



HAL
open science

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

Satoru Nakashima

► **To cite this version:**

Satoru Nakashima. 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. Interfaces continentales, environnement. Université d'Orléans, 1984. Français. NNT: . tel-00798087

HAL Id: tel-00798087

<https://theses.hal.science/tel-00798087>

Submitted on 8 Mar 2013

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.

THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

pour l'obtention du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

par Satoru NAKASHIMA

ETUDES EXPERIMENTALES DES MECANISMES ET DES ASPECTS CINETIQUES
ET THERMODYNAMIQUES DE LA REDUCTION DE L'URANIUM PAR DES MATIERES
ORGANIQUES SEDIMENTAIRES D'ORIGINE LIGNEUSE DANS DES CONDITIONS
DIAGENETIQUES OU HYDROTHERMALES.

Soutenue le 20 Décembre 1984 devant le jury composé de :

MM. J. TRICHET	Président et Rapporteur
J.T. IIYAMA	Rapporteur
B. POTY	Rapporteur
J. CONNAN	Rapporteur
B. DURAND	Examineur
J.P. CADET	Examineur
Z. JOHAN	Invité
J. DARDEL	Invité

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux (GIS CNRS-BRGM), en liaison avec le laboratoire de Géochimie, Minéralogie et Géologie Appliquées de l'Université d'Orléans.

Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur J.T. IIYAMA de l'Université de Tokyo avec qui j'ai passé mes premières années universitaires, et qui m'a ouvert la voie pour venir travailler en France dans son ancien laboratoire en tant que boursier du gouvernement français. Je lui dois d'avoir pu prendre le risque d'affronter un problème difficile et interdisciplinaire.

Monsieur J. TRICHET, Professeur à l'Université d'Orléans a accepté un étudiant japonais qui a travaillé auparavant sur le comportement de l'uranium en relation avec le magma granitique pour l'orienter vers la géochimie organique. J'ai apprécié son esprit d'ouverture et de synthèse, et je lui exprime ma reconnaissance.

Mes remerciements vont à Monsieur Z. JOHAN, Directeur du Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux, qui m'a accepté dans son laboratoire et qui m'a soutenu matériellement.

Monsieur le Professeur J.-P. CADET de l'Université d'Orléans, l'un des responsables de la collaboration scientifique franco-japonaise, a grandement aidé mon assimilation dans la communauté scientifique et m'a offert avec Monsieur le Professeur J. CHARVET un poste d'assistant-associé. Je leur adresse mes sincères remerciements.

Ma reconnaissance va également à Monsieur DARDEL, Ingénieur au C.E.A., qui a soutenu financièrement ce travail.

Je remercie vivement Messieurs B. POTY, Directeur du Centre de Recherches sur la Géologie de l'Uranium, B. DURAND, Directeur

de Recherche à l'Institut Français du Pétrole, J. CONNAN, Ingénieur à la Société Elf-Aquitaine, qui ont accepté de juger ce travail dans les délais trop brefs.

Monsieur J.-R. DISNAR, Chargé de Recherche au C.N.R.S., m'a initié à la géochimie organique et m'a suivi tout au long de ce travail en me faisant profiter de sa grande expérience. Je lui en suis sincèrement reconnaissant.

A Monsieur A. PERRUCHOT, Chargé de Recherche au C.N.R.S., je dois ma profonde gratitude. Il m'a suivi tout au long de ce travail en consacrant beaucoup de son temps. Il m'a laissé toute liberté de recherche et m'a soutenu dans ma démarche scientifique. Son aide technique, ses remarques m'ont été toujours précieuses. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Mes remerciements vont à tout le personnel technique du Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux, qui a facilité mes conditions de travail, en particulier :

- Mme C. LECOQ et Mme A. CHASSAGNARD pour leurs soutiens administratifs.
- Mme F. HUMBERT pour la dactylographie.
- Melle P. BENOIT pour son assistance technique dans la préparation des essais et dans l'analyse de l'uranium.
- M. C. LEFRERE pour les photographies.
- MM. G. HUMBERT, A. LEFEVRE et R. CHASSAGNARD pour la conception et la réalisation des autoclaves.
- M. J. MARMET pour avoir fleuri mon environnement.

et également à

- Melle M. IMBAULT du B.R.G.M. pour les figures.

Je remercie le laboratoire de Monsieur J.J. FRIPIAT, Centre de Recherches sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaite, où j'ai effectué les études spectroscopiques (IR et RPE), en particulier MM VAN DAMME et OBRECHT, ainsi que Mme ESTRADÉ.

Mes remerciements vont également à tout le personnel du Département de Sciences de la Terre de l'Université d'Orléans, et à tout le personnel du CROUS d'Orléans, ainsi qu'au

personnel de l'imprimerie de l'UER Sciences, en particulier :

- à M. P. BAILLIF pour les analyses ESCA,
- à MM. B. PRADIER et P. FOURMONT et à Melle F. LAGGOUN (équipe de M. B. ALPERN) pour les études pétrographiques des lignites,
- à Mmes A.-M. DUBOIS, G. HUE, M. BOUVIER et J. FERRAND pour leurs soutiens administratifs.

Je tiens à remercier vivement tous mes collègues du C.N.R.S., du B.R.G.M. et de l'Université d'Orléans pour leurs soutiens scientifiques, techniques et moraux.

Je remercie tous les amis qui ont rendu ce séjour en France agréable. Que tous ceux, nombreux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont apporté leurs concours, acceptent ici ma sincère reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à mes parents, Mme Sumiko NAKASHIMA et regretté M. Isao NAKASHIMA, ainsi que à mes beaux-parents, Mme Fukue MATSUURA et M. Shoji MATSUURA, qui ont veillé de loin à ce travail.

Enfin, ma femme Yoko, qui m'a soutenu tout au long de ce travail, a contribué elle-même à ce travail par la dactylographie des différentes versions de cette thèse. Je voudrais exprimer tous mes sentiments en lui dédiant ce mémoire.

A YOKO

容子へ

『堆積続成作用又は熱水条件下での炭質物によるウランの還元反応の機構と、その運動論及び熱力学的側面についての実験的研究』

中 嶋 悟

フランス国家理学博士論文
1984年12月20日

要 約

堆積続成作用又は熱水条件下での、堆積性炭質物によるウラニル陽イオンの固定及び還元反応の機構とその定量的側面を明らかにする目的で、これらの実験的研究を行った。

炭質物によるウラニルイオン種の固定については、2つの機構が観察された。1つは、カルボキシル基による陽イオン交換であり、もう1つは特に安定な有機物-ウラニル化合物の形成で、この後者の反応は実験的には45℃以上の温度を必要とする。これら2つのタイプのウラニル化合物は、より高温では熱分解する。

2つの異なる堆積続成成熟度を持つ亜炭試料によるウラニル陽イオンのウラニナイト (UO_2) への還元反応は、これら亜炭の脱水素化をひき起こす。この脱水素反応は、木酸基の酸化及び鎖状炭化水素の脱水素化によるものと考えられた。

ウランの炭質物による還元反応の運動論的研究により、この反応の反応次数が求められた。即ち、ウラニル陽イオン、炭質物いずれに対しても反応次数は1である。この反応の活性化エネルギーも、 28 ± 4 kcal/mole と求められた。この活性化エネルギーの値は、これら炭質物の脱水素反応に対して180℃から200℃で求められた値 (14 ± 3 kcal/mole) よりも明らかに大きく、2つの反応の律速機構が異なる事を示している。

単純な有機化合物 (アルコール、鎖状炭化水素) によるこれらの反応のシミュレーション実験から、上記と同等の活性化エネルギーが求められ、亜炭によるウランの還元機構の推論を裏付ける。このシミュレーション実験は、さらに、これらの反応の律速段階が、ウランの還元反応に対しては、ウラン酸化物中での酸素の拡散であり、炭質物の脱水素反応に対しては、炭化水素から水素がとれる機構である事を示唆する。

亜炭によるウランの還元反応の熱力学的パラメータの計算によって、水溶液中での亜炭-ウランの系は、亜炭の脱水素化容量によって規制されていると考えられる。得られた熱力学的データに基づくと、主に堆積続成作用又は熱水条件下で、天然水に含まれるウランの大半は、炭質物の存在下、ウラニナイトとして沈殿し得る事が示される。

結局、ウランの炭質物による還元反応の機構は、単純な有機官能基 (アルコール性水酸基、鎖状炭化水素) によって考える事ができる。この事は、炭質物について得られた当研究の結果は、少なくとも定性的に、天然堆積性有機物のすべてに対して、それらの起源と続成成熟度にかかわらず、応用し得るものであることを示している。

SOMMAIRE

	page
RESUME	1
INTRODUCTION	3
MATERIAUX UTILISES	5
METHODES EXPERIMENTALES	8
RESULTATS ET DISCUSSION	10
1. Evolution du système Lignite - Uranium en Fonction de la Température.	10
2. Mécanismes de Fixation du Cation Uranyle par les Lignites.	14
(1) Composés organo-uranylés formés au cours du chauffage.	14
(2) Fixation d'espèces uranylées à température ambiante.	14
3. Mécanismes de Réduction du Cation Uranyle en Uraninite.	18
(1) Cas du lignite le plus évolué.	18
(a) Libération de protons dans le milieu.	18
(b) Analyse élémentaire.	24
(c) Spectroscopie IR.	29
Première étape.	30
Seconde étape.	33
(2) Cas du lignite le moins évolué.	33
(a) Analyse élémentaire.	35
(b) Spectroscopie IR.	37
(i) Expériences conduites à 180°C.	37
Première étape.	40
Seconde étape.	40
(ii) Expériences conduites à 200°C.	40
(3) Comparaison des mécanismes de réduction de l'uranium par les deux lignites.	40
4. Aspects Cinétiques.	40
(1) Cinétique de la réduction de l'uranium.	40
(a) Constantes de vitesse des processus de réduction des espèces uranylées libres ou fixées.	40
(b) Détermination des ordres partiels de réaction.	50
(c) Calcul des énergies d'activation.	50
(2) Cinétique de la déshydrogénation des lignites.	50
(3) Etude des processus de réduction de l'uranium par des composés organiques simples.	60
(a) Réduction de l'uranium par des alcools.	60
(i) Réduction de UO_3 par l'octadécaneol-1 en milieu non-aqueux.	60
(ii) Réduction de UO_2^{2+} par des alcools en milieu aqueux.	60
(b) Réduction de l'uranium par des hydrocarbures aliphatiques.	60
5. Approche Thermodynamique.	60
(1) Système lignite - UO_2Cl_2 0,1 M.	60
(2) Comparaison des énergies libres de déshydrogénation des matériaux naturels et des composés organiques simples.	60
(3) Application au milieu naturel.	60
CONCLUSIONS	60
REFERENCES	60

	page
ANNEXES	92
Tableau 1 a et b	93
Tableau 2	94
Tableau 3	94
Tableau 4	95
Tableau 5	96
TABLEAUX	7
Tableaux 1 a et b	7
FIGURES	11
Figure 1	11
Figure 2	13
Figure 3	16
Figure 4	19
Figure 5	20
Figure 6	22
Figure 7	25
Figure 8	26
Figure 9	28
Figure 10	34
Figure 11	36
Figure 12	36
Figure 13	39
Figure 14	45
Figure 15	47
Figure 16	49
Figure 17	53
Figure 18 a	56
Figure 18 b	59
Figure 19	60
Figure 20	65
Figure 21	66
Figure 22	67
Figure 23	70
Figure 24	75
Figure 25	76
Figure 26	78

RESUME

Des études expérimentales sur la fixation et la réduction du cation uranyle par des matières organiques sédimentaires d'origine ligneuse ont été entreprises afin d'élucider les mécanismes et les aspects quantitatifs de ces processus dans des conditions diagénétiques ou hydrothermales.

Deux mécanismes de la fixation des espèces uranylées par ces matériaux ont été observés. L'un est le résultat d'échange cationique réalisé par des groupements carboxyliques; le second, qui aboutit à la formation de composés organo-uranylés particulièrement stables, nécessite des températures modérées (45°C). Ces deux types de composés uranylés se décomposent à plus haute température.

La réduction du cation uranyle en uraninite par deux échantillons de lignite différant par leur état d'évolution diagénétique s'accompagne de leur déshydrogénation. Celle-ci peut être imputée à l'oxydation des fonctions hydroxyle et à la déshydrogénation d'entités hydrocarbonées aliphatiques.

L'étude cinétique de ce processus de réduction nous a permis de déterminer les ordres partiels relatifs au cation uranyle et à la matière organique dans le système; ceux-ci sont égaux à 1. Cette étude nous conduit également à la détermination d'une valeur de l'énergie d'activation du processus de réduction égale à 28 ± 4 kcal/mole pour les deux lignites. Cette valeur est nettement supérieure à celle trouvée pour la déshydrogénation de ces mêmes matériaux (14 ± 3 kcal/mole), dans un domaine de température allant de 180° à 200°C.

La simulation de ces processus par des composés organiques simples (alcools, hydrocarbures aliphatiques) confirme les mécanismes proposés avec les lignites, grâce à la similitude des valeurs des énergies d'activation. Elle indique aussi que le processus déterminant de ces phénomènes semble être la diffusion de l'oxygène dans les oxydes d'uranium pour la

réduction de ce métal, et l'élimination de l'hydrogène des entités hydrocarbonées pour la déshydrogénation des lignites.

L'estimation des paramètres thermodynamiques du processus de réduction nous permet de considérer qu'en milieu aqueux, le système lignite-uranium est contrôlé par la capacité de déshydrogénation des lignites. Les données thermodynamiques obtenues nous permettent de montrer que la quasi-totalité de l'uranium présent dans des eaux naturelles peut être précipitée en uraninite en présence de lignite, principalement dans les conditions rencontrées au cours de la diagénèse ou lors d'un processus hydrothermal.

Enfin, l'ensemble des processus étudiés, aboutissant à la réduction des espèces de l'uranium VI, peut être rapporté à des entités fonctionnelles organiques simples (hydroxyles alcooliques; chaînes hydrocarbonées). Ceci implique que tous les résultats obtenus ici avec des matières organiques d'origine ligneuse peuvent être, au moins qualitativement, étendus à l'ensemble des matériaux organiques sédimentaires, quelle que soit leur origine biologique et compte tenu de leur état d'évolution diagénétique.

INTRODUCTION

L'association fréquemment observée de l'uranium avec divers matériaux carbonés d'origine sédimentaire (charbons, kérogènes, bitumes, pétroles) met en lumière l'importance du rôle que peut jouer la matière organique dans la concentration de ce métal (VINE, 1962 ; BREGER, 1974). Divers processus ont été invoqués pour rendre compte de cette association :

- (a) fixation directe des espèces ioniques de l'uranium par divers processus : échange d'ions (SZALAY, 1964) ; complexation et chélation (SCHMIDT-COLLERUS, 1969 ; DISNAR, 1981) ; adsorption physique (MOORE, 1954) ;

- (b) réduction indirecte des espèces U(VI) solubles en des espèces U(IV) insolubles par l'intermédiaire de sulfures métalliques et/ou de l'hydrogène sulfuré produits par des bactéries proliférant aux dépens de matières organiques détritiques (SCHMIDT-COLLERUS, 1969 ; BREGER, 1974) ;

- (c) réduction directe de U(VI) par la matière organique (GARRELS et POMMER, 1959 ; ANDREYEV et CHUMACHENKO, 1964 ; ROUZAUD et al., 1979 ; DISNAR et TRICHET, 1983).

Ces processus peuvent être syngénétiques, diagénétiques ou même épigénétiques (GARRELS et POMMER, 1959 ; VINE, 1962 ; BREGER, 1974). Cependant, alors que les processus de fixation ainsi que ceux qui mettent en jeu la réduction indirecte de l'uranium ont fait l'objet de nombreux travaux, l'étude de la réduction directe de l'uranium par des matériaux organiques sédimentaires a conduit seulement aux considérations théoriques suivantes :

- (a) oxydation complète des matériaux ligneux :



($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ représente un monomère de la cellulose ; GARRELS et POMMER, 1959) ;

- (b) réduction de U(VI) en U(IV) par l'oxydation simultanée des alcools et des aldéhydes (ANDREYEV et CHUMACHENKO, 1964) ;

- (c) réduction des espèces uranylées par la libération simultanée de deux protons de la matière organique (déshydrogénation) et/ou la fixation d'un oxygène (oxydation)

(ROUZAUD et al., 1979).

La capacité de divers matériaux carbonés à concentrer l'uranium par fixation et réduction a été également étudiée (GARRELS et POMMER, 1959 ; MOORE, 1954). Cette capacité, qui varie en fonction du degré d'évolution naturelle diagénétique des matériaux carbonés d'origine ligneuse, semble être maximale pour le lignite (MOORE, 1954). Cette variation de l'aptitude des matériaux d'origine ligneuse à concentrer l'uranium au cours de la diagénèse (s.l.) doit être liée à l'intensité relative des processus de fixation et de réduction de ce métal par ces matériaux.

Les études expérimentales dont nous présentons ici les principaux résultats ont été effectuées dans le but de mettre en évidence les mécanismes et les aspects quantitatifs de la fixation et de la réduction de l'uranium par des matières organiques sédimentaires d'origine ligneuse dans des conditions diagénétiques ou hydrothermales.

MATERIAUX UTILISES

Lignite

Deux échantillons de lignite différant par leur état d'évolution diagénétique ont été choisis pour étudier les mécanismes de fixation et de réduction de l'uranium : le lignite de Gardanne (Bouches-du-Rhône, France) et le lignite d'Arjuzanx (Landes, France).

Ces lignites sont d'âge différent : Crétacé supérieur à Gardanne (GONZALEZ, 1981), Pliocène ou Miocène supérieur à Arjuzanx (DINIZ, 1984 ; FARSANEL et CHATEAUNEUF, 1984). Les phases minérales associées sont l'aragonite, la calcite, la pyrite et le quartz à Gardanne, le quartz à Arjuzanx.

Ces deux matériaux ont été observés en lumière réfléchie. Leurs caractères pétrographiques sont les suivants :

Pour le lignite de Gardanne :

- vitrinite (formée surtout de corpocollinite), en plages homogènes bien gélifiées ; c'est la phase dominante.
- au sein du matériel liptinitique fluorescent, on reconnaît :
 - une résinite claire assez abondante
 - une résinite foncée
 - une cutinite, minoritaire
 - une sporinite
- présence de polymacérite au stade de la transition vitrinite-inertinite.
- inertinite à fusinite peu abondante, semi-fusinite, inertodétrinite et micrinite.

Pour le lignite d'Arjuzanx :

- huminite (corpohuminite) largement dominante. Les structures cellulaires sont bien visibles
- peu de résinite
- présence de sclérotinite (champignons)

Ces observations indiquent que le lignite de Gardanne s'est déposé en milieu calme, et que le lignite d'Arjuzanx a subi un enfouissement rapide, les conditions réductrices étant atteinte rapidement.

Le pouvoir réflecteur de l'huminite-vitrinite est en moyenne égal à 0,50 pour le lignite de Gardanne et à 0,34 pour le lignite d'Arjuzanx.

Toutes ces observations confirment que le lignite de Gardanne est plus évolué que le lignite d'Arjuzanx.

Les échantillons sont préalablement purifiés par des lavages successifs à l'éthanol, HCl 1 N et à l'eau distillée. Les fractions lourdes - essentiellement FeS_2 - sont séparées par décantation dans CCl_4 . Après séchage, homogénéisation et tamisage, on retient pour les expériences la fraction comprise entre 63 et 100 μm . Les compositions élémentaires des deux matériaux ainsi préparés sont indiquées dans le Tableau 1. Le lignite d'Arjuzanx, plus jeune (moins évolué), présente une teneur en oxygène plus élevée que le lignite de Gardanne.

Alcools et Hydrocarbures Simples

Afin de simuler expérimentalement les processus de réduction de l'uranium par la matière organique, quelques corps organiques simples ont été retenus :

- Alcool : Octadécanol-1 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$) et Propanol-1 ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$).
- Hydrocarbure aliphatique : n-Octacosane ($\text{n-C}_{28}\text{H}_{58}$).

Composés de l'uranium

Les solutions de UO_2Cl_2 (0,1 M et 0,01 M) ont été préparées soit à partir de $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ soit à l'aide de la réaction suivante : $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \longrightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{BaSO}_4 \downarrow$.

Le pH des solutions UO_2Cl_2 0,1 M est égal à 1,8. Pour certaines séries d'expériences, on a également utilisé UO_3 .

TABLE 1a. Chemical Compositions of Lignites.

Material	Elemental Composition (weight %)						Atomic Ratio						Oxygen Functions Contents (mmole/g)					
	C	H	O	N	S	ash	H/C	O/C	Oxygen content (mmole/g)		-COOH	-OH total	alcohols in -OH	>C=O	-OCH ₃	C-O-C		
Lignite of Gardanne	64.0	5.1	17.9	1.4	4.9	6.6	0.922	0.223	11.2		< 1	4.5 ~ 6	1.5 ~ 3	0.5	4.5	0	4	
Lignite of Arjuzanx	58.4	4.5	31.3	0.7	-	< 1	0.916	0.403	19.6		4 ~ 5	~ 6	2 <	1	7	0.5	6	

TABLE 1b. Oxygen Functions Contents of Lignites estimated after BLOM et al. (1957), BLOM (1960) and MARINOV (1977b).

METHODES EXPERIMENTALES

Système lignite - UO_2Cl_2

Ces expériences ont été réalisées en mettant en contact lignite et uranium, en système fermé, à des températures s'échelonnant de 20° à 400°C . Pour les températures n'excédant pas 200°C , les expériences ont été conduites dans des enceintes gainées intérieurement de téflon. Pour les plus hautes températures, elles ont été effectuées dans des tubes en or placés dans des autoclaves. Les quantités mises en jeu ont varié de 100 à 800 mg pour les lignites, et de 10 à 40 ml pour les solutions aqueuses de UO_2Cl_2 0,1 M. La durée des expériences a varié entre 1 et 350 heures.

A l'issue de ces expériences, les phases solides ont été séparées par filtration et analysées par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge (IR). Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER 180 à partir de pastilles de KBr (environ 2 mg de matière organique dans 200 mg de KBr), qui ont été préalablement conservées pendant plus d'une semaine dans un dessiccateur (ROBIN et ROUXHET, 1976). L'analyse élémentaire des produits solides a été effectuée par la Société A.T.X. (Nanterre, France).

L'uranium en solution aqueuse a été dosé par colorimétrie l'aide de la méthode à l'acétone-thiocyanate modifiée par SCHMIDT-COLLERUS (1969). La concentration en ions H^+ des solutions a été déterminé par titrages conductimétriques et potentiométriques. Dans certains cas, la valeur du Eh de la solution aqueuse a également été déterminée.

