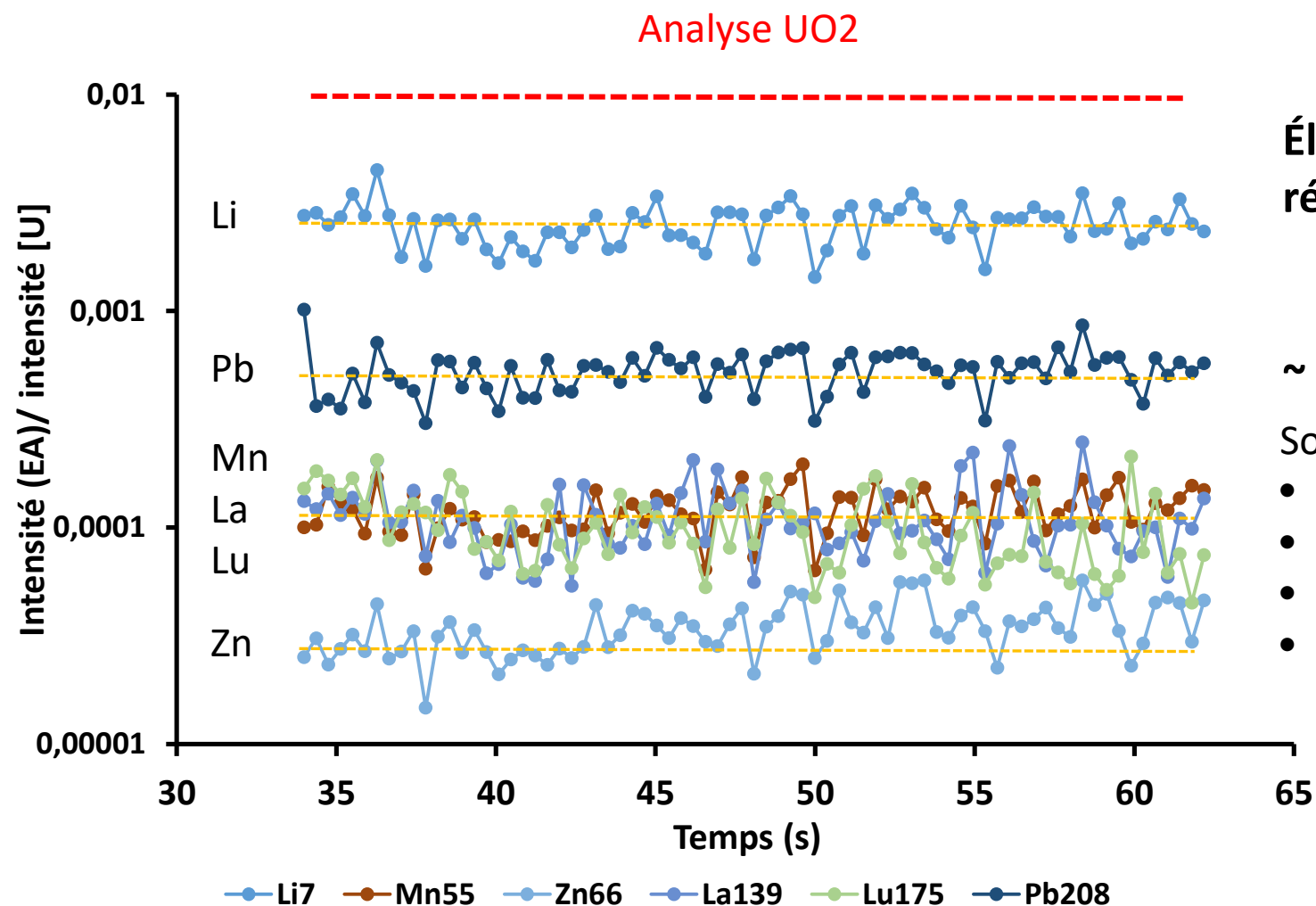
Test de mesure des [EA] dans les produits de l'expérience 7 (H<sub>2</sub>S)



Test de mesure des [EA] dans les produits de l'expérience 7 (H<sub>2</sub>S)



Test de mesure des [EA] dans les produits de l'expérience 7 ( $H_2S$ )



Éléments accompagnateurs intégrés dans le réseau cristallin de  $UO_2$

~ tous les éléments accompagnateurs détectés

Solution initiale

- $[U]_i = 4600$  ppm
- $[EA]^{1+} : Li - Na - K = 20$  ppm
- $[EA]^{2+} : Ni - Cu - Mg - Zn - Fe - Mn - Sr - Pb = 5$  ppm
- $[EA]^{3+} : Al - Ga - Cr - Sc - ETR$  (**Pr**) = 1 ppm