Systèmes Alcool / n-alcane - UO_2Cl_2

Un second type d'expériences a été effectué en mettant en contact 10 ml de solution aqueuse de UO_2Cl_2 (0,1 M ou 0,01 M) et un composé organique simple (octadécanol-1 ou n-octacosane : 1 à 4 mmoles ; propanol-2 : 1 ml = 13 mmoles) dans des enceintes gainées intérieurement de téflon. La

température des essais était de 190° à 200°C; leur durée allant de 15 à 200 heures. Après filtration, la phase aqueuse a été analysée pour UO_2^{2+} et H^+ , la phase solide a été analysée par diffractométrie des rayons X et par spectroscopie IR.

Systèmes Alcool / n-alcane - UO_3

Un troisième type d'expériences a été effectué en mettant en contact 1 mmole de UO_3 et 1 ou 2 mmole d'un réactif organique (octadécanol-1 ou n-octacosane), dans un tube de silice scellé sous vide. Ces essais ont été réalisés à des températures allant de 160° à 400°C, la durée variant de 1 à 170 heures.

Après ces essais, les tubes ont été pesés, ouverts et séchés (pendant quelques heures) à 45°C jusqu'à poids constant. La différence de poids avant et après cette opération a été considérée comme représentant le poids de l'eau formée au cours des essais. Les produits organiques sont ensuite solubilisés dans $CHCl_3$ (agitation pendant environ 30 minutes) et filtrés afin de séparer les oxydes d'uranium. Après évaporation de $CHCl_3$, la phase organique a été pesée et analysée par spectroscopie IR.

Les oxydes d'uranium récupérés à l'issue des essais ont été analysés par diffractométrie des rayons X en présence d'une quantité connue de NaCl servant d'étalon interne. Les quantités relatives de UO_3 , $UO_3 \cdot H_2O$, U_3O_8 et UO_2 dans les produits ont été estimées grâce aux courbes d'étalonnage établies à l'aide des rapports des hauteurs de pics de UO_x et NaCl mesurées sur des mélanges étalon. Le rapport O/U des produits et leur perte d'oxygène (ΔO ; mmole) peuvent être ensuite calculés.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Evolution du système Lignite - Uranium en fonction de la température.

Sur la figure 1 on a reporté la variation de la quantité d'ions UO_2^{2+} (courbe 1) et d'ions H^+ (courbe 3) libres en solution aqueuse, en fonction de la température à l'issue de la première série d'expériences entre le lignite de Gardanne et UO_2Cl_2 0,1 M (durée : 262 heures). On voit (courbe 1) que la quantité de cations uranyle libres en solution diminue progressivement dès 45°C, puis chute rapidement entre 150° et 200°C. A 200°C, l'épuisement du cation uranyle initialement introduit dans la solution est quasi total (99,5 %). La diminution des teneurs en ions UO_2^{2+} s'accompagne d'une augmentation simultanée de celle des ions H^+ (le pH final des solutions variant entre 1,7 et 0,8 ; pH initial = 1,8) (courbe 3). Un décalage existe néanmoins entre ces deux phénomènes (courbes 1 et 3).

L'étude des phases solides par diffraction des rayons X montre que, pour des températures supérieures à 120°C, celles-ci renferment de l'uranium exprimé sous forme d'uraninite (UO_2). Ce résultat, qui témoigne de la réduction de U(VI) en U(IV) dans ce domaine de température, est confirmé par la spectroscopie IR (bande à 350 cm^{-1} attribuable à UO_2 ; NYQUIST et KAGEL, 1971). Cette méthode met également en évidence la présence d'une bande d'absorption à 920 cm^{-1} attribuable aux espèces uranylées (BULLOK, 1967), pour les expériences conduites entre 45° et 250°C. L'association de cet uranium non réduit avec des résidus carbonés indique une fixation directe (adsorption?) des espèces uranylées par le lignite.

L'intensité (surface) de la bande à 920 cm^{-1} est proportionnelle aux quantités correspondantes d'uranium extraites de la solution dans le domaine de température (45° - 120°C), où seule la fixation est observée. Cette relation a permis de déterminer, par extrapolation, les teneurs en uranium

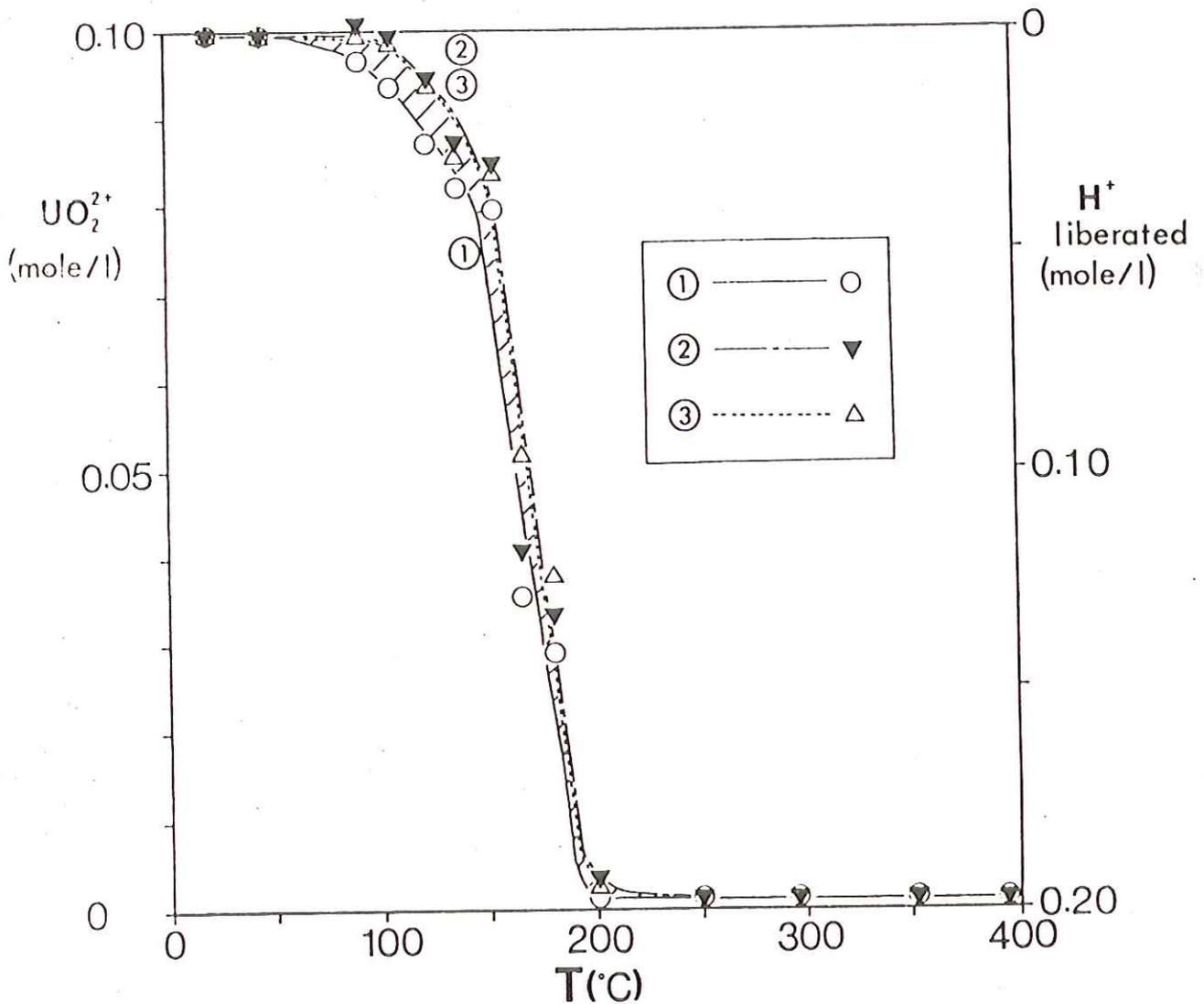


Figure 1 - Variations, en fonction de la température, des teneurs en UO_2^{2+} et en H^+ (mole.l⁻¹) de la phase aqueuse du système lignite de Gardanne (200 mg) - UO_2Cl_2 0,1 M (20 ml), chauffé pendant 262 heures.

① : UO_2^{2+} libres en solution.

② : uranium non réduit (= UO_2^{2+} en solution + UO_2^{2+} fixé par le lignite).

③ : H^+ libéré.

(Domaine hachuré) : UO_2^{2+} fixé par le lignite (cf. Fig. 2).

simplement fixé, à partir des surfaces de la bande à 920 cm^{-1} dans tout le domaine de température exploré. Les résultats ainsi obtenus sont représentés dans la Fig.2, en fonction de la température.

La quantité d'espèces uranylées fixées par le lignite augmente progressivement de 45° jusqu'à 120°C , où un maximum est atteint. Elle diminue ensuite progressivement de 120° à 250°C , avec un palier autour de 150°C . Cette diminution peut être la conséquence d'une compétition entre les deux phénomènes considérés (fixation et réduction des espèces uranylées), puisque (a) le maximum de fixation a lieu à la température à laquelle la réduction commence (120°C), et puisque (b) les quantités d'espèces uranylées deviennent négligeables lorsque la réduction de l'uranium prend fin (250°C). Le palier situé autour de 150°C témoigne de la nature complexe des mécanismes de fixation.

Les quantités totales d'espèces uranylées non réduites peuvent être déterminées par l'addition des quantités d'espèces uranylées fixées par le lignite (Fig.2) aux quantités de cations uranyle libres en solution (Fig.1 ; courbe 1), dans tout le domaine de température exploré. Ces résultats sont présentés dans la Fig.1 (courbe 2). Le décalage entre les courbes 1 et 2 (Domaine hachuré dans la Fig.1) correspond aux quantités d'espèces uranylées fixées par le lignite. L'excellente coïncidence observée maintenant entre les courbes 2 et 3, qui correspondent respectivement aux quantités d'uranium non réduit et aux quantités d'ions H^+ libérés, montre que la réduction des espèces uranylées s'accompagne d'une libération stoechiométrique (2:1) de protons dans le milieu aqueux. D'autre part, ce résultat montre également que la fixation des espèces uranylées ne s'accompagne d'aucune libération de protons.

L'ensemble de ces observations (Fig.1 et 2) permet ainsi de distinguer quatre domaines dans l'évolution du système lignite le plus évolué (Gardanne) - uranium, en fonction de la température et pour des expériences d'une durée de 262 heures :

- a) $20^\circ - 45^\circ\text{C}$: pas de réaction ;
- b) $45^\circ - 120^\circ\text{C}$: fixation exclusive d'espèces uranylées

par le lignite ;

- c) 120° - 250°C : coexistence des processus de fixation et de réduction des espèces uranylées ;
- d) 250° - 400°C : réduction exclusive des espèces uranylées en uraninite.

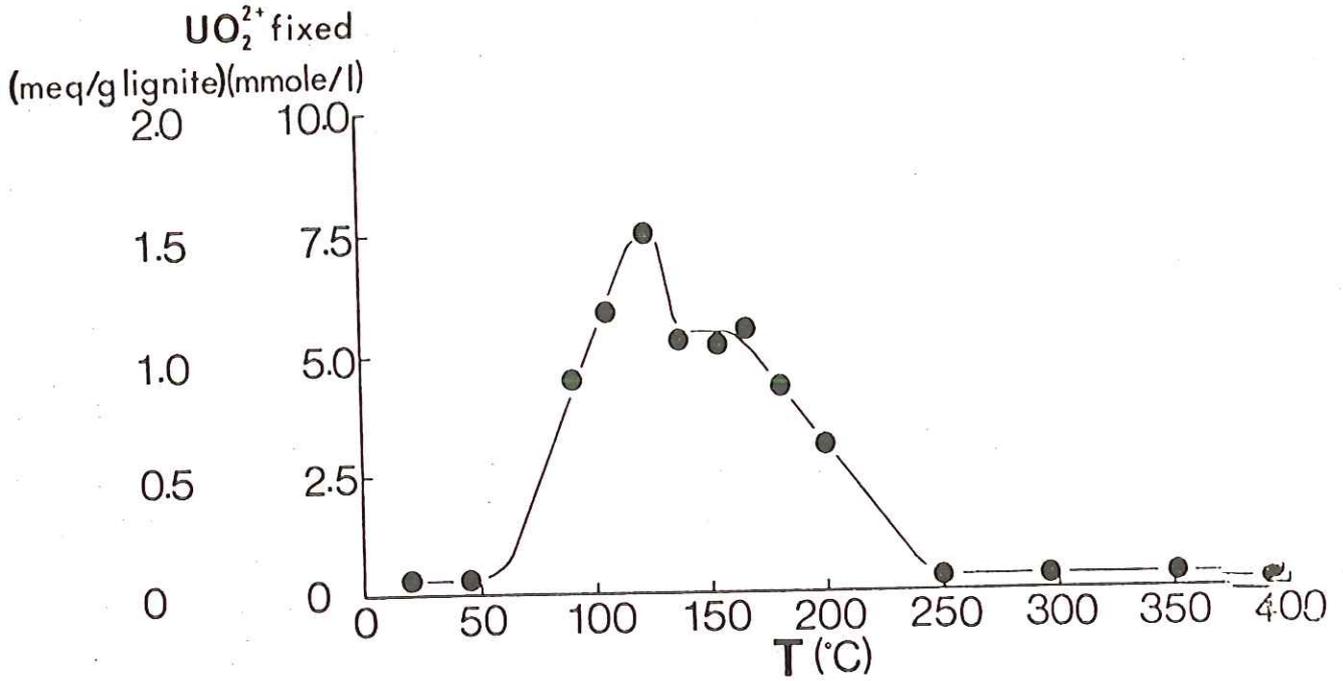


Figure 2 - Variation, en fonction de la température, des quantités de UO_2^{2+} fixé par le lignite de Gardanne ($m\ mole.l^{-1}$ et milli-équivalent par gramme de lignite), déterminées au moyen de la bande d'absorption IR à $920\ cm^{-1}$ ($\nu U=0$). - Chauffage pendant 262 heures de 200 mg de lignite de Gardanne et de 20 ml de UO_2Cl_2 0,1 M (cf. Fig. 1).

2. Mécanismes de fixation du cation uranyle par les lignites.

(1) Composés organo-uranylés formés au cours du chauffage.

L'absence de libération de protons dans le milieu au cours de la fixation d'espèces uranylées par le lignite de Gardanne, le plus évolué, (Fig.1 ; domaine hachuré) est en contradiction avec le mécanisme classique d'échange d'ions mettant en jeu des groupements fonctionnels organiques protoniques (SZALAY, 1964). Rappelons que le mode de purification du lignite comportait un lavage acide susceptible de restaurer le caractère protonique d'éventuels sites fonctionnels préalablement engagés dans des combinaisons de type sels ou complexes. Le caractère fortement acide du milieu réactionnel (pH = 0,8 à 1,7) plaide également en défaveur d'un tel mécanisme d'échange d'ions (SZALAY, 1964).

La stabilité de l'association des espèces uranylées avec le lignite a été testée par un lavage des phases solides récupérées à l'issue des expériences conduites à 120°C, par HCl 1 N pendant 2 heures. Cette opération ne provoque qu'une légère diminution (environ 25 %) de la quantité d' UO_2^{2+} initialement fixée par le lignite. La majeure partie de l' UO_2^{2+} fixé par le lignite, soit environ 1 milliéquivalent (0,5 millimole) par gramme de matière organique, l'est donc sous forme d'entités organo-uranylées particulièrement stables. La stabilité chimique et thermique de ces entités permet de les comparer aux substances naturelles, telles que les chélates organo-uranifères dont l'existence a été proposée par SCHMIDT-COLLERUS (1969) après pyrolyse de matériaux carbonés uranifères, ou les "vrais composés organo-uranifères" envisagés par HAJI-VASSILIOU (1980) après l'examen de lignites uranifères.

(2) Fixation d'espèces uranylées à température ambiante.

La différence dans la composition élémentaire des deux lignites étudiés (Tableau 1), ayant différents états d'évolution diagénétique, doit se traduire nettement au niveau de la teneur en différents groupements fonctionnels qu'ils possèdent

respectivement. Les teneurs en groupements oxygénés de matériaux similaires ont été déterminées par analyse chimique fonctionnelle (BLOM et al., 1957, BLOM, 1960 et MARINOV, 1977b). D'après ces résultats, et en nous fondant sur les compositions élémentaires de nos échantillons, on peut estimer leur teneur en groupements carboxyliques, carbonylés, méthoxylés et hydroxylés. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 1. Selon ces résultats, la différence essentielle entre les deux matériaux étudiés réside dans leur teneur en groupements carboxyliques: le lignite le moins évolué (Arjuzanx) peut posséder environ 4 mmole.g⁻¹ de ces groupes et le lignite le plus évolué (Gardanne), moins de 1 mmole.g⁻¹.

Ces résultats sont confirmés par une comparaison des spectres IR des deux lignites purifiés. En effet, ceux-ci se distinguent nettement par l'intensité de la bande d'absorption à 1700 cm⁻¹, attribuable aux groupements carboxyliques et carbonylés (BELLAMY, 1975), qu'ils présentent. Ainsi, pour le lignite de Gardanne, cette bande est très peu intense, alors qu'elle est très bien marquée dans le cas du lignite d'Arjuzanx.

Les fonctions carboxyliques sont considérées, avec les hydroxyles phénoliques, comme les responsables de la fixation des cations uranyle par les matériaux organiques d'origine ligneuse, selon un processus d'échange d'ions (SZALAY, 1964). L'aptitude à la fixation des espèces uranylées des deux lignites a été testée en les mettant en contact avec une solution aqueuse de UO₂Cl₂ 0,004 M (pH initial = 3,0) en système fermé, à température ambiante et pendant des durées allant de 1 heure à 25 jours. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans la Fig.3. Outre l'évolution en fonction du temps de la quantité d'espèces uranylées libres en solution, y sont aussi présentés les résultats concernant les quantités de protons libérés en solution et les valeurs du Eh du milieu.

On voit que la teneur en cation uranyle de la solution au contact du lignite le plus évolué (Gardanne) ne montre aucune diminution même après 25 jours d'essais (Fig.3, courbe 1). De plus, durant ces essais, on n'observe ni libération de protons (Fig.3b, courbe 1) ni changement du Eh du milieu (Fig.3c, courbe

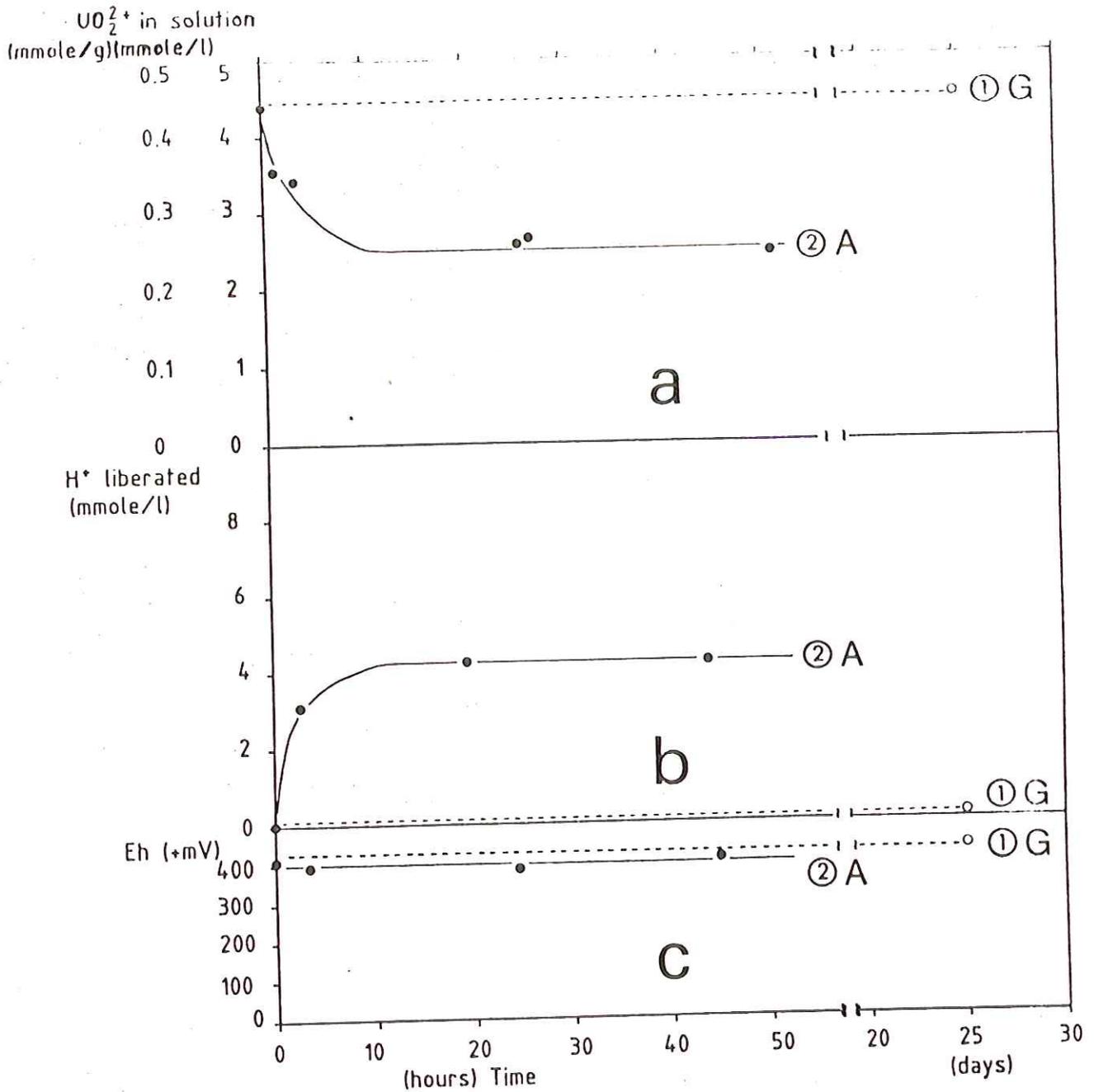


Figure 3 - Variations, en fonction de la durée des essais, des teneurs en UO_2^{2+} (a) et H^+ (b), ainsi que des valeurs de Eh (c) de la solution aqueuse UO_2Cl_2 (initialement 0,0044 M) en contact avec les lignites (G : lignite de Gardanne ; A : lignite d'Arjuzanx).

- Température ambiante.
- 400 mg de lignite et 40 ml de UO_2Cl_2 0,0044 M.

1). Ces observations confirment les résultats précédents sur ce lignite: l'absence de fixation des espèces uranylées à basse température.

En revanche, la teneur en cation uranyle de la solution au contact du lignite le moins évolué (Arjuzanx) diminue d'abord progressivement et rapidement, puis se stabilise après 20 heures d'essais (Fig.3a, courbe 2) ; la libération de protons dans le milieu augmentant symétriquement. La quantité de protons finalement libérés est de $0,42 \text{ mmole.g}^{-1}$ pour $0,19 \text{ mmole.g}^{-1}$ de cations uranyles extraits de la solution (Fig.3b, courbe 2). Ces quantités correspondent sensiblement à une relation stoechiométrique d'échange entre UO_2^{2+} et 2H^+ . La valeur du Eh du milieu reste stable tout au long de ces essais (Fig.3c, courbe 2).

Les analyses des phases solides par diffractométrie des rayons X et par spectroscopie IR montrent que ces produits ne renferment aucune phase minérale uranifère. Cependant, la fixation de cation uranyle par le lignite le moins évolué (Arjuzanx) est dénotée par la présence, dans les spectres correspondants, d'une bande d'absorption IR à 920 cm^{-1} caractéristique des espèces uranylées. Cette fixation se traduit aussi dans ces mêmes spectres, par une diminution nette d'intensité de la bande d'absorption à 1700 cm^{-1} due aux groupements carboxyliques et carbonylés. La participation de ces groupes à la fixation des espèces uranylées est signalée également par une augmentation de l'intensité de la bande vers 1600 cm^{-1} , attribuable aux anions carboxylate (COO^- : BELLAMY, 1975).

Le mécanisme principal de la fixation de cations uranyles par les lignites à température ambiante est donc un échange cationique mettant en jeu les groupements carboxyliques de ces matériaux.

3. Mécanismes de réduction du cation uranyle en uraninite.

(1) Cas du lignite le plus évolué (Gardanne).

En ce qui concerne la réduction de l'uranium, différents processus impliquant l'intervention plus ou moins directe de la matière organique ont été proposés (cf. Introduction). Parmi ceux-ci nous exclurons, a priori, dans notre cas, la réduction par les composés soufrés. En effet, les quantités totales de soufre (organique et minéral), sont très inférieures (d'un facteur 10 environ) à celles d'uranium mises à jeu. Reste la réduction directe par la matière organique.

(a) Libération de protons dans le milieu.

Au cours de la réduction du cation uranyle en uraninite par le lignite de Gardanne, on observe la libération stoechiométrique (2:1) d'ions H^+ (Fig.1). Ce phénomène est encore mieux illustré par la Fig.4, qui montre une très bonne corrélation entre les quantités d'uranium réduit et celles de protons libérés (coefficient de corrélation = 0,995).

(b) Analyse élémentaire

Les principaux résultats de l'analyse élémentaire des résidus carbonés obtenus à l'issue de la première série d'expériences (Fig.1) sont reportés dans un diagramme de VAN KREVELEN (1961) (Fig.5, courbe 1). Afin de distinguer les conséquences des processus de réduction sur la matière organique de sa simple évolution thermique, sont également reportés dans cette figure (Fig.5, courbe 2) les résultats de l'analyse élémentaire d'échantillons du lignite soumis à un traitement thermique similaire en présence d'eau pure. Ces échantillons de référence ne montrent pas de transformations significatives jusqu'à 200°C. Au dessus de cette température, ils empruntent le même chemin d'évolution que les matières organiques naturelles d'origine ligneuse (Série III) au cours de leur évolution diagénétique (DURAND et ESPITALIE, 1976). La présence d'eau pure semble, par ailleurs, n'avoir aucun effet

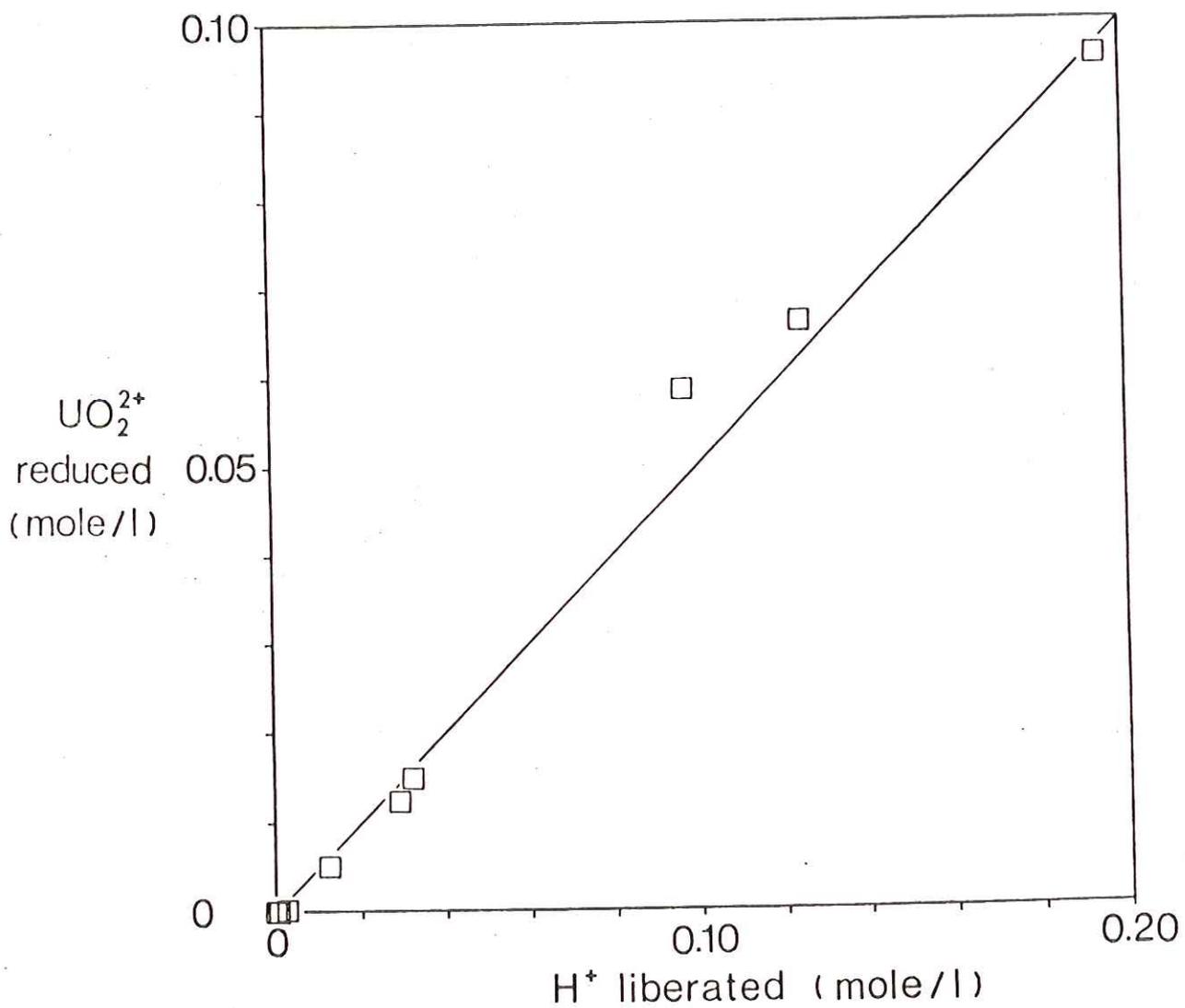


Figure 4 - Corrélation entre les quantités de UO_2^{2+} et de H^+ libéré (mole.l^{-1}) dans la phase aqueuse du système lignite de Gardanne (200 mg) - UO_2Cl_2 0,1 M (20 ml) chauffé pendant 262 heures.

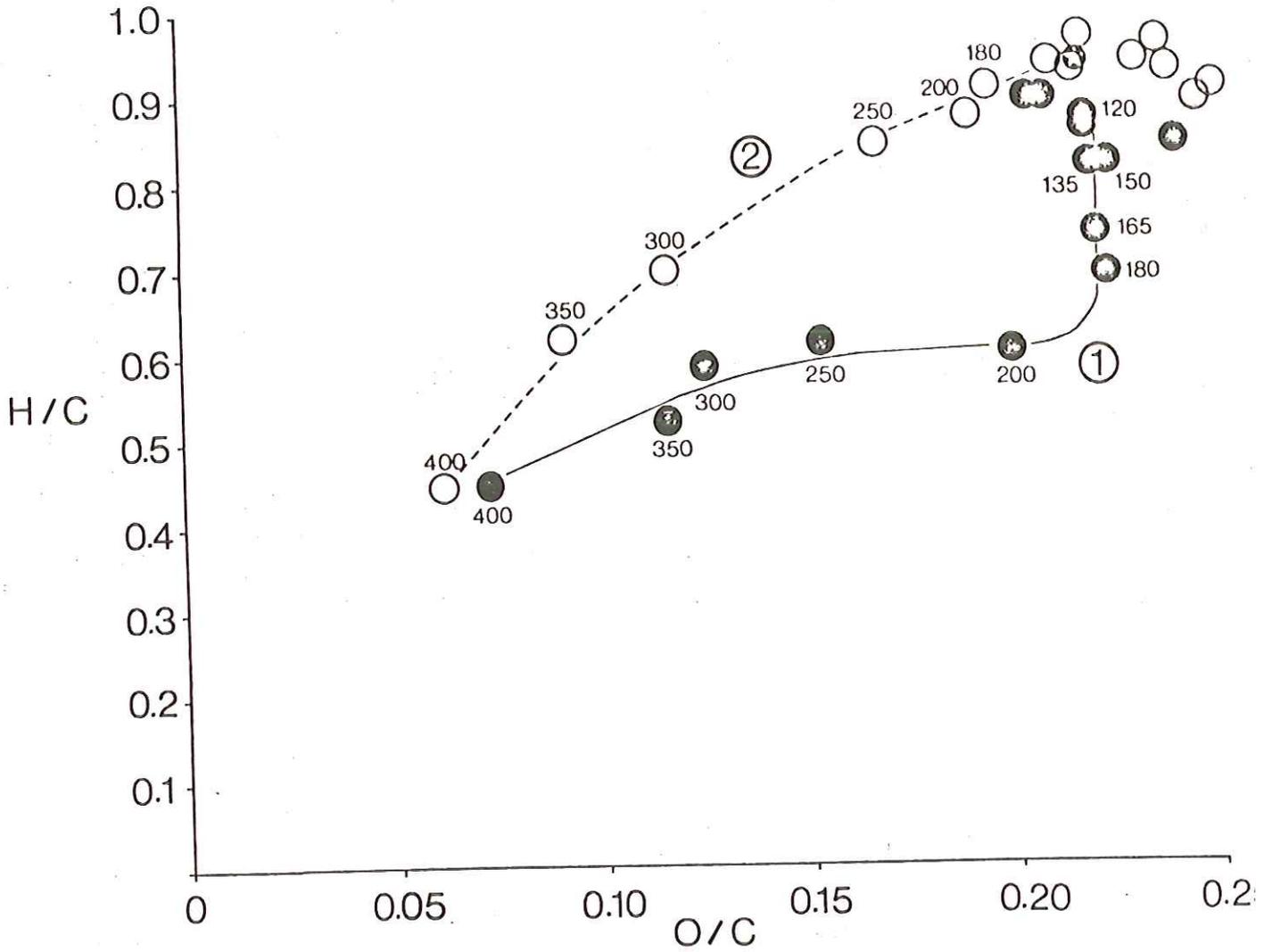


Figure 5 - Composition élémentaire du lignite de Gardanne reportée dans un diagramme de VAN KREVEREN (rapports atomiques H/C - O/C).

- 200 mg de lignite et 20 ml de solution aqueuse chauffés pendant 262 heures.

★ : lignite de Gardanne purifié (matériau initial).

●(1) : lignite chauffé en présence de la solution UO_2Cl_2 0,1 M (cf. Fig. 1).

○(2) : lignite chauffée en présence d'eau distillée.

120, 135 ... : températures de chauffage

significatif sur cette évolution : des matériaux similaires subissent des transformations comparables par simple chauffage en atmosphère inerte (ROBIN et al., 1977).

L'analyse d'échantillons test, composés de mélanges lignite - UO_2 en proportions variables, nous a permis de vérifier que les résultats de l'analyse élémentaire des phases solides issues de nos expériences n'étaient pas affectés par la présence d'uraninite. La grande stabilité thermique de UO_2 conforte également cette observation (SMITH et al., 1982).

Jusqu'à $200^\circ C$, le rapport atomique H/C du lignite chauffé en présence de solution uranylée diminue en relation avec l'avancement de la réduction de l'uranium (voir Fig.1, courbe 2), sans modification du rapport O/C (Fig.5, courbe 1). Au dessus de $200^\circ C$, la réduction des ions uranyle de la solution est quasi totale et un effet de maturation thermique s'ajoute à la déshydrogénation du lignite. Ceci se traduit, dans la Fig.5, par une diminution du rapport O/C au delà de $200^\circ C$ (courbe 1). Aux températures les plus hautes, le lignite altéré chimiquement tend à rejoindre progressivement le chemin d'évolution des matériaux de la Série III (Fig.5, courbes 1 et 2). Il faut noter que la réduction de l'uranium ne s'accompagne d'aucune augmentation du rapport O/C, comme cela aurait dû se produire si l'eau intervenait dans le mécanisme réactionnel (ROUZAUD et al., 1979).

La relation entre les quantités de protons libérés dans le milieu, par le processus de réduction (ΔH^+), et celles d'hydrogène perdu par le lignite au cours de la déshydrogénation (ΔH) est présentée dans la Fig.6. Les valeurs de ΔH sont calculées au moyen des données de l'analyse élémentaire des échantillons : $\Delta H \text{ (mmole.g}^{-1}\text{)} = \Delta(H/C) \times C \text{ (mmole.g}^{-1}\text{)}$, où $C \text{ (mmole.g}^{-1}\text{)}$ est la teneur en carbone de l'échantillon.

Une corrélation directe 1 : 1 entre les valeurs calculées de ΔH^+ et celles de ΔH est observée pour les expériences conduites à des températures relativement élevées (165° à $200^\circ C$) (Fig.6, courbe 1). En tenant compte de la libération stoechiométrique de protons au cours de la réduction du cation

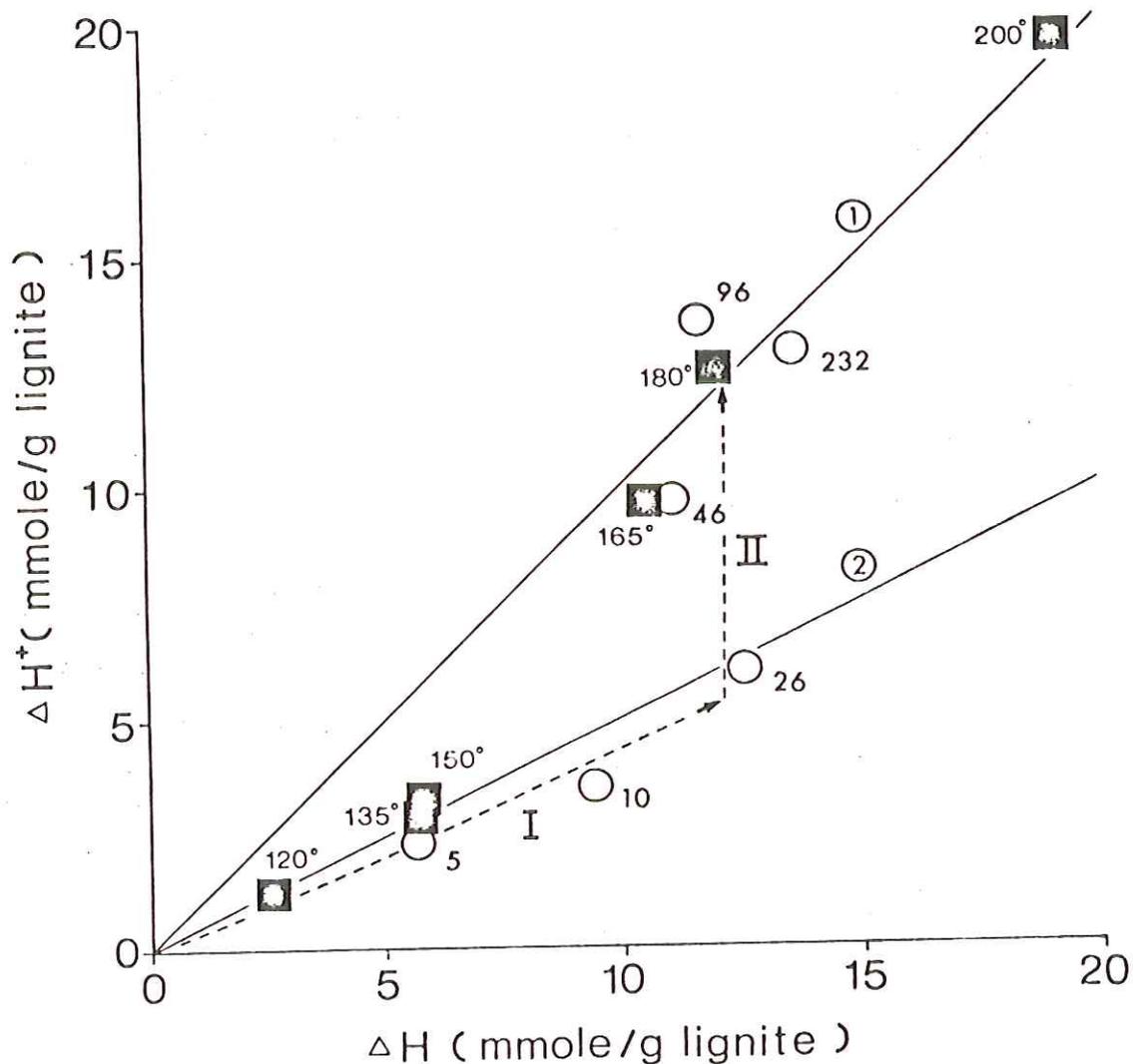


Figure 6 - Corrélation entre les quantités de protons libérés dans la solution aqueuse (ΔH^+) et celles d'hydrogène perdu par le lignite de Gardanne (ΔH).

■ : 200 mg de lignite et 20 ml d' UO_2Cl_2 0,1 M chauffés pendant 262 heures (120°, 135° ... : températures (°C) de chauffage).

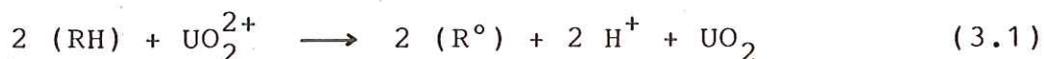
○ : 100 mg de lignite et 10 ml d' UO_2Cl_2 0,1 M chauffés à 180°C (5, 10, ... : durées (heures) de chauffage).

---> : chemin d'évolution des résultats des expériences conduites 180°C montrant deux étapes I et II.

Droite (1) : $\Delta H^+ = \Delta H$.

Droite (2) : $\Delta H^+ = \frac{1}{2}\Delta H$.

uranyle (Fig.4), le mécanisme de réduction peut être schématisé de la façon suivante :



où (R°) est un groupement hétéroatomique ou un radical hydrocarboné.

Aux températures élevées, la conversion des atomes d'hydrogène perdus en ions H⁺ est totale. Cependant, pour les expériences conduites à des températures inférieures (120° à 150°C), les quantités d'hydrogène perdu par le lignite (ΔH), excèdent d'un facteur 2, approximativement, les quantités de protons libérés dans le milieu (Fig.6, courbe 2). Ceci indique que le processus de réduction est moins rapide que la déshydrogénation, aux températures les moins élevées. L'excès d'hydrogène perdu par le lignite dans ces conditions doit donc l'être vraisemblablement sous forme neutre, c'est-à-dire, d'hydrogène moléculaire (H₂). Les atomes d'hydrogène perdus au cours de la déshydrogénation du lignite sont ainsi utilisés soit totalement (165° - 200°C), soit partiellement (120° - 150°C) pour réduire des cations uranyle. Ce point sera discuté plus tard.

(c) Spectroscopie IR.

Les transformations structurales du lignite au cours du processus de réduction de l'uranium ont été étudiées par spectroscopie IR. Deux séries d'expériences, avec différents rapports initiaux U/lignite (10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M pour 100 ou 400 mg de lignite) ont été réalisées à 180°C et à 200°C (Fig.7 et 8). En effet, à de telles températures :

- (a) on attend très peu d'altération thermique du lignite, compte tenu des résultats de l'analyse élémentaire (Fig.5) ;
- (b) la vitesse de réduction de l'uranium est considérable (Fig.1, courbe 2).

Les résultats discutés ici concernent les principales bandes d'absorption observées dans les spectres IR des matériaux carbonés sédimentaires (ESPITALIE et al., 1973), excepté celles caractéristiques des groupements hydroxylés. Les raisons de cette exception sont :

- (a) l'interférence avec la bande due à l'eau absorbée sur la bande culminant vers 3400 cm^{-1} , et ceci malgré les précautions prises lors de la préparation des pastilles (ROBIN et ROUXHET, 1976) ;
- (b) les bandes caractéristiques des liaisons C-O des alcools, phénols, éthers, esters et acides, qui apparaissent entre 1300 et 1000 cm^{-1} , sont trop larges et trop faibles pour pouvoir être déterminées quantitativement. Les régions étudiées ici sont donc les suivantes (BELLAMY, 1975) :
 - 2920 cm^{-1} : deux bandes vers 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} dues aux élongations des liaisons aliphatiques C-H.
 - 1700 cm^{-1} : élongations C=O de groupements carbonylés (aldéhydes, cétones) et carboxyliques (acides, esters).
 - 1600 cm^{-1} : élongation C=C d'oléfines, noyaux aromatiques et polyaromatiques, et élongation C=O de quinones pontés aux groupements hydroxyliques (plus les

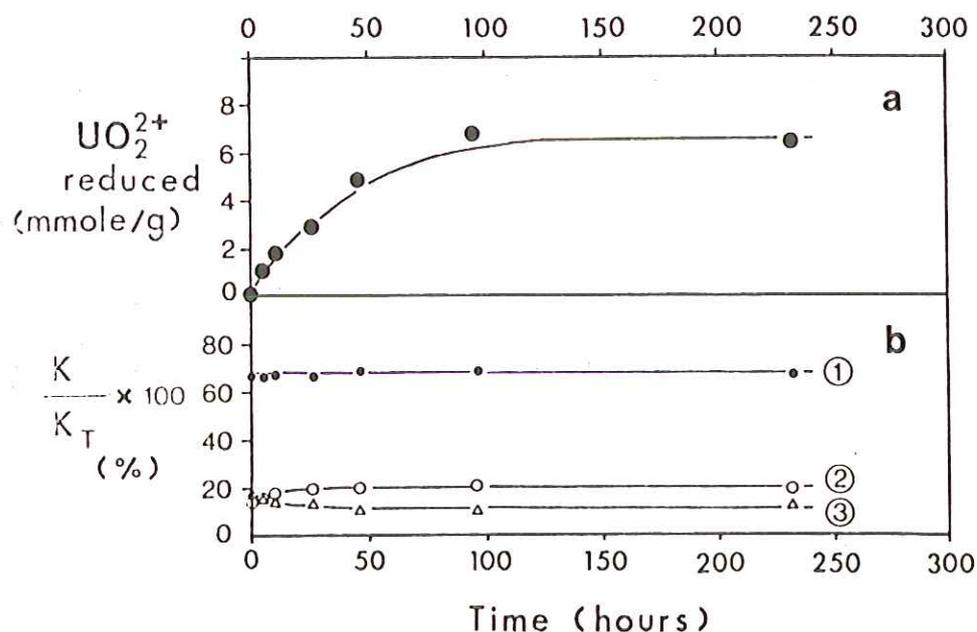


Figure 7 - Variations, en fonction de la durée du chauffage, des quantités d'uranium réduit et des importances relatives des coefficients d'absorption IR pour les expériences conduites à 180°C en mettant en contact 100 mg de lignite de Gardanne et 10 ml de UO₂Cl₂ 0,1 M.

a : quantités d'uranium réduit (m mole par gramme de lignite).
 b : pourcentage des coefficients d'absorption K₁₆₀₀ (1), K₁₇₀₀ (2) et K₂₉₂₀ (3) par rapport à leur somme K_T.