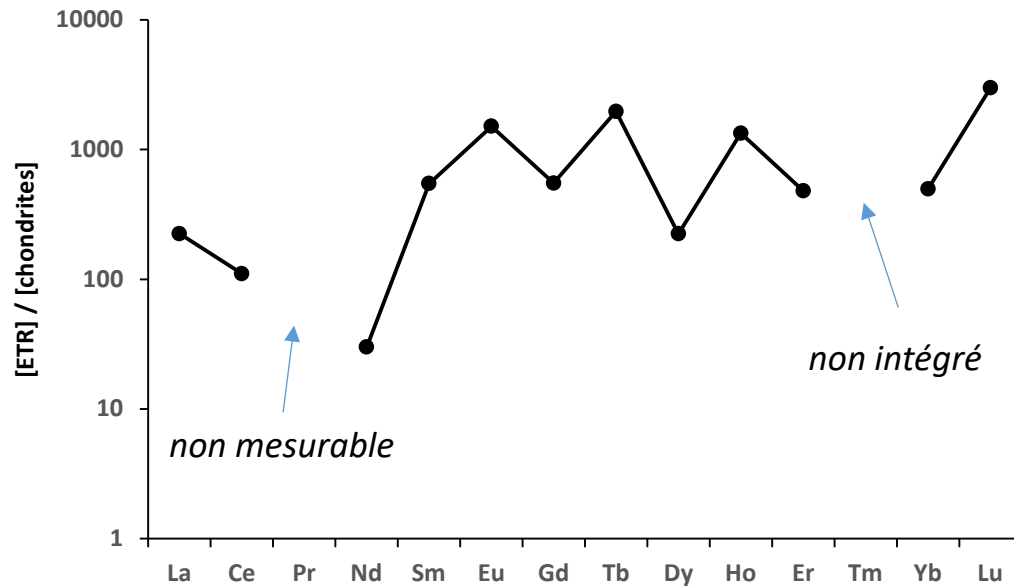


Test de mesure des [EA] dans les produits de l'expérience 7 (H<sub>2</sub>S)

Concentrations mesurées dans UO<sub>2</sub> (n=5)

	Li	Na	Mg	Al	K	Sc	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
M (ppm)	2504,31	939,37	65,93	167,50	4997,86	0,96	204,58	48,54	316,61	1,95	370,96	632,73	139,82	13,84
σ	709,91	490,61	27,31	289,53	3377,17	0,04	22,39	5,80	106,26	1,62	298,09	188,00	52,68	20,72
Sol Ini	20	20	5	1	20	1	1	5	5	5	5	5	5	1

	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
M (ppm)	1,19	54,96	70,41	0,09	14,19	84,16	87,70	112,47	73,73	56,96	75,82	79,84	81,94	75,80
σ	0,74	4,96	3,86	0,11	1,61	8,27	4,98	16,56	9,69	9,04	7,59	12,21	9,73	12,99
Sol Ini	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1



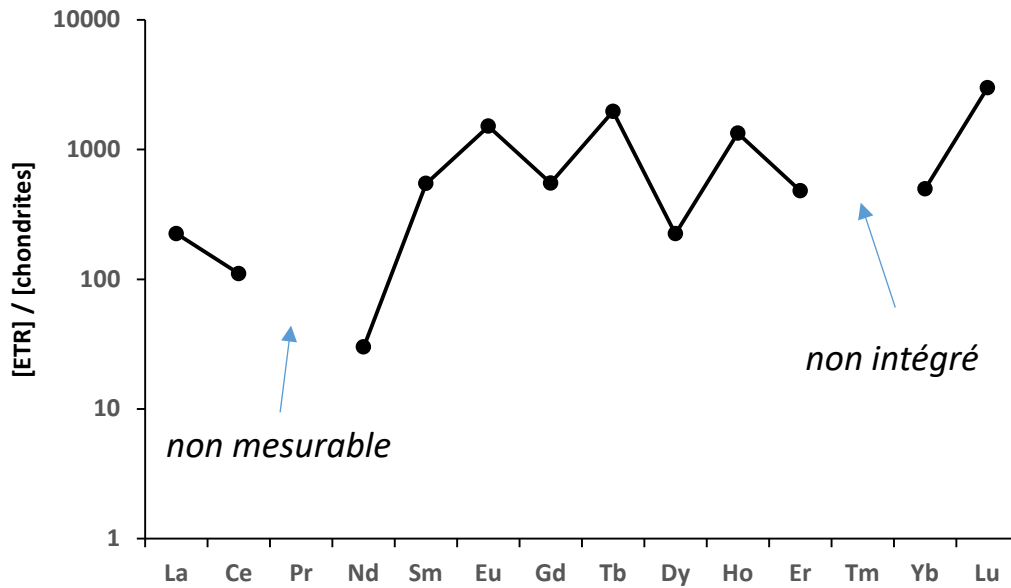
Spectre ETR dans UO<sub>2</sub> précipité

Test de mesure des [EA] dans les produits de l'expérience 7 (H<sub>2</sub>S)

Concentrations mesurées dans UO<sub>2</sub> (n=5)