K₂₉₂₀ : C-H aliphatiques.

K₁₇₀₀ : C=O

K₁₆₀₀ : C=C aromatiques et oléfiniques, C=O quinoniques pontés et H₂O.

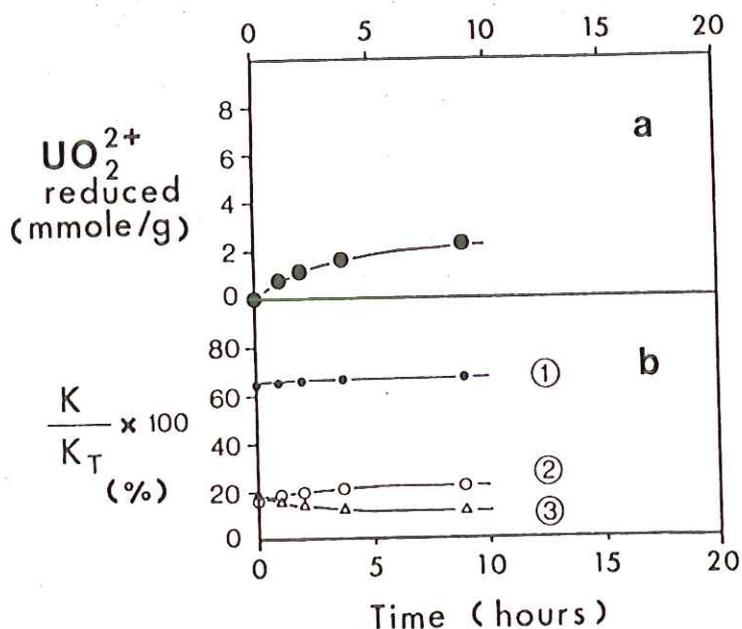


Figure 8 - Variations, en fonction de la durée du chauffage, des quantités d'uranium réduit et des importances relatives des coefficients d'absorption IR pour les expériences conduites à 200°C en mettant en contact 400 mg de lignite de Gardanne et 10 ml de UO₂Cl₂ 0,1 M.

a : quantités d'uranium réduit (m mole par gramme de lignite)

b : pourcentage des coefficients d'absorption K₁₆₀₀ (1),

K₁₇₀₀ (2) et K₂₉₂₀ (3) par rapport à leur somme K_T.

K₂₉₂₀ : C-H aliphatiques.

K₁₇₀₀ : C=O.

K₁₆₀₀ : C=C aromatiques et oléfiniques, C=O quinoniques et H₂O.

- vibrations de l'eau moléculaire).
- 720 cm^{-1} : vibrations de squelette d'éléments de chaînes aliphatiques comportant plus de 4 groupes $-\text{CH}_2-$.

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

$$K = \text{unité d'absorbance} \times \text{nombre d'onde (cm}^{-1}\text{)} \times (\text{mg matière organique})^{-1} \times \text{aire de la bande (cm}^2\text{)}.$$

Cependant, dans le cas présent, les coefficients d'absorption ainsi déterminés sont entachés d'erreur du fait de la présence d'uraninite dans la phase organique, qui introduit une incertitude dans le poids réel de matière organique analysée. Afin de surmonter cette difficulté, nous avons d'abord considéré l'importance relative de chaque coefficient d'absorption par rapport à la somme des coefficients : $K_T = K_{2920} + K_{1700} + K_{1600}$. Les coefficients K_{720} ne sont pas pris en compte dans cette somme. En effet, l'intensité de la bande correspondante n'est notable que pour les expériences de longue durée conduites à 180°C et avec un rapport U/lignite élevé (Fig.9c). Même dans ce cas, cette bande reste très faible ($K_{720} < 0,01 \times K_{1600}$).

Les variations du rapport K/K_T en fonction de la durée du chauffage sont reportées dans les Fig.7b et 8b en regard des quantités d'uranium réduit (Fig.7a et 8a). On voit que les bandes à 2920 cm^{-1} (C-H) et à 1700 cm^{-1} (C=O) évoluent de façon opposée au cours de la réduction de l'uranium, alors que la bande à 1600 cm^{-1} (principalement C=C) reste constante ($K_{1600} / K_T = 67 \pm 2 \%$). Cependant, après 50 heures, pour les expériences conduites avec un rapport U/lignite élevé, la réduction de l'uranium semble se poursuivre, alors que les différentes valeurs de K/K_T ne subissent plus de modifications (Fig.7a, b). Ceci apparaît encore mieux dans la Fig.9, où l'on a reporté les variations des coefficients d'absorption par rapport au lignite de départ (ΔK), en fonction des quantités d'uranium réduit. ΔK est calculé de la façon suivante :

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

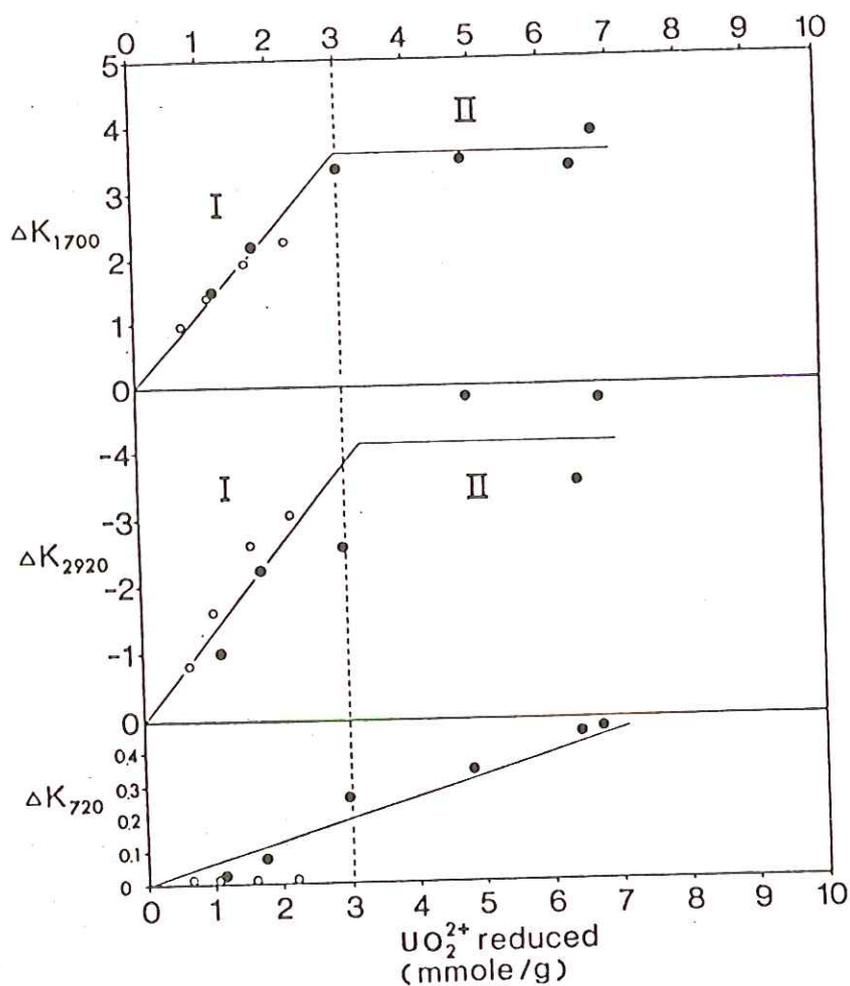


Figure 9 - Variations des coefficients d'absorption IR ΔK_{1700} (a) ΔK_{2920} (b) et ΔK_{720} (c) en fonction des quantités d'uranium réduit (m mole par gramme de lignite de Gardanne).

● : résultats des expériences conduites avec un rapport initial U/lignite élevé (10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M pour 100 mg de lignite de Gardanne) et pendant une longue durée (jusqu'à 232 heures). (cf. Fig. 7).

○ : résultats des expériences conduites avec un rapport initial U/lignite moins élevé (10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M pour 400 mg de lignite de Gardanne) et pendant une courte durée (jusqu'à 9 heures). (cf. Fig. 8).

I, II : deux étapes dans le processus de réduction.

ΔK_{1700} : C=O.

ΔK_{2920} : C-H aliphatiques.

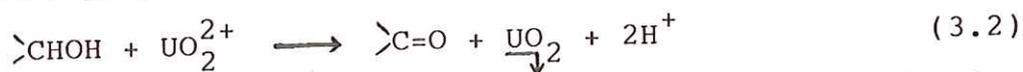
ΔK_{720} : chaînes paraffiniques $\{CH_2\}_n$ ($n \geq 4$).

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

Deux étapes dans le processus de réduction peuvent être distinguées d'après ces résultats (Fig.9). Dans une première étape, les variations de K_{1700} et K_{2920} semblent être directement proportionnelles aux quantités d'uranium réduit, soit de 0 à environ 3 millimoles d'uranium par gramme de lignite (Fig.9a, b). Une seconde étape est observée uniquement pour les expériences conduites avec un rapport U/lignite élevé (Fig.9a, b). Au cours de cette seconde étape, la réduction de l'uranium se poursuit sans changements significatifs de l'intensité des bandes à 1700 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} .

Première étape

L'augmentation de l'intensité de la bande à 1700 cm^{-1} est attribuable à la formation de groupements carbonylés (cétones, aldéhydes) et/ou de groupements carboxyliques. Les résultats de l'analyse élémentaire ayant montré que la réduction de l'uranium s'accompagnait d'une déshydrogénation du lignite sans aucune augmentation du rapport atomique O/C (Fig.5, courbe 1), on peut conclure que ces nouvelles fonctions carbonylées proviennent d'une déshydrogénation de groupements hydroxylés préexistants (alcools). Pour cette première étape (Fig.9, I), et en tenant compte de la libération stoechiométrique de protons dans le milieu au cours de la réduction de l'uranium, le mécanisme réactionnel suivant - oxydation de l'alcool -, peut être proposé :



Ce mécanisme rend bien compte des principaux phénomènes observés :

- (a) augmentation des quantités de fonctions carbonylées se traduisant par l'augmentation de l'intensité de la bande à 1700 cm^{-1} (K_{1700}) (Fig.9a) ;
- (b) diminution simultanée de la quantité de liaisons C-H aliphatiques (K_{2920}) (Fig.9b) sans aucune augmentation du rapport atomique O/C du lignite (Fig.5) ;

- (c) libération stoechiométrique (2:1) de protons dans le milieu (Fig.4).

Bien que le schéma réactionnel (3.2) ne concerne que les alcools aliphatiques, la participation des groupements hydroquinoniques dans le processus de réduction ne peut être exclue. Cependant, ce schéma est conforme aux résultats de NOZAKI et INAMI (1974) qui ont étudié l'oxydation du propanol-2 et du butanol-1 en produits carbonylés correspondants en présence d'oxydes d'uranium, ces oxydes étant réduits au cours de ces réactions.

L'augmentation des quantités de groupements carbonylés prend fin après que 3 mmole.g⁻¹ environ d'uranium aient été réduites (Fig.9a). Suivant ce schéma réactionnel (3.2), 3 mmoles d'alcool par gramme de lignite sont alors nécessaires à la complétion de la première étape du processus de réduction. Cette valeur est un bon accord avec les teneurs en fonctions alcool estimées pour le lignite : de 1,5 à 3 mmole.g⁻¹ (Tableau 1). Pour les expériences conduites avec un rapport U/lignite moins élevé (400 mg de lignite), nous disposons d'une quantité des groupements alcooliques (environ 1,2 mmole), en excès par rapport à la quantité d'uranium disponible, soit 0,9 mmole. Il est ainsi logique de ne pas observer la seconde étape du processus de réduction (Fig.9a, b). Pour les expériences conduites avec un rapport U/lignite élevé, où toutes les fonctions alcool du lignite semblent avoir été déjà consommées au cours de la première étape des processus (Fig.9a), un autre mécanisme doit être envisagé pour la poursuite de la réduction de l'uranium.

Seconde étape

Comme nous l'avons déjà évoqué, la réduction de l'uranium au cours de la seconde étape ne s'accompagne d'aucune modification structurale notable révélée par la spectroscopie IR. En revanche, si l'on se reporte à la corrélation entre les quantités de protons libérés dans le milieu (ΔH^+) et celles d'hydrogène perdu par le lignite (ΔH) (Fig.6), deux phénomènes différents peuvent être distingués. Ceux-ci coïncident avec

les deux étapes de réduction de l'uranium (Fig.9a, b). En effet, la fin de la première étape (I ; Fig.6) 6 mmole.g⁻¹ de H⁺, ont été libérées ; ce qui correspond à la réduction de 3 mmole.g⁻¹ d'uranium. Mais, bien que ΔH^+ et ΔH aient augmenté conjointement au cours de cette étape, le lignite a perdu environ deux fois plus d'hydrogène qu'il n'y a eu de protons libérés dans le milieu ($\Delta H^+ / \Delta H = 0,5$). Ceci indique que la déshydrogénation a progressé plus vite que la réduction. Cet excès d'hydrogène peut résulter de l'élimination d'hydrogène moléculaire (H₂) provenant d'entités hydrocarbonées aliphatiques. En effet, diverses études 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). Par ailleurs, la déshydrogénation des lignites et des charbons a été également étudiée sous l'influence de l'oxygène (JOSEPH, 1982 ; MARINOV, 1977 a, b) ou en présence des divers catalyseurs : oxydes de métaux (YOKONO et al., 1982 a, b) et chlorures de métaux (MATSUURA et al., 1974 ; BODILY et al., 1974). Dans notre cas, cette déshydrogénation d'entités hydrocarbonées peut être partiellement responsable de la diminution observée des quantités de protons aliphatiques du lignite (K₂₉₂₀, Fig.9b). Cependant, aucune modification des spectres IR n'a pu être attribuée à l'apparition de fonctions ethyléniques, qui devrait résulter de cette déshydrogénation. Ceci peut être expliqué de deux manières différentes :

- (a) la bande d'absorption liée à ces nouvelles fonctions peut être masquée par une bande plus intense due à des entités similaires préexistantes (bande à 160 cm⁻¹) ;
- (b) les autres bandes caractéristiques de ces groupes sont très faibles.

Pendant la seconde étape de la réduction (Fig.6 ; II), le lignite ne perd plus d'hydrogène ($\Delta H = \text{constante}$), cependant on assiste à une augmentation de la teneur en protons du milieu, imputable à l'oxydation progressive, en ion H⁺, de l'hydrogène préalablement perdu par le lignite au cours de la

première étape du processus. Cette oxydation résulterait du processus de réduction de l'uranium au cours de cette seconde étape (Fig.9 ; II) selon le schéma réactionnel suivant :



Cette réaction a déjà fait l'objet de nombreux travaux (LE PAGE et FANE, 1974 ; EKSTROM et al., 1974 ; NOZAKI et SODESAWA, 1979).

L'apparition d'une nouvelle bande à 720 cm^{-1} , attribuable aux chaînes paraffiniques, est un processus mineur et relativement lent (Fig.9c). Diverses réactions peuvent expliquer la formation de ces nouvelles entités : hydrogénation et/ou polymérisation des groupes oléfiniques du lignite, et/ou réarrangement structural dans les chaînes polymériques. L'apparition des chaînes paraffiniques est à mettre en relation avec la transformation des matrices carbonées induite par la réduction de l'uranium, puisque aucune bande à 720 cm^{-1} n'est observée dans les échantillons de lignite chauffés en absence d'uranium.

(2) Cas du Lignite le moins évolué (Arjuzanx).

Afin de comparer les mécanismes de réduction de l'uranium par le lignite le moins évolué (Arjuzanx) à ceux établis plus haut pour le lignite le plus évolué, deux séries d'expériences d'une durée variant de 2 à 280 heures ont été réalisées en mettant en contact 100 mg de lignite d'Arjuzanx purifié et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M à 180° et 200°C.

Comme dans le cas du lignite de Gardanne, on observe ici une diminution progressive de la teneur en uranyle de la solution accompagnée de la précipitation d'uraninite, quelle que soit la température. Les spectres IR montrent également la présence de la bande à 920 cm^{-1} indiquant la fixation des espèces uranylées sur le lignite.

(a) Analyse élémentaire.

Les résultats de l'analyse élémentaire des produits solides sont reportés dans la Fig.10 (courbe 2).

Le lignite d'Arjuzanx original (point A ; Fig.10) présente un rapport atomique H/C voisin de celui du lignite de Gardanne de départ (point G ; Fig.10), et un rapport atomique O/C environ deux fois plus élevé. La plus grande richesse du lignite d'Arjuzanx en fonctions oxygénées (carboxyles essentiellement) a déjà été notée (Tableau 1).

Tout comme dans le cas du lignite de Gardanne, le rapport H/C décroît au cours de la réduction de l'uranium, sans que l'on assiste à une modification significative du rapport O/C (Fig.10 ; courbe 2). Le processus de déshydrogénation semble donc être le même quel que soit le type de lignite considéré (Fig.10 ; courbes 1 et 2).

Notons que lors de la diminution du rapport atomique H/C des deux lignites, celui-ci semble tendre vers une limite inférieure située aux environs de 0,7 (Fig.10 ; courbes 1 et 2). Cette valeur peut indiquer les limites de déshydrogénation des lignites. Ce point sera discuté au cours de l'approche

thermodynamique.

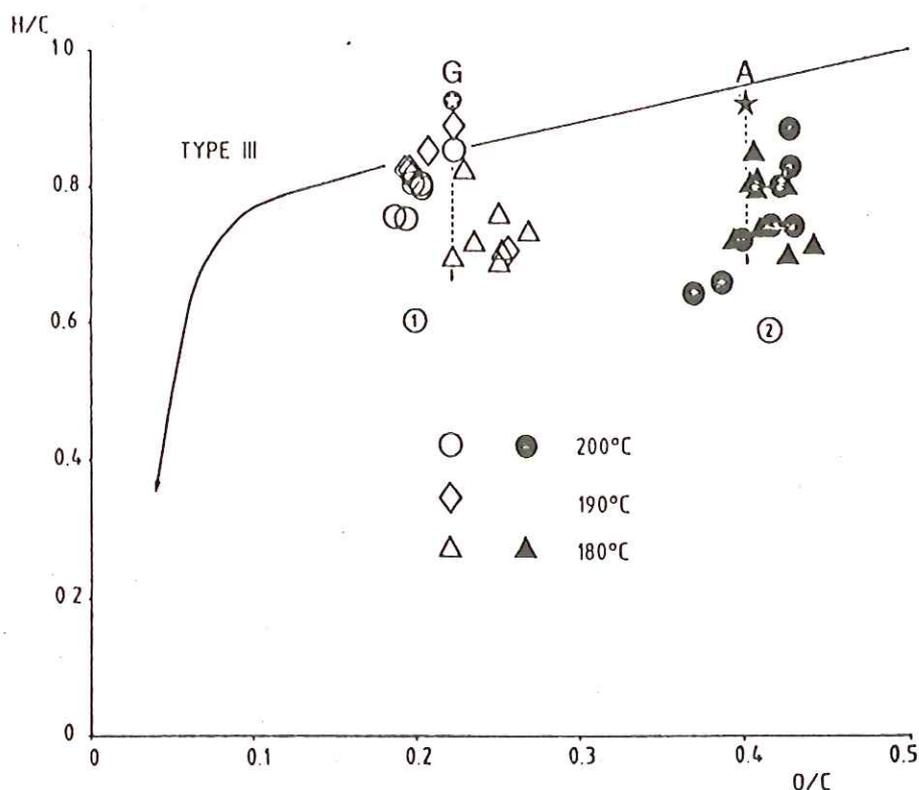


Figure 10 - Variations des rapports atomiques H/C et O/C des lignites au cours de la réduction de l'uranium par ces matériaux.

★G : lignite de Gardanne initial (G)

○,◇,△ : résultats des expériences conduites à 200°C (○), 190°C (◇) et 180°C (△), en mettant en contact 100 mg de G et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M.

--> (1) : chemin d'évolution de G au cours du processus de réduction.

★A : lignite d'Arjuzanx initial (A)

●,▲ : résultats des expériences conduites à 200°C (●) et 180°C (▲) en mettant en contact 100 mg de A et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M.

--> (2) : chemin d'évolution de A au cours du processus de réduction.

→ : chemin d'évolution moyen des matières organiques naturelles d'origine ligneuse (Type III ; DURAND et MONIN, 1980).

(b) Spectroscopie IR

Les modifications structurales du lignite d'Arjuzanx au cours de la réduction ont été étudiées par spectroscopie IR de la même façon que précédemment pour le lignite Gardanne. Le coefficient K_{1600} n'étant plus constant, nous avons essayé de déterminer le maximum de coefficients possibles, afin d'étudier au moins qualitativement les transformations globales du lignite. Ainsi, outre les coefficients d'absorptions K_{2920} , K_{1700} et K_{1600} , nous avons déterminé les coefficients suivants :

K_{3430}	: élongation O-H
K_{1450}	: élongation C-H aliphatique
K_{1030}	: élongation C-O
K_{820}	: élongation C-H aromatiques
$K_{1800-600}$: massif large situé entre 1800 cm^{-1} et 600 cm^{-1} (élongations de C-O, C-C et O-H).

(Attribution des bandes par BELLAMY, 1975).

La somme de ces coefficients, K'_T , pouvant être considérée comme constante :

$$K'_T = K_{3430} + K_{1700} + K_{1600} + K_{1450} + K_{1030} + K_{820} + K_{1800-600}$$

nous pouvons ensuite calculer les nouveaux coefficients K' relatifs à chaque bande, ainsi, par exemple :

$$K'_{3430} = (K_{3430} / K'_T)_{\text{échantillon}} \times (K'_T)_{\text{référence}}$$

où $(K'_T)_{\text{référence}}$ est la valeur relative au lignite de départ. L'évolution quantitative de chaque bande peut être ainsi suivie par les variations des valeurs de K' . Celles-ci sont reportées dans les figures 11 et 12, en fonction de la quantité d'uranium réduit, ΔUO_2 .

Les valeurs de ΔUO_2 (mmole par gramme de matière organique) ont été calculées au moyen des quantités de cations uranyle extraits de la solution aqueuse (ΔUO_2^{2+}) et des surfaces des bandes d'absorption à 920 cm^{-1} (S_{920}) attribuable aux espèces uranylées et à 350 cm^{-1} (S_{350}) attribuable à UO_2 (NYQUIST et KAGEL, 1971) :

$$\Delta UO_2 = \Delta UO_2^{2+} \times S_{350} / (S_{350} + S_{920})$$

Les coefficients K'_{820} , K'_{1030} et K'_{1450} , qui ont des valeurs très petites ($K' < 1$) et ne présentent aucune changement notable, quelque soient les échantillons, ne sont pas représentés dans les figures 11 et 12.

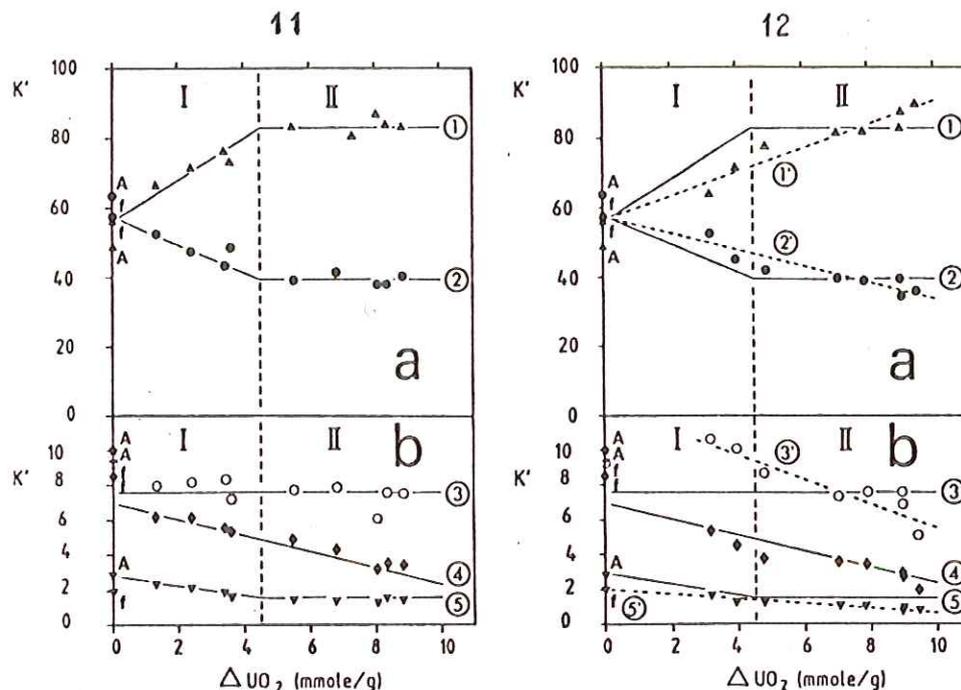


Figure 11 - Variations des coefficients d'absorption IR (K') en fonction des quantités d'uranium réduit (ΔUO_2 ; m mole par gramm de lignite) pour des expériences conduites à 180°C en mettant en contact 100 mg de lignite d'Arjuzanx (A) et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1

▲(1) : $K'_{1800-600}$; C-O, C-C, O-H.

●(2) : K'_{3430} ; O-H.

○(3) : K'_{1600} ; C=C, C=O, COO^- et H_2O .

◆(4) : K'_{1700} ; C=O.

▼(5) : K'_{2920} ; C-H aliphatiques.

A : lignite d'Arjuzanx initial

f : lignite d'Arjuzanx ayant fixé $0,2 \text{ m mole.g}^{-1}$ de cation uranyle (cf. Fig. 3a, courbe 2).

Figure 12 - Variations des coefficients d'absorption IR (K') en fonction des quantités d'uranium réduit (ΔUO_2 ; m mole par gramm de lignite) pour des expériences conduites à 200°C en mettant en contact 100 mg de lignite d'Arjuzanx (A) et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1

(1)~(5), A, f : (cf. Fig. 11).

(1)'~(5)', : cf. texte.

(i) Expériences conduites à 180°C.

L'examen de la Fig.11 où l'on a reporté les résultats des expériences conduites à 180°C pour des durées variant de 2 à 280 heures montre que:

- 1) $K'_{1800-600}$ augmente proportionnellement avec ΔUO_2 jusqu'à environ $4,5 \text{ mmole.g}^{-1}$, puis reste constant (courbe 1);
- 2) K'_{3430} et K'_{2920} diminuent proportionnellement avec ΔUO_2 jusqu'à environ $4,5 \text{ mmole.g}^{-1}$ de ΔUO_2 , puis restent constants (courbes 2 et 5);
- 3) K'_{1600} reste constant (courbe 3);
- 4) K'_{1700} diminue constamment avec l'augmentation de ΔUO_2 (courbe 4).

Ces observations témoignent de l'enchaînement des deux étapes dans l'évolution des valeurs de K' en fonction de ΔUO_2 . A l'issue de la première étape (Fig.11; I), $4,5 \text{ mmole}$ d'uranium par gramme de matière organique ont été réduites. Cette réduction s'accompagne d'une diminution proportionnelle de K'_{3430} , K'_{1700} et K'_{2920} , et d'une augmentation proportionnelle de $K'_{1800-600}$. Au cours de la deuxième étape (Fig.11; II), la réduction de l'uranium, qui se poursuit jusqu'à environ 9 mmole.g^{-1} , s'accompagne uniquement d'une diminution proportionnelle de K'_{1700} .

Première étape

La diminution de K'_{3430} et de K'_{2920} au cours de la première étape témoigne d'une déshydrogénation de groupements hydroxylés. Par analogie avec ce qui a été observé dans le cas du lignite de Gardanne, la diminution de ces deux bandes devrait s'accompagner de l'augmentation de K'_{1700} , c'est-à-dire de l'augmentation du nombre des groupements carbonyles; ce qui n'est pas le cas ici. En revanche, on observe ici une augmentation de $K'_{1800-600}$. Le nombre et la variété de modes d'absorptions que recouvre ce massif ne permet pas de préciser la nature du mécanisme. Ces difficultés d'interprétation des résultats

laissent envisager la participation de plusieurs processus au cours de la réduction de l'uranium. Cette complexité est vraisemblablement liée à la plus grande teneur et à la plus grande variété de ce matériau en groupements oxygénés. Le lignite d'Arjuzanx étant par ailleurs moins évolué que celui de Gardanne, l'effet de la simple évolution thermique peut également intervenir dans le processus d'oxydo-réduction.

Néanmoins les groupements hydroxylés semblent également jouer un rôle important dans la réduction de l'uranium, comme nous l'avons déjà mis en évidence dans le cas du lignite de Gardanne. Dans la mesure où la fin de la première étape, qui a conduit à la réduction de $4,5 \text{ mmole.g}^{-1}$ d'uranium, correspond à l'épuisement des groupements hydroxylés, on peut estimer que la teneur en ces groupements est également de $4,5 \text{ mmole.g}^{-1}$ (Fig.11a). Cette valeur est du même ordre que la teneur estimée précédemment pour le lignite d'Arjuzanx (environ 6 mmole.g^{-1} ; Tableau 1).

Dans la Fig.13, on a représenté les variations de ΔH , quantité d'hydrogène perdu à la suite de la déshydrogénation du lignite, en fonction de la quantité d'uranium réduit, ΔUO_2 , pour cette même série d'expériences (courbe 1). L'évolution de ΔH au cours de la réduction peut également être décrite par un mécanisme à deux étapes, tout comme dans le cas de l'évolution des valeurs des K' (Fig.12).

Pendant la première étape, les valeurs de ΔH augmentent proportionnellement avec celles de ΔUO_2 , avec une corrélation approximativement 2:1, ce qui correspond à la relation stoechiométrique proposée pour la réduction de l'uranium (relation (3.1) page 15). Après qu'environ $4,5 \text{ mmole.g}^{-1}$ d'uranium aient été réduites, la valeur de ΔH reste constante (étape II dans la Fig.13, courbe 1): le lignite ne perd plus d'hydrogène et la bande à 2920 cm^{-1} , correspondant aux liaisons C-H aliphatiques, garde une intensité constante (Fig.11b, courbe 5). Au cours de cette seconde étape, le rapport $\Delta H/\Delta \text{UO}_2$ tend vers la valeur 1 (ligne B, Fig.13). Ainsi, contrairement à ce que l'on a observé dans le cas du lignite de Gardanne, nous sommes en présence d'un déficit en hydrogène. Il

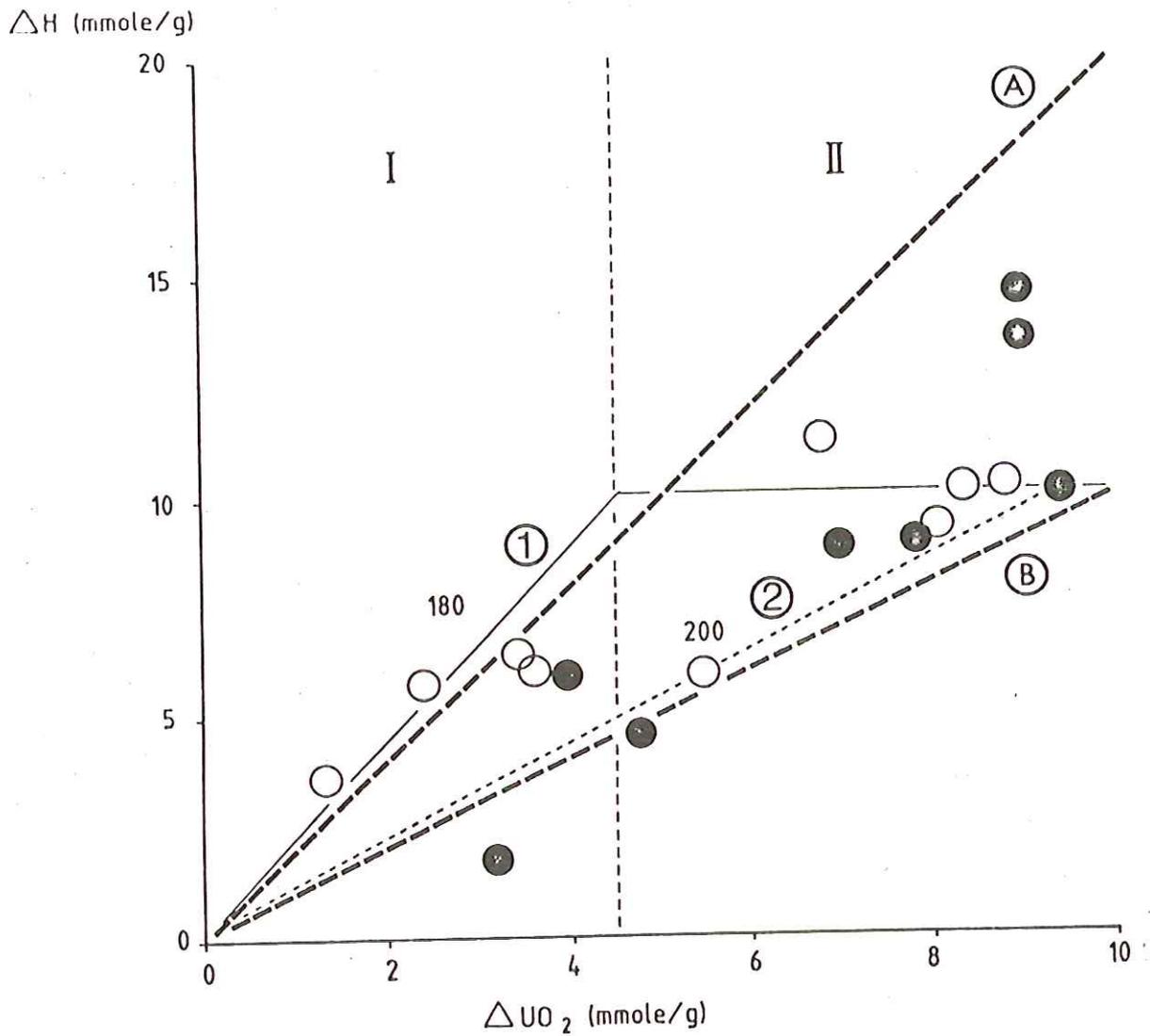


Figure 13 - Corrélation entre les quantités d'hydrogène perdu par 1 lignite d'Arjuzanx (ΔH) et les quantités d'uranium réduit (ΔUO_2).

o, ● : résultats des expériences conduites à 180°C (o) et 200°C (●), en mettant en contact 100 mg de lignite et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M.

— (1) } : chemins d'évolution à 180°C (1) et 200°C (2).
 ---- (2) }

I, II : deux étapes d'évolution à 180°C.

--- (A) : $\Delta H = 2 \Delta UO_2$.

--- (B) : $\Delta H = \Delta UO_2$.

faut alors faire appel à d'autres mécanismes pour expliquer la réduction de l'uranium au cours de cette deuxième étape. (Cette représentation $\Delta H / \Delta UO_2$ a été préférée à celle utilisée dans le cas du lignite de Gardanne ($\Delta H / \Delta H^+$; Fig.6), en raison des variations de pH observées dans le cas du lignite d'Arjuzanx, imputables aux mécanismes d'échange d'ions H^+ / UO_2^{2+}).

Seconde étape

Au cours de cette étape, le seul changement notable dans les spectres IR concerne la diminution du nombre de liaisons C=O (K'_{1700} ; Fig.11b, courbe 4), qui ne constitue que la poursuite de celle observée durant la première étape. Initialement, une diminution de l'intensité de la bande à 1700 cm^{-1} a été attribuée à la diminution de la quantité de groupements carboxyliques (COOH) au cours de la fixation des cations uranyles (2.(2)). Cependant, au cours de la réduction de l'uranium, K'_{1700} continue à diminuer sans que l'on assiste à l'augmentation de la quantité de cations uranyle fixés (Fig.15b, courbe 1). La diminution de K'_{1700} doit donc être attribuée à des mécanismes autres que la fixation. Parmi ceux-ci, on peut citer la décarboxylation des fonctions carboxyliques et éventuellement une oxydation de groupes quinoniques (KHARAKA et al., 1983 ; IOSELIS et al., 1979 ; RASHID, 1972). Ces processus peuvent participer à la réduction de l'uranium pendant cette deuxième étape.

(ii) Expériences conduites à 200°C .

Les variations des valeurs de K' en fonction de la quantité d'uranium réduit (ΔUO_2) pour les expériences conduites à 200°C sont reportées dans la Fig.12. A titre de comparaison, on a également fait figurer dans cette figure les données obtenues à 180°C .

Les variations des valeurs de $K'_{1800-600}$, K'_{3430} et K'_{2920} sont du même ordre de grandeur qu'à 180°C ; elles dénotent une tendance similaire sans qu'il soit possible toutefois, de

distinguer deux étapes nettement marquées (Fig.12, courbes 1', 2' et 5'). Un autre fait important est la diminution de K'_{1600} qui n'avait pas été observée à 180°C (courbe 3'). Nous reviendrons plus tard sur l'interprétation de ce phénomène.

Dans la Fig.13, on a représenté les variations de ΔH , quantité d'hydrogène perdu à la suite de la déshydrogénation du lignite, en fonction de la quantité d'uranium réduit (ΔUO_2). Tout comme pour ce qui concernait les variations de coefficients K' , ces données expérimentales relatives aux expériences conduites à 200°C ne permettent plus de distinguer deux étapes dans l'évolution de la composition du lignite (courbe 2), comme c'était le cas à 180°C (courbe 1).

L'absence d'étapes marquées à 200°C peut refléter l'intervention des processus de transformation thermique du matériau qui viennent masquer les transformations chimiques liées aux mécanismes d'oxydo-réduction.

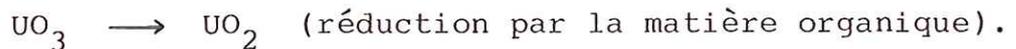
Quelle que soit la température, 180° ou 200°C, la réduction de l'uranium par le lignite d'Arjuzanx s'effectue donc avec un déficit en hydrogène par rapport au mécanisme proposé précédemment (Fig.13). Il devient donc nécessaire d'envisager l'intervention de mécanismes de réduction ne faisant pas directement appel à des groupements hydrogènés. Parmi ces mécanismes, outre ceux envisagés pour les expériences effectuées à 180°C, on peut faire intervenir ici la décomposition de composés organo-uranylés, en particulier des "carboxylates d'uranyle". En effet, la diminution de l'intensité de la bande à 1600 cm^{-1} (K'_{1600} ; Fig.12b, courbe 3') est à rapprocher de la diminution de la quantité d'uranyle fixé (Fig.15b, courbe 2). Les constantes de vitesse de ces deux phénomènes (déterminées en faisant l'hypothèse qu'il s'agit de réactions d'ordre zéro) sont du même ordre de grandeur : $2,4 \times 10^{-6} s^{-1}$ pour la diminution de K'_{1600} et $3,1 \times 10^{-6} s^{-1}$ pour la diminution de la quantité d'uranyle fixé.

Les groupements carboxyliques ont été considérés comme étant les responsables de la fixation des cations uranyles (cf.2.(2)). Ce processus a conduit à la formation d'entités

"urano-carboxyliques". Or, les groupes carboxyliques apparaissent les fonctions organiques les plus fragiles thermiquement (BLOM et al., 1957). D'après COOPER et BRAY (1963), la décarboxylation s'effectue préférentiellement par la formation de radicaux acyloxy (RCOO°) intermédiaires ; qui peuvent ensuite perdre CO_2 , conduisant ainsi à des radicaux alcoyle (R°). Dans ce processus, la rupture homolytique des liaisons RCOO -métal (ou RCOO -H) doit être envisagée initialement. Elle peut ici être favorisée par le caractère fortement covalent des liaisons entre espèces uranylées et ligandes organiques (DISNAR et TRICHET, 1983b). Ce mécanisme de la décarboxylation d'entités "urano-carboxyliques" pourrait expliquer la diminution observée de K'_{1600} accompagnée par la diminution des quantités de cations uranyles fixés. Cette décomposition d'entités "urano-carboxyliques" peut aboutir à la réduction des cations uranyles fixés en uraninite:



Un mécanisme similaire, passant par l'oxyde UO_3 , a déjà été proposé par DISNAR et TRICHET (1983a):



(3) Comparaison des Mécanismes de Réduction de l'Uranium par les Deux Lignite.

Les mécanismes de réduction de l'uranium montrent certaines différences selon que l'on s'adresse au lignite de Gardanne ou à celui d'Arjuzanx.

Pour les deux types de matériaux étudiés, les groupements hydroxylés apparaissent comme les plus réactifs quant à la réduction de l'uranium. Les teneurs en groupements hydroxylés de ces deux lignites, estimées par les quantités d'uranium réduit, sont respectivement de 3 et 4,5 mmole.g⁻¹ pour le lignite de Gardanne et pour le lignite d'Arjuzanx; ce qui est en bon accord avec les teneurs relatives à des matériaux similaires (Tableau 1).

La différence majeure dans la nature chimique de ces deux lignites réside dans leur teneur en fonctions oxygénées (Tableau 1). Du fait de sa plus grande richesse en groupement carboxyliques, le lignite d'Arjuzanx contient environ deux fois plus d'oxygène que le lignite de Gardanne. Ce fait explique l'aptitude du lignite d'Arjuzanx à fixer des cations uranyles aux basses températures, contrairement au lignite de Gardanne.

Dans le cas du lignite de Gardanne, la réduction de l'uranium, après consommation des fonctions hydroxylées, se poursuit grâce à la présence d'hydrogène en excès dans le milieu. Cet hydrogène provient d'une déshydrogénation d'entités hydrocarbonés, assistée (catalysée) par les composés de l'uranium. Dans le cas du lignite d'Arjuzanx, en revanche, la réduction peut se poursuivre à l'aide de la décarboxylation des groupements carboxyliques.

Dans les deux cas, on assiste, en fin de compte, à une déshydrogénation des matériaux organiques ; l'aptitude à la déshydrogénation semblant limiter leurs capacités réductrices.

4. ASPECTS CINÉTIQUES.

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les mécanismes de fixation et de réduction de l'uranium par les lignites dans des conditions diagénétiques et hydrothermales. L'avancement du processus de réduction semble être contrôlé par la compétition entre la réduction des cations uranyles en uraninite et la déshydrogénation des lignites.

Afin de déterminer la vitesse de réduction de l'uranium, ainsi que les aspects quantitatifs de la précipitation d'uraninite par la matière organique, nous avons procédé à une série d'études cinétiques de la réduction du cation uranyle en uraninite et de la déshydrogénation des lignites.

100 à 800 mg de lignites purifiés et 10 à 40 ml de UO_2Cl_2 0,1 M ont été portés à des températures comprises entre 180° et 200°C pendant des durées variant de 1 à 350 heures.

(1) Cinétique de la Réduction de l'Uranium.

(a) Constantes de vitesse des processus de réduction des espèces uranylées libres ou fixées.

Les constantes de vitesse du processus de réduction de l'uranium ont été calculées d'après la diminution des quantités de cation uranyle présent dans le milieu. Dans la Fig. 14, on a représenté, en coordonnées semi-logarithmiques, les variations des quantités de cation uranyle dans la solution en fonction du temps, pour les expériences conduites à 180°, 190° et 200°C avec 100 mg de lignite de Gardanne.