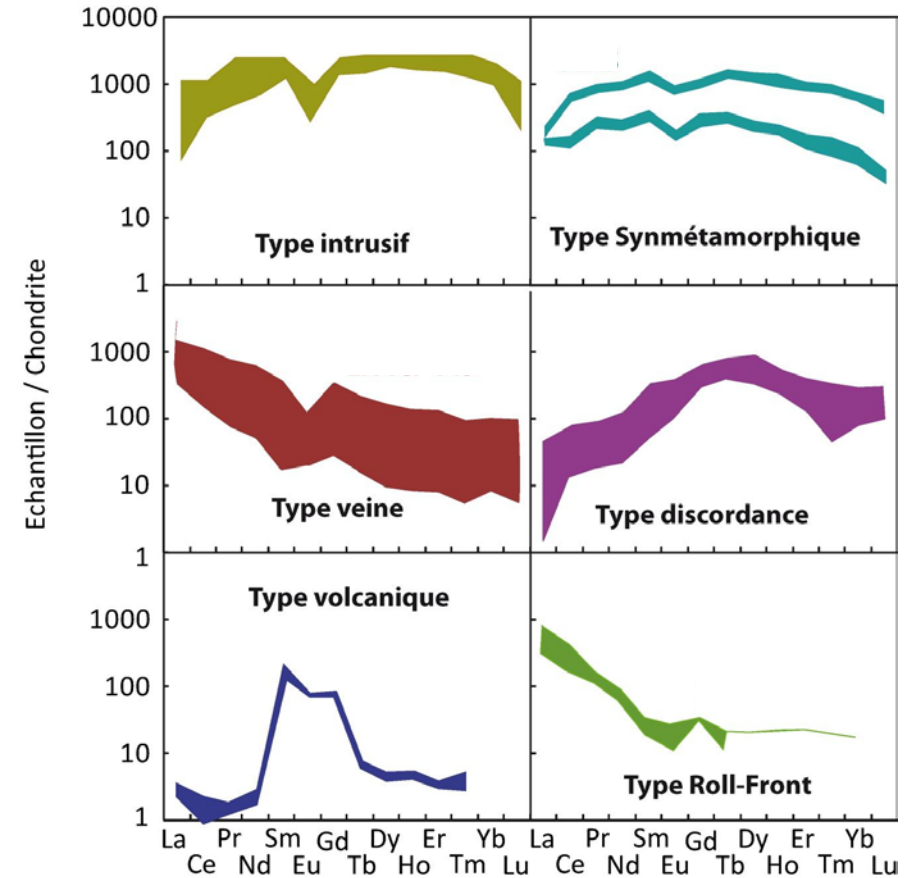
	Li	Na	Mg	Al	K	Sc	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
M (ppm)	2504,31	939,37	65,93	167,50	4997,86	0,96	204,58	48,54	316.61	1.95	370.96	632.73	139.82	13.84
σ	709,91	490,61	27,31	289,53	3377,17	0,04	22,39	5,80						
Sol Ini	20	20	5	1	20	1	1	5						

	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
M (ppm)	1,19	54,96	70,41	0,09	14,19	84,16	87,70	112,47
σ	0,74	4,96	3,86	0,11	1,61	8,27	4,98	16,56
Sol Ini	5	1	1	1	1	1	1	1



Spectre ETR dans UO<sub>2</sub> précipité

[ETR] dans UO<sub>2</sub>



**Projet ambitieux et novateur pour répondre à une question scientifique de premier ordre dans le domaine de la géochimie des oxydes d'uranium**

**Projet ambitieux et novateur pour répondre à une question scientifique de premier ordre dans le domaine de la géochimie des oxydes d'uranium**

**2 ans de travaux en dents de scie (Covid et pas de chercheurs dédiés au projet) avec une équipe compétente et équipée dans les domaines expérimentaux et analytiques visés**

**Projet ambitieux et novateur pour répondre à une question scientifique de premier ordre dans le domaine de la géochimie des oxydes d'uranium**

**2 ans de travaux en dents de scie (Covid et pas de chercheurs dédiés au projet) avec une équipe compétente et équipée dans les domaines expérimentaux et analytiques visés**

**Des objectifs atteints (capacité de mesure des éléments accompagnateurs) à confirmer pour des contextes géologiques hydrothermaux « difficiles » (par exemple haute salinité ou haute température) mais un blocage majeur inattendu sur le protocole de précipitation via H<sub>2</sub> (pas de solution à l'actuel)**

**Projet ambitieux et novateur pour répondre à une question scientifique de premier ordre dans le domaine de la géochimie des oxydes d'uranium**

**2 ans de travaux en dents de scie (Covid et pas de chercheurs dédiés au projet) avec une équipe compétente et équipée dans les domaines expérimentaux et analytiques visés**

**Des objectifs atteints (capacité de mesure des éléments accompagnateurs) à confirmer pour des contextes géologiques hydrothermaux « difficiles » (par exemple haute salinité ou haute température) mais un blocage majeur inattendu sur le protocole de précipitation via H<sub>2</sub> (pas de solution à l'actuel)**

**Après 2 ans de soutien par NEEDS et un investissement important,**

**SYNTHEXU est un projet au milieu du gué**