Les quantités de cation uranyle en solution décroissent tout d'abord linéairement pour atteindre des valeurs constantes, quelle que soit la température. La linéarité de la partie descendante des courbes témoigne d'une cinétique du premier ordre pour ce qui concerne la diminution des quantités de cation uranyle. Les constantes de vitesse de ce phénomène sont égales à $2,8 \times 10^{-6}$, $4,3 \times 10^{-6}$ et $9,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour 180°, 190° et 200°C. Les valeurs des ordonnées à l'origine de

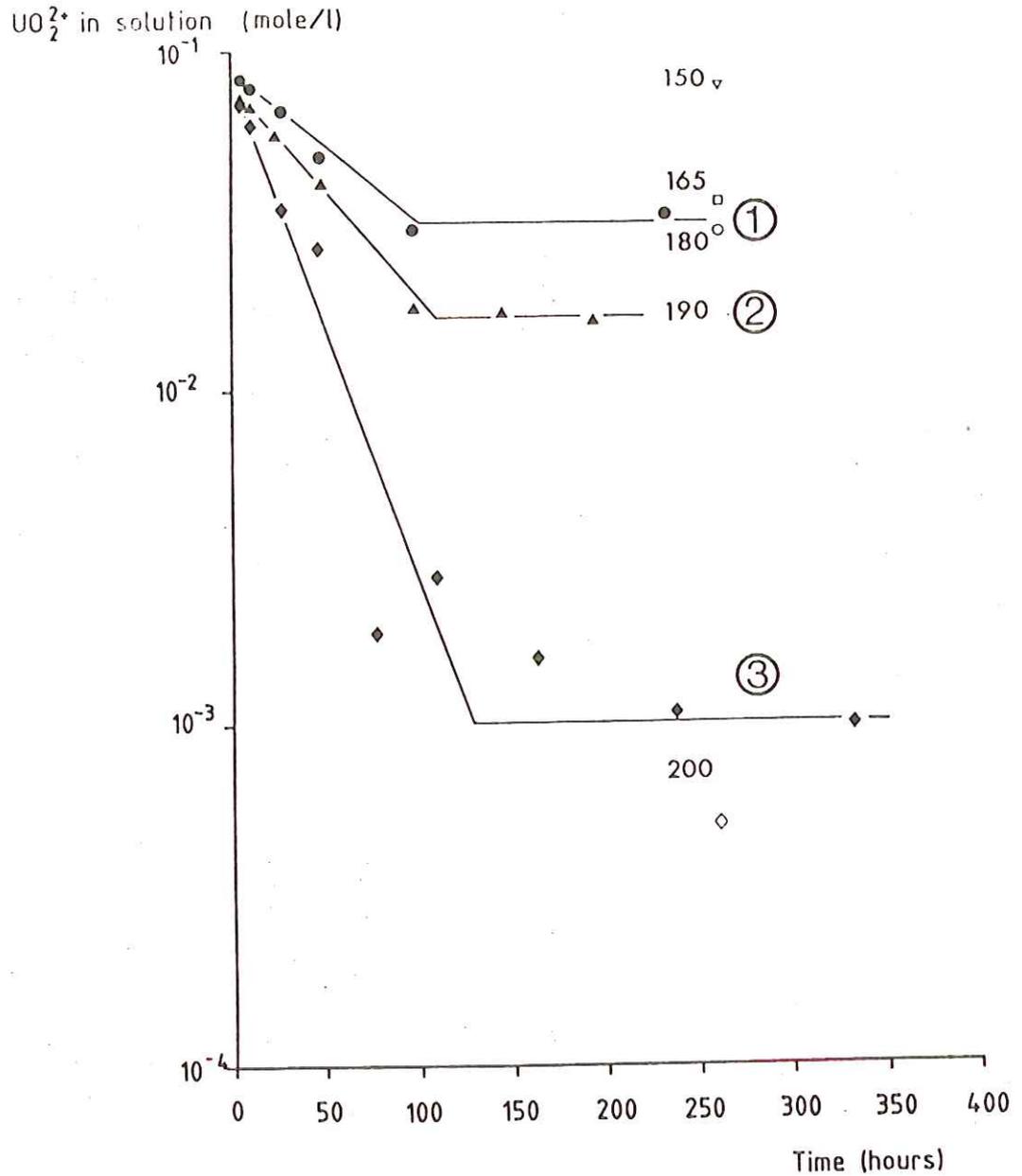


Figure 14 - Variation, en fonction de la durée du chauffage, des teneurs en cations uranyle de la solution aqueuse en contact avec le lignite de Gardanne.

● (1), ▲ (2), ◆ (3) : résultats des expériences conduites à 180°C (1), 190°C (2) et 200°C (3) en mettant en contact 100 mg de lignite et 10 ml d'UO₂Cl₂ 0,1 M.

∇, □, °, ◆ : 200 mg de lignite - 20 ml d'UO₂Cl₂ 0,1 M chauffés pendant 262 heures (∇: 150°C, □: 165°C, ° : 180°C, ◆ : 200°C).

ces courbes (N) sont différentes de la teneur initiale N_0 des solutions en cation uranyle. La différence ($N_0 - N$) correspond à la quantité de cation uranyle simplement fixé par le lignite ($U_0 = 0,75 \text{ mmole.g}^{-1}$).

La mesure de la surface des bandes à 920 cm^{-1} ($\nu_{U=O}$) permet de déterminer les quantités de cation uranyle fixé. Les variations de ces quantités sont représentées dans la Fig. 15 en fonction du temps.

En ce qui concerne le lignite de Gardanne (courbes 1 et 2, Fig.15a), on voit que la quantité maximum de fixation de cation uranyle est atteinte moins de 5 heures après la fin de la montée en température, pour les expériences conduites à 180°C avec 100 mg de lignite (courbe 1). Cette durée est ramenée à moins de 1 heure pour les expériences à 200°C avec 400 mg de lignite (courbe 2). Le processus de fixation est donc très rapide. Les expériences nécessitant de 3 à 4 heures pour atteindre les températures choisies, nous pouvons supposer que le processus de fixation est déjà terminé au point zéro de notre échelle de temps. La quantité de cation uranyle fixé à $t = 0$, ($U_0 = N_0 - N$), est alors considérée comme la quantité maximum de cation uranyle fixé.

La bonne linéarité des premières parties des courbes 1 et 2 (Fig.15a) permet d'envisager une cinétique d'ordre zéro pour la diminution des quantités de cation uranyle fixé par le lignite. L'ordonnée à l'origine donne la valeur de U_0 .

Les constantes de vitesse relatives à la diminution des quantités d'uranyle fixé, calculées d'après les données de la Fig.15a, sont égales à $3,4 \times 10^{-6}$ (courbe 1) et $9,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (courbe 2). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les constantes de vitesse du premier ordre relatives à la diminution des cation uranyle dans le milieu pour les mêmes séries d'expériences durant la même période correspondant au début de la réaction ($2,8 \times 10^{-6}$ et $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; Fig.14, courbe 1 et Fig.17, courbe 2). On peut donc considérer que la diminution des quantités de cation uranyle simplement fixé sur le lignite et la diminution des quantités de cation

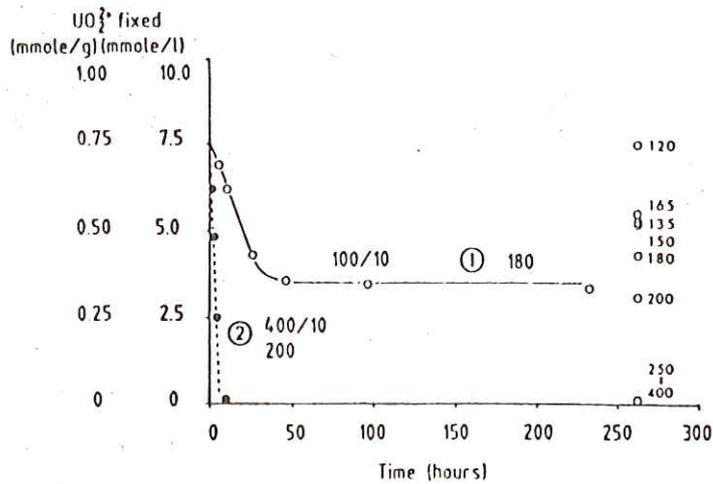


Figure 15a - Variations, en fonction de la durée du chauffage, des quantités de cations uranyle fixés par le lignite de Gardanne.

- (1) : résultats des expériences conduites à 180°C, en mettant en contact 100 mg de lignite et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M.
- 120 etc : résultats d'expériences du type (1) ci-dessus conduites aux températures suivantes : 120°, 135°, 150°, 165°, 180°, 200°, 250°, 300°, 350° et 400°C (cf. Fig.2).
- (2) : résultats d'expériences conduites à 200°C, en mettant en contact 400 mg de lignite et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M.

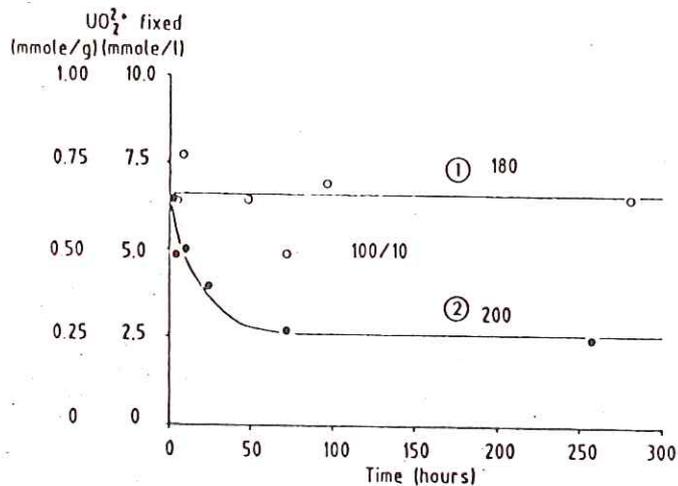


Figure 15b - Variations, en fonction de la durée du chauffage, des quantités de cations uranyle fixés par le lignite d'Arjuzan.

- (1) } : résultats des expériences conduites à 180°C (1)
- (2) } : et 200°C (2),
- (2) } en mettant en contact 100 mg de lignite et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M.

uranyle dans le milieu, pendant cette période, résultent d'un même processus : la réduction des espèces uranylées en uraninite.

Dans le cas d'expériences mettant en jeu 400 mg de lignite et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M (Fig.15a, courbe 2), la quantité de lignite est suffisante pour réduire tous les cations uranyle dans le système, qu'ils soient fixés ou non. Lorsqu'on met en présence 100 mg de lignite et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M (Fig.15a, courbe 1), la quantité de lignite n'est pas suffisante pour assurer la réduction de la totalité de l'uranium fixé et la quantité d'uranyle fixé tend vers une limite. Cette valeur limite (environ $0,35 \text{ mmole.g}^{-1}$) n'est pas éloignée de celle obtenue lors de la première série d'expériences conduites en fonction de la température pendant une durée de 262 heures ($0,43 \text{ mmole.g}^{-1}$, Fig.2). A titre de comparaison, les données de la Fig.2 concernant cette série d'expériences d'une durée de 262 heures (100 mg de lignite et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M, température supérieure à 120°C) ont également été reportées dans la Fig.15a. La quantité d'uranyle fixé y variait de $0,75 \text{ mmole.g}^{-1}$ à 120°C à 0 mmole.g^{-1} à 400°C . La fixation, qui atteignait son maximum à 120°C , température à laquelle la réduction commençait, tendait vers zéro au fur et à mesure que la réduction des espèces uranylées se développait.

Les résultats concernant les expériences mettant en jeu 100 mg de lignite d'Arjuzanx et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M sont reportés dans la Fig.16, en coordonnées semi-logarithmiques. Les courbes représentatives montrent deux parties distinctes. La première partie de ces courbes correspond à des expériences au cours desquelles on a pu observer la précipitation de U_3O_8 aux côtés de UO_2 . Les points expérimentaux correspondant à cette première étape sont trop peu nombreux pour permettre la détermination des constantes de vitesse correspondantes. La deuxième partie correspond à la précipitation exclusive de UO_2 . Les points expérimentaux correspondant à ces deuxièmes parties s'alignent sur des droites ; la cinétique de la diminution des quantités d'uranyle dans le milieu est donc là encore, du premier ordre. Les constantes de vitesse sont égales à $6,6 \times 10^{-6}$ à 180°C et $2,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à 200°C .

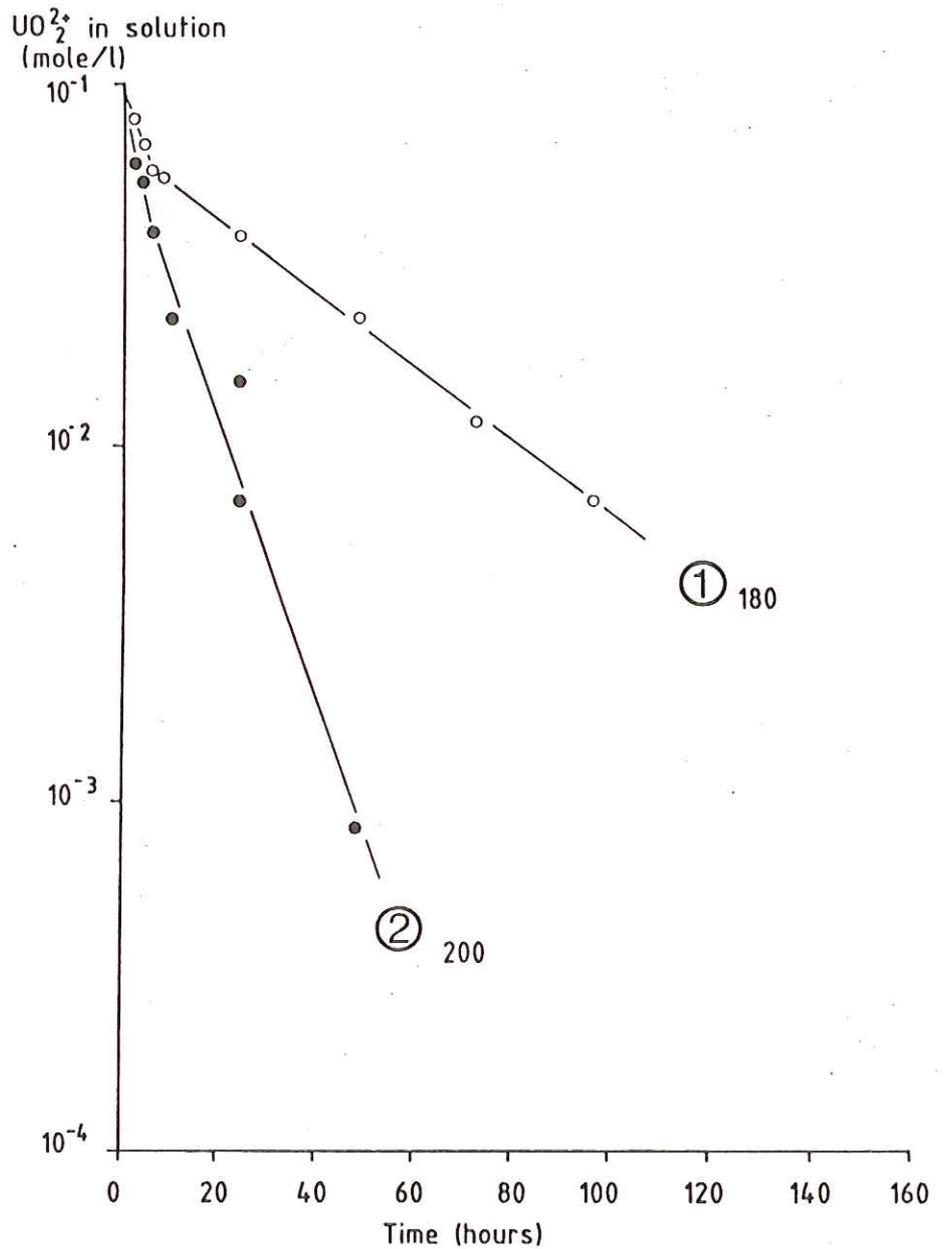


Figure 16 - Variations, en fonction de la durée du chauffage, des teneurs en cations uranyle de la solution aqueuse UO₂Cl₂ en contact avec le lignite d'Arjuzanx.

o, ● : expériences conduites à 180°C (o(1)) et 200°C (●(2)), en mettant en contact 100 mg de lignite et 10 ml de UO₂Cl₂ 0,1 M.

L'ordonnée à l'origine donne la quantité maximum U_0 de cation uranyle simplement fixé (environ $0,6 \text{ mmole.g}^{-1}$).

Les variations, en fonction du temps, des quantités d'uranyle fixées par le lignite d'Arjuzanx sont représentées dans la Fig.15b. On voit que, pour les expériences conduites à 180°C (courbe 1), la quantité d'uranyle fixé garde une valeur sensiblement constante. En revanche, à 200°C , ces quantités tendent vers une limite après avoir diminué, comme c'était le cas pour le lignite de Gardanne.

Il faut noter que les mécanismes de fixation apparaissent plus complexes dans le cas du lignite d'Arjuzanx. En effet, une partie des entités organo-uranyles, stable à 180°C , devient instable à 200°C . La diminution des quantités d'uranyle fixé est vraisemblablement à mettre en relation avec la diminution de l'intensité de la bande à 1600 cm^{-1} (C=C, C=O, COO^- , H_2O) (Fig.12b, courbe 3'), due à la décomposition d'entités "urano-carboxyliques".

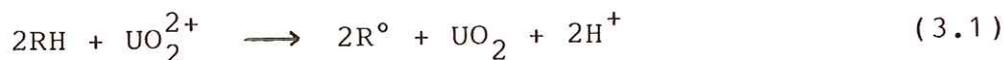
Le tracé de la courbe 2 (Fig.15b) ne permet pas de déterminer l'ordre de la réaction conduisant à la diminution des quantités d'uranyle fixé. Les constantes de vitesse ont été estimées: $6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour le premier ordre, $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour l'ordre zéro. Ces valeurs sont peu importantes vis-à-vis de celle correspondant à la diminution globale des quantités de cations uranyle dans le milieu ($2,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; Fig.16, courbe 2).

Dans tous les cas étudiés ici, les constantes de vitesse des processus de réduction des espèces uranyles libres ou fixées peuvent donc être déterminées à l'aide des constantes de vitesse relatives à la diminution des quantités de cations uranyle présents dans le milieu.

(b) Détermination des ordres partiels de réaction.

La diminution des quantités de cation uranyle dans le milieu aqueux dépend de la mise en oeuvre des différents processus aboutissant à réduction des espèces uranylées. Comme nous venons de le voir, ces phénomènes peuvent, a priori, être décrit par une cinétique du premier ordre par rapport au cation uranyle (Fig.14 et 16). Il est possible de déterminer les ordres partiels d'une réaction dont le schéma est établi.

Dans le cas du processus de réduction de l'uranium par le lignite de Gardanne, le schéma réactionnel général suivant a été établi (3.(1)) :



où R° figure un groupement fonctionnel ou un radical hydrocarboné. En supposant que cette réaction admette des ordres partiels relatifs aux cations uranyle (α) et à la matière organique (β), on peut écrire la vitesse de réaction de la façon suivante :

$$d[UO_2^{2+}] / dt = - k \cdot [UO_2^{2+}]^\alpha \cdot [RH]^\beta \quad (4.1)$$

où k est la constante de vitesse du processus.

L'analyse des courbes $\text{Log}[UO_2^{2+}] = f(t)$ de la Fig.14

(réaction entre 100 mg de lignite de Gardanne et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M) permet d'écrire, pour ce qui concerne les premiers points de la partie descendante où $[RH]$ peut être considéré comme constant :

$$\text{Log}[UO_2^{2+}] = \text{Log}[UO_2^{2+}]_0 - k_{app} \cdot t \quad (4.2)$$

ou encore :

$$[UO_2^{2+}] = [UO_2^{2+}]_0 \cdot e^{(-k_{app} \cdot t)} \quad (4.3)$$

où $[UO_2^{2+}]_0 = N$, et k_{app} est la constante de vitesse apparente.

La différenciation de (4.3) par rapport à t donne :

$$d[UO_2^{2+}] / dt = - k \cdot [UO_2^{2+}] \cdot C \quad (4.4)$$

où C est une constante telle que $k_{app} = k \cdot C$.

La comparaison des relations (4.1) et (4.4) permet d'attribuer à α la valeur unité. La relation (4.1) peut alors s'écrire :

$$d[\text{UO}_2^{2+}] / dt = - k \cdot [\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{RH}]^\beta \quad (4.5)$$

L'intégration de (4.5) fournit :

$$\text{Log}[\text{UO}_2^{2+}] = -2,303 \cdot k \cdot [\text{RH}]^\beta \cdot t + C' \quad (C' = \text{constante}) \quad (4.6)$$

En prenant $k' = 2,303 \cdot k \cdot [\text{RH}]^\beta$, on a :

$$\text{Log}[\text{UO}_2^{2+}] = - k' \cdot t + C' \quad (4.7)$$

La valeur de β peut donc être déterminée connaissant les valeurs de k' . Dans ce but, plusieurs expériences ont été réalisées à 200°C et dans des conditions telles que la matière organique soit en large excès par rapport au cation uranyle (10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M et 800, 400, 200 mg de lignite). Les résultats obtenus sont reportés dans la Fig.17 (courbes 1, 2 et 3). Les constantes de vitesse k' sont

les suivantes : $1,98 \times 10^{-4}$, $1,00 \times 10^{-4}$ et $4,89 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

La valeur de β est donnée par la pente de la droite d'équation $\text{Log}k' = \beta \cdot \text{Log}[\text{RH}]_0 + \text{Log}k$, où $[\text{RH}]_0$ est la quantité initiale de lignite. On obtient $\beta = 0,99$. En prenant $\beta = 1$, l'équation (4.5) s'écrit :

$$d[\text{UO}_2^{2+}] / dt = - k \cdot [\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{RH}] \quad (4.8)$$

d'où l'on tire :

$$[\text{UO}_2^{2+}] = [\text{UO}_2^{2+}]_0 \cdot e^{(-k \cdot [\text{RH}] \cdot t)} \quad (4.9)$$

ou encore :

$$\text{Log}[\text{UO}_2^{2+}] = \text{Log}[\text{UO}_2^{2+}]_0 - k \cdot [\text{RH}] \cdot t \quad (4.10)$$

Cette expression traduit la diminution des teneurs en cation uranyle au cours d'un processus de réduction, en fonction du temps et de la concentration en matière organique.

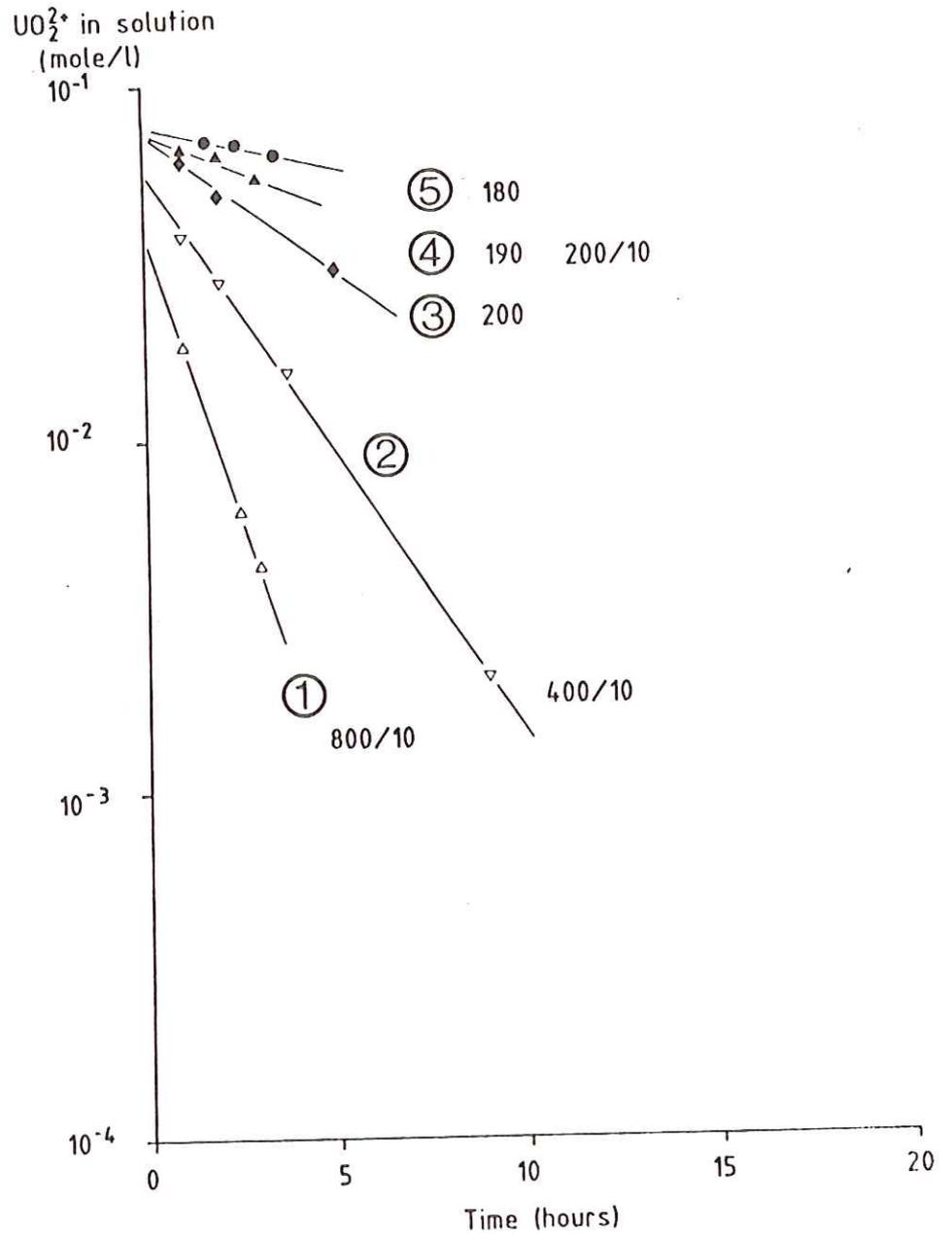


Figure 17 - Variations, en fonction de la durée du chauffage, des teneurs en cations uranyle de la solution aqueuse UO_2Cl_2 dans les systèmes suivants :

- (1) : 800 mg de lignite de Gardanne (G) - 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M ; 200°C.
- (2) : 400 mg de G - 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M ; 200°C.
- (3) : 200 mg de G - 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M ; 200°C.
- (4) : 200 mg de G - 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M ; 190°C.
- (5) : 200 mg de G - 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M ; 180°C.

(c) Calcul des énergies d'activation.

Le report dans un diagramme d'Arrhénius ($\log k = f(1/T)$) des valeurs des constantes de vitesse k et des températures T ($^{\circ}\text{K}$) permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E du processus ainsi que la valeur correspondante du facteur d'Arrhénius A , grâce à l'équation suivante :

$$k = A \cdot e^{(-E/RT)} \quad (4.11)$$

où R est la constante des gaz parfaits. En fait, l'équation (4.9) nous montre que, dans le cas présent d'une réaction à deux substrats, les valeurs de la constante de vitesse du processus ne pourront aisément être déterminées que si l'on fixe la concentration de l'un d'entre eux. Ainsi, en opérant avec un excès de lignite par rapport au cation uranyle de manière à considérer sa concentration $[\text{RH}]$ comme constante, on pourra déterminer graphiquement la constante de vitesse de disparition des espèces uranylées grâce à un diagramme : $\text{Log}[\text{UO}_2^{2+}] = f(t)$.

Si l'on se reporte à l'expression (4.10), on voit que la constante de vitesse déterminée de cette manière n'est en fait qu'une constante apparente k_{app} , telle que :

$$k_{\text{app}} = k \cdot [\text{RH}] \quad (4.12)$$

De ce fait, l'équation (4.10) doit être écrite de la manière suivante :

$$k_{\text{app}} = A \cdot [\text{RH}] \cdot e^{(-E/RT)} \quad (4.13)$$

dans laquelle il est possible de substituer la constante apparente A_{app} au produit $A \cdot [\text{RH}]$:

$$k_{\text{app}} = A_{\text{app}} e^{(-E/RT)} \quad (4.14)$$

Les constantes de vitesse du processus ont été calculées à 180° , 190° et 200°C grâce à une série d'expériences mettant en jeu un excès de matière organique (200 mg de lignite de Gardanne pour 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M) de manière à ce que $[\text{RH}]$ puisse être considérée comme une constante. Les résultats sont présentés dans la Fig.17 (courbes 3, 4 et 5). La bonne linéarité des points expérimentaux nous permet de déterminer les valeurs des constantes de vitesse apparentes k_{app} :

$$1,30 \times 10^{-5}, 2,58 \times 10^{-5} \text{ et } 4,89 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

respectivement à 180°, 190° et 200°C. Ces valeurs ont été reportées dans un diagramme d'Arrhénius (Fig.18^a, courbe 1). Les points expérimentaux s'alignent sur une droite. La pente de cette droite donne la valeur de l'énergie d'activation : $E = 28 \pm 2$ kcal/mole. La valeur de la constante d'Arrhénius apparente est égale à l'ordonnée à l'origine : $A_{app} = 5,31 \times 10^8$ s.

Cette énergie d'activation E déterminée dans le cas où le lignite de Gardanne est en excès par rapport au cation uranyle, peut également l'être dans le cas contraire, en se fondant uniquement sur les premiers points expérimentaux des courbes de la Fig.14. On détermine ainsi pour E une valeur égale à 27 ± 3 kcal/mole (Fig.18^a, courbe 2). Cette valeur est en bon accord avec la précédente. La constante d'Arrhénius apparente est ici égale à : $A_{app} = 1,83 \times 10^7$ s.

La même procédure a été utilisée pour déterminer l'énergie d'activation du processus de réduction du cation uranyle en uraninite par le lignite d'Arjuzanx. D'après les données de la Fig.16, la valeur de l'énergie d'activation est égale à 28 ± 3 kcal/mole (Fig.18^a, courbe 3), identique à celle trouvée pour le lignite de Gardanne. Notons également que les constantes de vitesse du processus de réduction, déterminées dans des conditions comparables, sont du même ordre de grandeur pour les deux types de lignite. Les constantes de vitesse relatives au lignite d'Arjuzanx sont toutefois légèrement supérieures à celles relatives au lignite de Gardanne (Fig.18a, courbes 2 et 3).

Cette valeur de l'énergie d'activation (28 ± 4 kcal/mole) du processus de réduction du cation uranyle en uraninite par des matières organiques ligneuses sont comparables à celles de la réduction de UO_2F_2 ou de UO_3 par H_2 : 27 ± 2 kcal/mole (EKSTROM et al., 1974 ; HEYNEN et al., 1977 ; NOZAKI et SODESAWA, 1979).

Les paramètres cinétiques de la réduction de l'uranium ainsi calculés, en particulier pour le lignite de Gardanne, nous permettent d'établir l'équation suivante à partir des

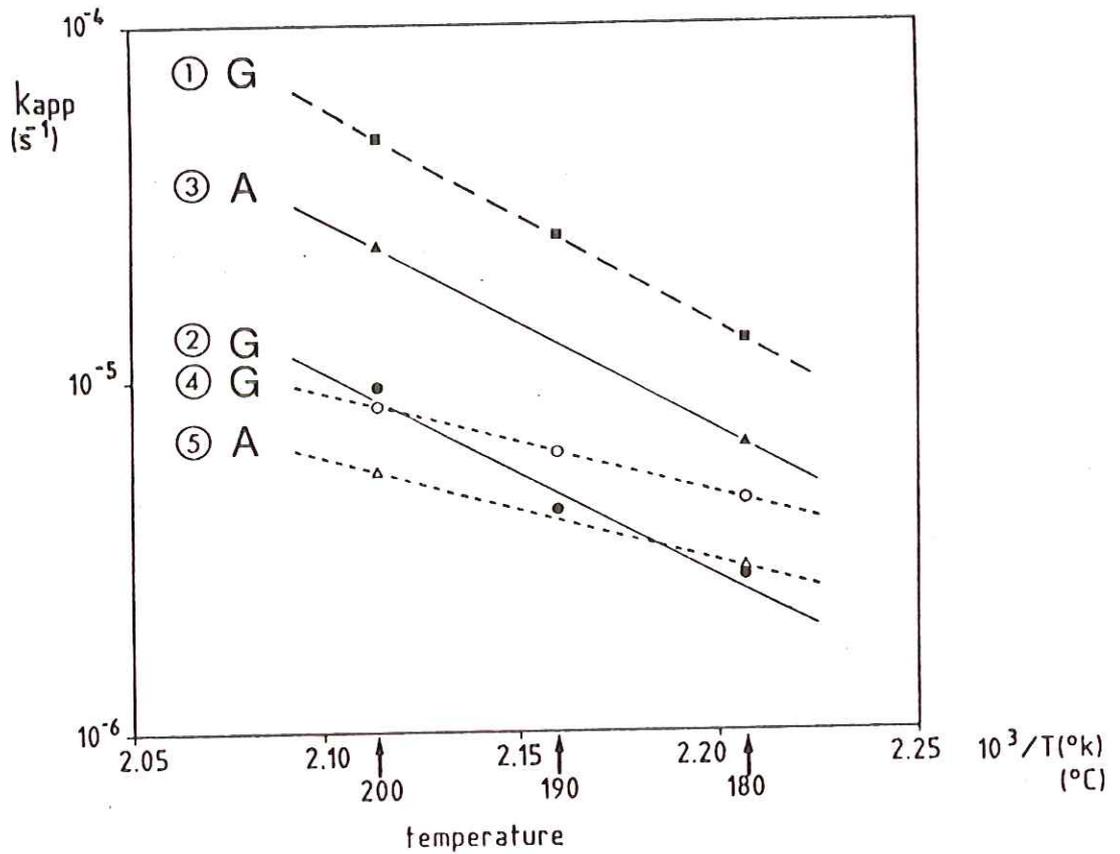


Figure 18a - Variations, en fonction de la température, des constantes de vitesse apparentes k_{app} du processus de réduction (courbes 1, 2 et 3) et du processus de déshydrogénation (courbes 4 et 5) dans le système lignite- UO_2Cl_2 0,1 M.

■(1)G : réduction du cation uranyle par le lignite de Gardanne (G) ; 200 mg de G - 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M (cf. Fig. 17 ; courbes 3, 4 et 5).

●(2)G : réduction du cation uranyle par G ; 100 mg de G - 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M (cf. Fig. 14 ; courbes 1, 2 et 3).

▲(3)A : réduction du cation uranyle par A ; 100 mg de A - 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M (cf. Fig. 16 ; courbes 1 et 2).

○(4)G : déshydrogénation de G du même système que (2)G (cf. Fig. 19;a).

△(5)A : déshydrogénation de A du même système que (3)A (cf. Fig. 19;b).

relations (4.10), (4.12) et (4.14) :

$$\text{Log } [\text{UO}_2^{2+}] = \text{Log } [\text{UO}_2^{2+}]_0 - A_{\text{app}} \cdot e^{(-E/RT)} \cdot t \quad (4.15)$$

Connaissant les valeurs du facteur d'Arrhénius apparent ($A_{\text{app}} = A \cdot [\text{RH}]$) et de l'énergie d'activation (E), on peut calculer la teneur résiduelle en cation uranyle d'un milieu aqueux après t secondes de contact avec une quantité connue de matière organique ([RH]) à une température T(°K).

Par exemple, soit un milieu aqueux auquel correspond une constante d'Arrhénius apparente A_{app} égale à celle déterminée dans nos expériences avec 200 mg de lignite et 1 mmole d'uranyle. Dans un tel milieu, si l'on se fixe une teneur initiale en cation uranyle $[\text{UO}_2^{2+}]_0$ égale à 10 ppb, la quantité de lignite devra être égale à 9,3 µg. En supposant par ailleurs que la valeur de l'énergie d'activation (28 kcal/mole) soit encore la même à 20°C, nous pouvons écrire :

$$\text{Log } [\text{UO}_2^{2+}] \text{ (mole.l}^{-1}\text{)} = \text{Log } (4,2 \times 10^{-8}) - 5,31 \times 10^8 \times e^{(-28,2/1,99 \times 10^{-3} \times 293,15)} \times t$$

Ainsi pour $t = 3600 \times 24 \times 365 \times 100000$ secondes = 0,1 million d'années, on obtient une teneur résiduelle en uranyle dans le milieu ($[\text{UO}_2^{2+}]$) égale à $0,8 \times 10^{-8}$ mole.l⁻¹ (≈ 2 ppb). Toutes choses égales par ailleurs, 9,3 µg de lignite suffisent à la réduction de $3,4 \times 10^{-8}$ mole.l⁻¹ d'uranyle. Nous reviendrons plus loin sur l'importance de ce processus dans le cycle géochimique de l'uranium.

(2) Cinétique de la Déshydrogénation des Lignite.

Pour chacun des deux types de lignite, la réduction du cation uranyle en uraninite s'accompagne d'une déshydrogénation de la matière organique. Toutefois, dans le cas de Gardanne, contrairement à celui d'Arjuzanx, l'hydrogène perdu par le lignite est en excès par rapport à la quantité d'uranium réduit, aux basses températures (Fig.6 et 13). La comparaison des cinétiques des deux différents processus, réduction et déshydrogénation, dans chaque cas, doit permettre d'expliquer cette différence. La cinétique de la réduction étant établie, nous allons maintenant nous intéresser à la cinétique de déshydrogénation des lignites.

Afin de déterminer les paramètres cinétiques de la déshydrogénation, nous utilisons la diminution du rapport atomique H/C des lignites (Fig.10). Tout comme lors de la détermination des constantes de vitesse de la réduction, nous utiliserons ici uniquement les points expérimentaux relatifs aux expériences pour lesquelles la quantité de matière organique peut être considérée comme constante. Dans le cas présent, il s'agit d'expériences d'une durée inférieure à 10 heures. Ces données sont reportées, en coordonnées semi-logarithmiques, dans la Fig.19a et b. Les points s'alignant sur des droites, nous sommes en présence d'une cinétique du premier ordre. Nous pouvons donc déterminer les constantes de vitesse relatives à ce phénomène. Les valeurs des constantes de vitesse ainsi déterminées sont reportées dans la Fig.18b (courbes 4 et 5) sous forme d'un diagramme d'Arrhénius. Les vitesses de déshydrogénation du lignite le moins évolué sont légèrement inférieures à celles du lignite de Gardanne. Dans la Fig.18a, les points correspondant aux différentes constantes de vitesse de déshydrogénation du lignite de Gardanne s'alignent sur une droite (courbe 4). L'énergie d'activation est égale à la pente de cette droite, soit 13 ± 2 kcal/mole entre 180° et 200°C . De la même façon, pour le lignite d'Arjuzanx, l'énergie d'activation est égale à 14 ± 2 kcal/mole (courbe 5). Ces valeurs d'énergie d'activation de la déshydrogénation pour les deux lignites (14 ± 3 kcal/mole) sont inférieures à celles de la réduction du cation uranyle déterminées précédemment (28

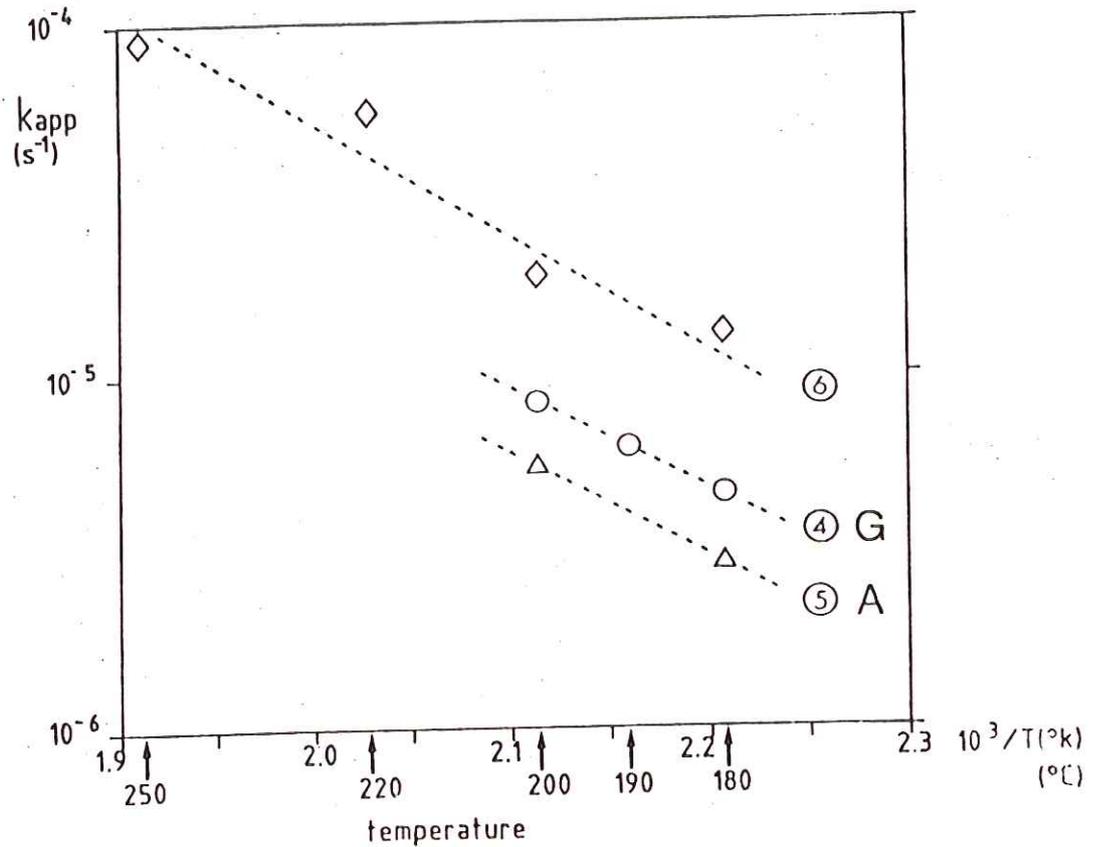


Figure 18b - Variations, en fonction de la température, des constantes de vitesse apparentes k_{app} du processus de déshydrogénation des lignites.

o(4)G : déshydrogénation de lignite de Gardanne (courbe (4)G, Fig. 18a).

Δ (5)A : déshydrogénation de lignite d'Arjuzanx (courbe (5)A, Fig. 18a).

\diamond (6) : déshydrogénation de lignite en présence de l'air ; données d'après les résultats de JOSEPH, 1982 (cf. Fig. 19;c).

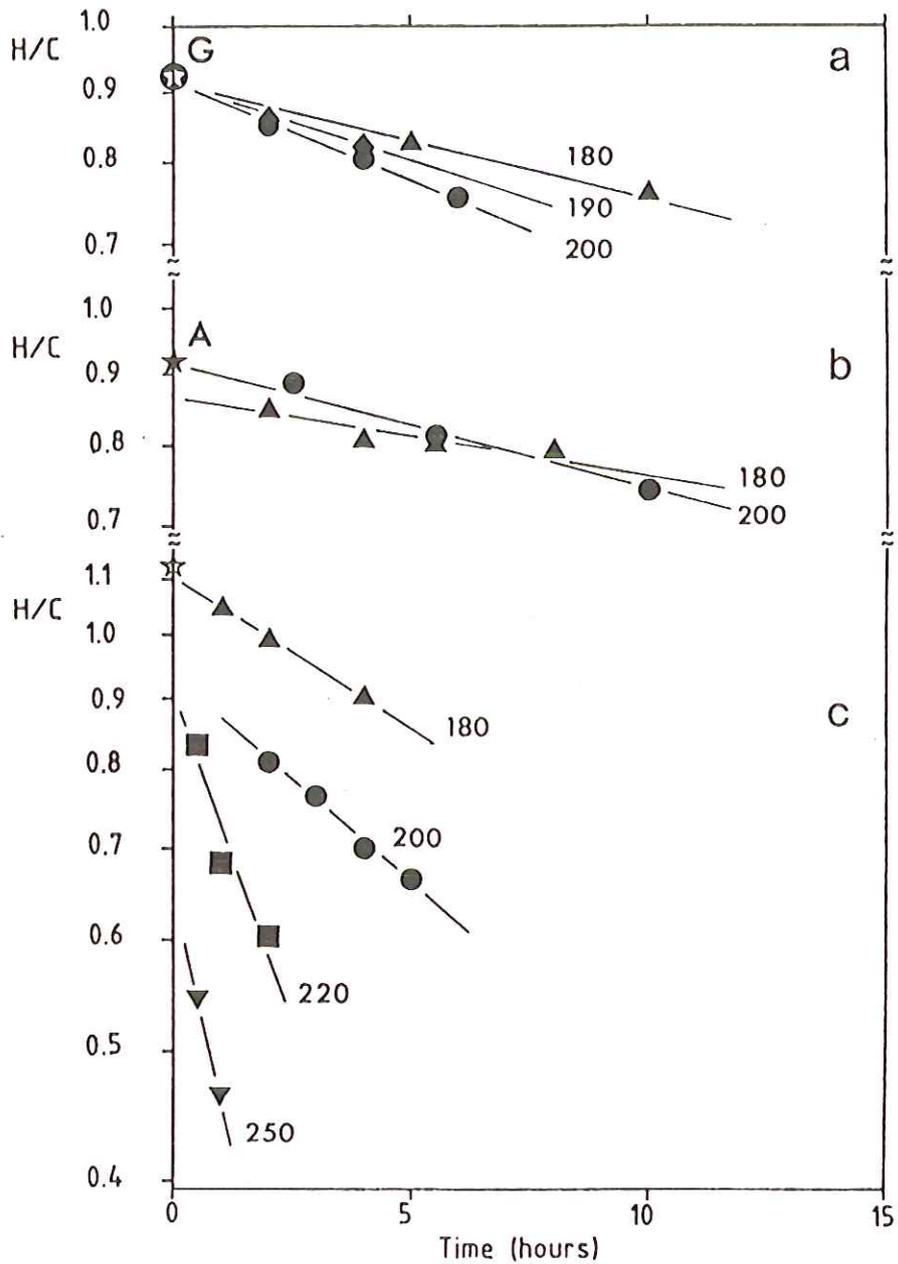


Figure 19 - Variations du rapport atomique H/C des lignites en fonction de la durée du chauffage (échelle semi-logarithmique).

- a : lignite de Gardanne (G) : 180° (▲), 190° (◆) et 200°C (●), (100 mg de lignite - 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M ; mêmes séries d'expériences que celles de la Fig. 14).
- b : lignite d'Arjuzanx (A) : 180° (▲) et 200° (●), (100 mg de lignite - 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M ; mêmes séries d'expériences que celles de la Fig. 16).
- c : lignite (☆) chauffé à l'air à 180° (▲), 200° (●), 220° (■) et 250°C (▼), d'après les données de JOSEPH (1982).

± 4 kcal/mole).

La littérature fournit quelques données concernant les cinétiques de déshydrogénation des matières organiques dans des systèmes comparables.

JOSEPH (1982) a étudié la cinétique d'oxydation des matières organiques naturelles à l'air. Les données de cet auteur correspondant à l'étape de déshydrogénation sont reportées dans la Fig.19c. Les constantes de vitesse de ce processus du premier ordre sont reportées dans la Fig.18b (courbe 6). L'énergie d'activation est égale à 12 ± 4 kcal/mole pour un domaine de température compris entre 180° et 250°C . Ainsi, les vitesses de déshydrogénation d'un lignite en présence d'air sont légèrement supérieures à celles en présence d'uranium (courbes 4, 5 et 6). Les valeurs d'énergies d'activation correspondantes sont très voisines.

NOZAKI et INAMI (1974) ont étudié la déshydrogénation du propanol-2 et du butanol-1 en présence de UO_2 employé comme catalyseur. Les valeurs de l'énergie d'activation mesurées sont respectivement 14 et 17 kcal/mole. Pour ces auteurs, le facteur déterminant la vitesse de déshydrogénation est l'élimination de l'hydrogène en position α de groupements hydroxylés ($\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}_\alpha\text{OH}$). Notons que ce mécanisme s'accorde parfaitement avec celui que nous avons proposé précédemment (3.(1)).

Toutes ces valeurs d'énergie d'activation sont relativement basses, environ 14 kcal/mole, et sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux. On peut alors considérer que le processus déterminant la déshydrogénation des matières organiques est l'élimination de l'hydrogène à partir des entités hydrocarbonées. La valeur plus importante de l'énergie d'activation de la réduction du cation uranyle (28 ± 4 kcal/mole) indique que cette réaction est contrôlée par un mécanisme différent.

Pour ce qui concerne le lignite de Gardanne, la vitesse de déshydrogénation est supérieure à celle de la réduction pour les

températures inférieures à 200°C (courbes 2 et 4, Fig.18a). Ceci explique la libération d'hydrogène en excès au cours de la première étape des expériences conduites aux plus basses températures (Fig.6).

En revanche, la vitesse de déshydrogénation du lignite le moins évolué (Arjuzanx) est constamment inférieure à celle de la réduction de l'uranium dans le domaine de température étudié (courbes 3 et 5, Fig.18a). Ainsi, s'explique, dans le cas de ce lignite, le déficit en hydrogène observé par rapport à la réduction de cation uranyle (Fig.13).

(3) Etude des Processus de Réduction de l'Uranium par des Composés Organiques Simples.

Nous avons étudié plus haut les mécanismes et les aspects cinétiques de la réduction de l'uranium par les lignites dans des conditions diagénétiques ou hydrothermales. La déshydrogénation des lignites a été observée au cours de ce processus, et elle a été attribuée principalement aux oxydations de fonctions hydroxylées des deux lignites. Dans le cas du lignite le plus évolué, elle a également été attribuée à la déshydrogénation des entités hydrocarbonées aliphatiques.

Nous nous proposons maintenant de suivre quelques séries d'expériences sur la réduction de l'uranium par des corps organiques simples (alcools secondaire et primaire, hydrocarbure aliphatique) afin de vérifier les mécanismes et les aspects cinétiques de ce processus.

(a) Réduction de l'uranium par des alcools.

(i) Réduction de UO_3 par l'octadécanol-1 en milieu non-aqueux.

Une première série d'expériences a été réalisée pour étudier l'interaction entre un alcool primaire aliphatique (octadécanol-1 : $CH_{18}H_{37}OH$; point de fusion $60^\circ C$) et UO_3 . 1 mmole d'octadécanol-1 (270 ± 2 mg) et 1 mmole de UO_3 (286 ± 2 mg) ont été chauffées dans un tube de silice scellé sous vide à des températures de 160° , 180° et $200^\circ C$ pour des durées variant de 1 à 150 heures. On a observé la présence de UO_3 , $UO_3 \cdot H_2O$, U_3O_8 et UO_2 au cours des essais.

L'avancement de la réduction a été suivi par les quantités d'oxygène perdu par UO_3 (ΔO ; mmole). Celles-ci ont été déterminées à partir des quantités relatives de produits uranifères déterminées par diffractométrie des rayons X. La quantité d'eau formée (ΔH_2O ; mmole) a été également mesurée par gravimétrie.

L'évolution de la quantité d'oxygène perdu par UO_3 (ΔO)

en fonction de la durée des essais est présentée dans la Fig.20. Trois étapes peuvent y être observées. Chacune de ces trois étapes peut correspondre à un processus dont la cinétique est du premier ordre. De plus, chacune de ces trois étapes correspond à un stade particulier dans l'avancement du processus de réduction. A la première étape (Fig.20;I) correspond la réduction de UO_3 en $UO_{2,95}$, à la seconde étape (Fig.20;II) la réduction de $UO_{2,95}$ en U_3O_8 , et à la troisième étape (Fig.20;III) la réduction de U_3O_8 en UO_2 . Les constantes de vitesse relatives à chacune de ces étapes et pour chaque température sont données par les pentes des différents segments de droite dans cette Fig.20. Elles sont reportées dans un diagramme d'Arrhénius (Fig.22). Les points relatifs à chacune de ces étapes s'alignent sur des droites. On remarque que les valeurs des constantes de vitesse relatives à la réduction par cet alcool et celles relatives à la réduction par des lignites sont du même ordre de grandeur (Fig.22).

Les énergies d'activation relatives à la première et la seconde étapes sont données par les pentes des droites 1 et 2 (Fig.22). A la réduction de UO_3 en $UO_{2,95}$ correspond une énergie d'activation égale à 20 ± 2 kcal/mole (étape I); à la réduction de $UO_{2,95}$ en U_3O_8 correspond une énergie d'activation égale à 26 ± 2 kcal/mole (étape II). La troisième étape est un processus beaucoup plus lent : $k_{app} = 1,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ à 200°C (point 3 dans la Fig.22).

Le manque de précision des valeurs expérimentales correspondant à cette étape, surtout pour les basses températures, nous empêche de déterminer la valeur de l'énergie d'activation du processus de réduction de U_3O_8 en UO_2 .

Les spectres IR de l'ensemble des produits de cette série d'expériences montrent une diminution progressive de l'intensité des bandes à 3340 cm^{-1} (liaison OH) et 1060 cm^{-1} (liaison C-O) et une augmentation simultanée de la bande à 1700 cm^{-1} (liaison C=O). Ces observations nous permettent de proposer le schéma réactionnel suivant, pour le terme ultime de la réduction:

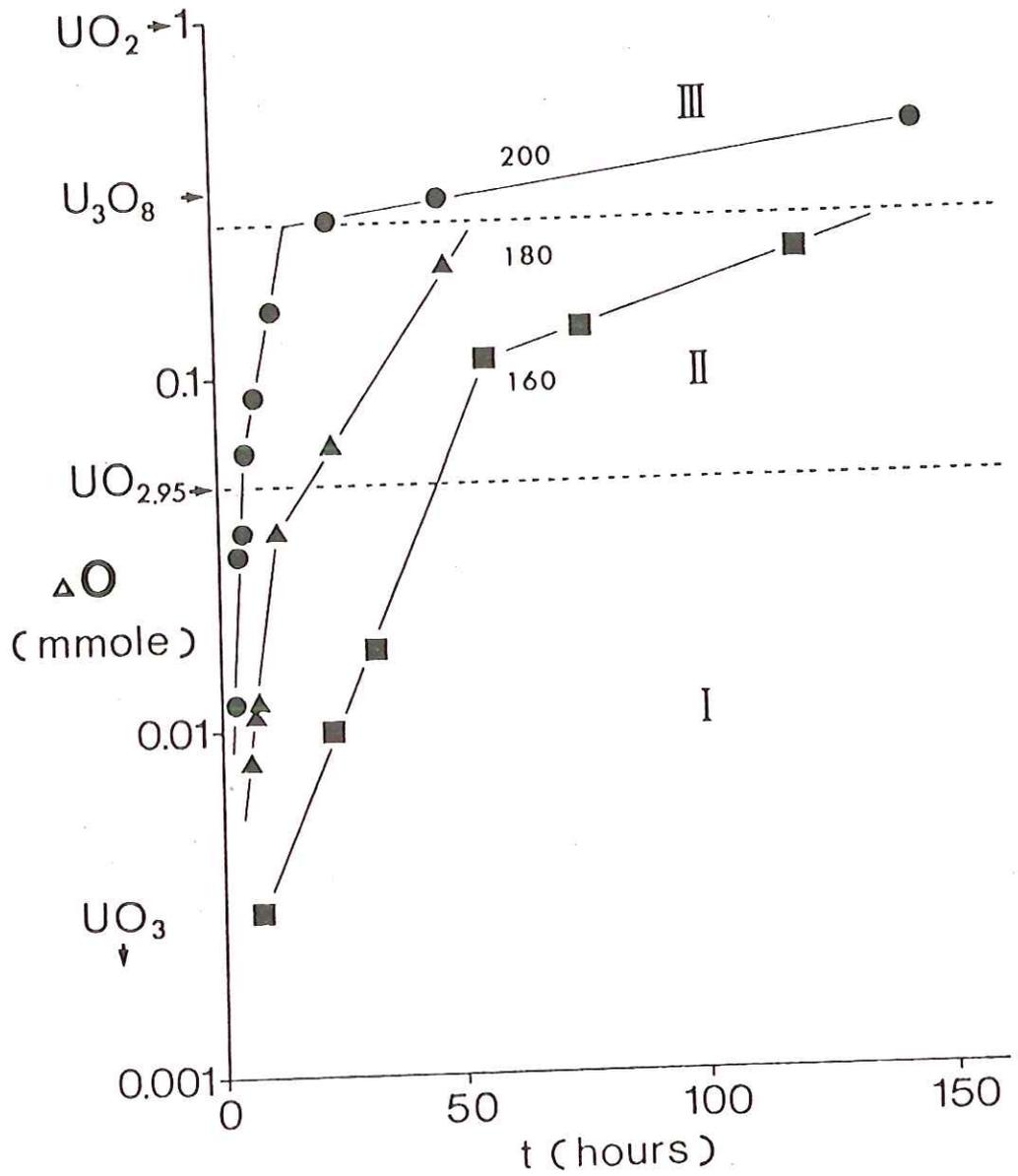
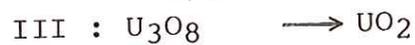
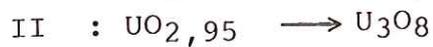


Figure 20 - Variations des quantités d'oxygène perdu par UO_3 (ΔO ; m mole) en fonction de la durée du chauffage, dans le système octadécanol-1 (1 m mole) - UO_3 (1m mole) chauffé à 160° (■), 180° (▲) et $200^\circ C$ (●).

I, II, III : trois étapes dans le processus de réduction de UO_3 ;



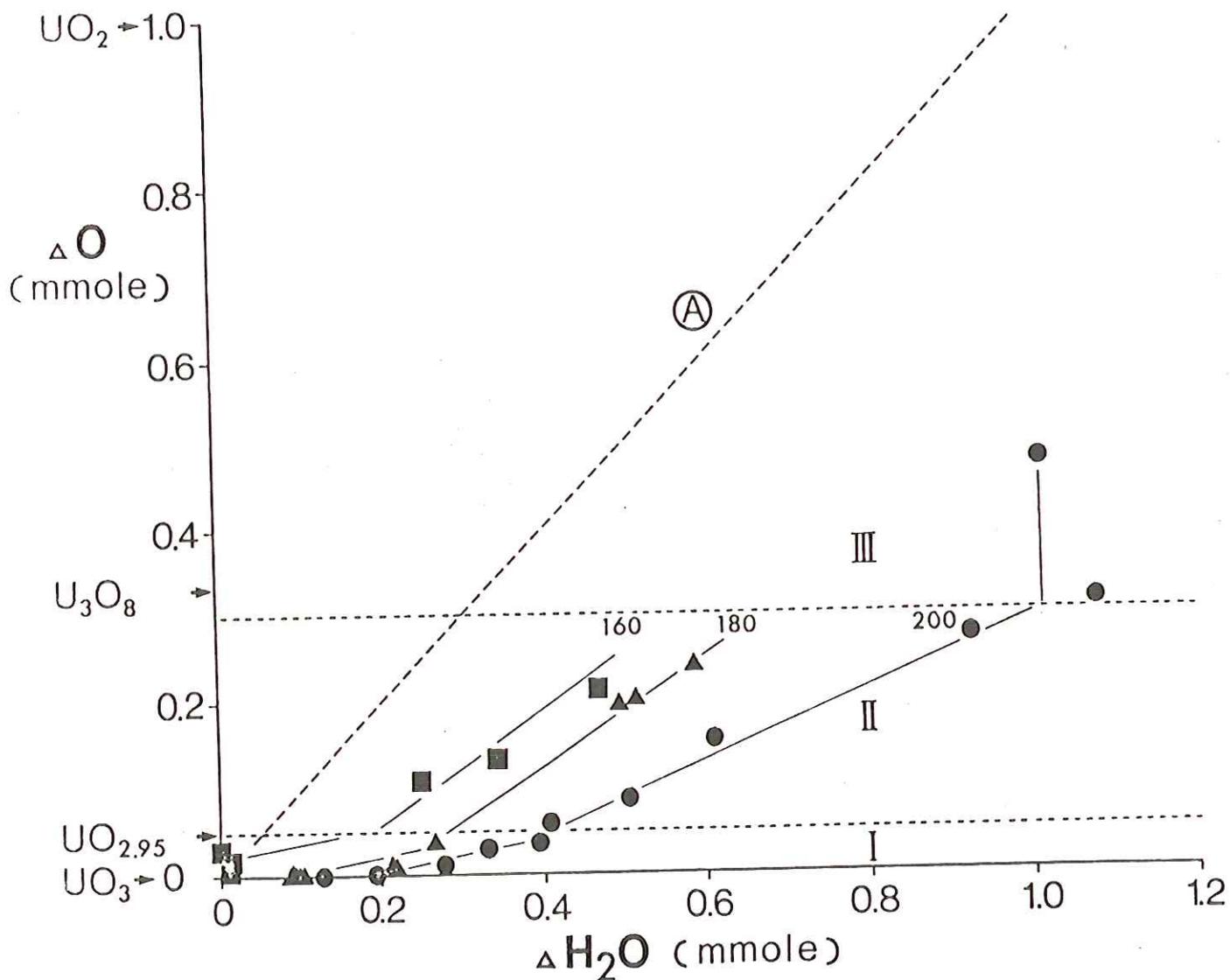
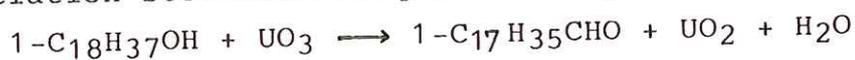


Figure 21 - Corrélation entre les quantités d'oxygène perdu par UO_3 (ΔO ; m mole) et les quantités d'eau formée (ΔH_2O ; m mole), dans le système octadécanol-1 (1 m mole) - UO_3 (1 m mole) chauffé à 160° (\blacksquare), 180° (\blacktriangle) et $200^\circ C$ (\bullet) (cf. Fig. 20).

I, II, III : trois étapes dans le processus de réduction de UO_3 (cf. Fig. 20).

---- A : relation stoechiométrique $\Delta O = \Delta H_2O$ d'après la réaction :



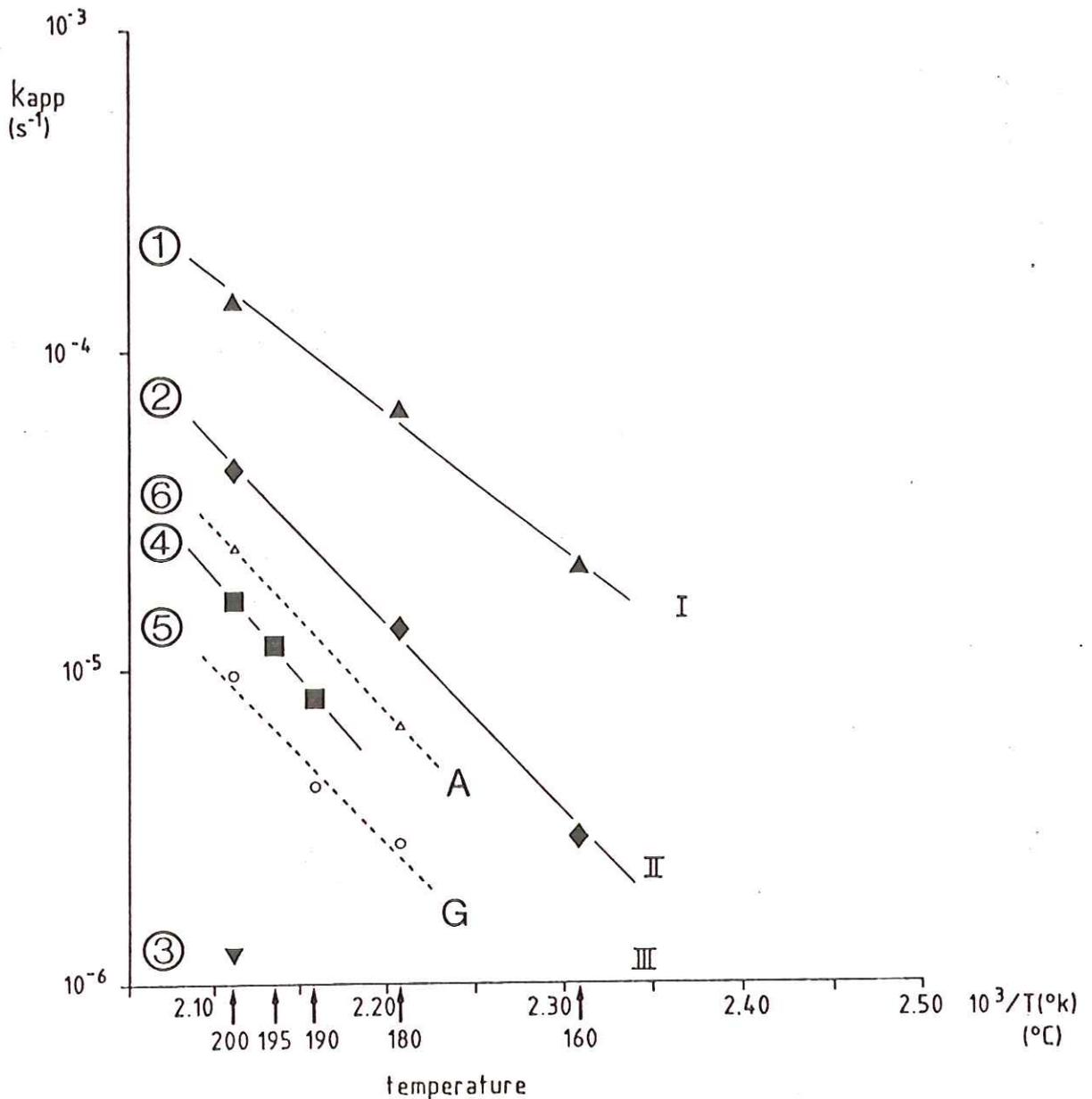
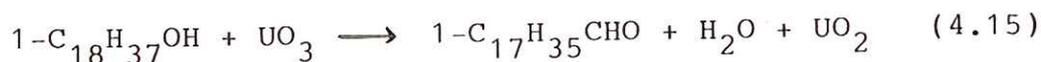


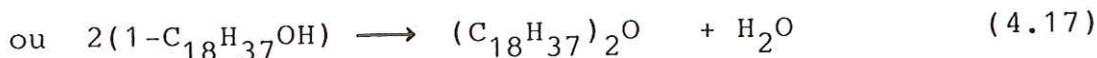
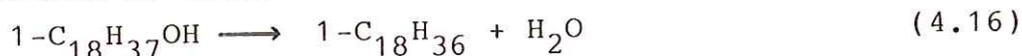
Figure 22 - Variations des constantes de vitesse k_{app} du processus de réduction de l'uranium en fonction de la température des essais.

- ▲ (1) : réduction de UO_3 en $UO_{2,95}$ par l'octadécanol-1 (cf. Fig. 20 ; I).
- ◆ (2) : réduction de $UO_{2,95}$ en U_3O_8 par l'octadécanol-1 (cf. Fig. 20 ; II).
- ▼ (3) : réduction de U_3O_8 en UO_2 par l'octadécanol-1 (cf. Fig. 20 ; III).
- (4) : réduction de UO_2^{2+} en UO_2 par le propanol-2 (cf. Fig. 23).
- (5)G : réduction de UO_2^{2+} en UO_2 par le lignite de Gardanne (G) (cf. Fig. 14 et Fig. 18a ; (2) G).
- △ (6)A : réduction de UO_2^{2+} en UO_2 par le lignite d'Arjuzanx (A) (cf. Fig. 16 et Fig. 18a ; (3) A).



L'aldéhyde formé peut réagir secondairement pour se transformer en produits plus stables.

Au cours de la première et de la deuxième étape, la quantité d'eau formée à l'issue des essais est supérieure à celle estimée d'après la réaction (4.15) (Fig.21; I et II). On doit donc faire intervenir, outre la réduction (4.15), un processus de déshydratation de l'alcool:



NOZAKI et INAMI (1974) ont étudié la transformation à 260°C du butanol-1 (1-C₄H₉OH) en utilisant des oxydes d'uranium comme "catalyseurs". Les produits de la réaction sont les suivants : (C₄H₉)₂O, C₄H₈, C₃H₇CHO et CO₂, les oxydes d'uranium subissant une réduction. La formation de (C₄H₉)₂O correspond à une déshydratation de l'alcool, la formation de C₃H₇CHO correspond à une déshydrogénation. L'importance relative de ces deux phénomènes est fonction du degré de réduction de l'uranium. Pour un faible degré de réduction de l'uranium (UO₃ → U₃O₈), la déshydratation prédomine sur la déshydrogénation ; l'inverse est observée pour un degré de réduction élevé de l'uranium (U₃O₈ → UO₂). Ces observations confirment les résultats obtenus avec l'octadécanol-1 (Fig.21).

SEMEVIN et VLASOV (1969), VLASOV et SEMEVIN (1967), LE PAGE et al.(1974), HEYNEN et al.(1977) et NOZAKI et al.(1979) ont déterminé les valeurs de l'énergie d'activation du processus de réduction de UO₃ ou de U₃O₈ par H₂ ou CH₄. Les valeurs obtenues varient de 10 à 33 kcal/mole suivant l'accroissement du degré de réduction. Or, l'énergie d'activation de la diffusion d'oxygène dans des oxydes d'uranium non-stoechiométriques a également été déterminée: 22 à 32 kcal/mole (BELLE, 1961). Les valeurs de l'énergie d'activation du processus de réduction de l'uranium par l'octadécanol-1 dans nos expériences (20 ± 2

et 26 ± 2 kcal/mole) se trouvent à l'intérieur du domaine déterminé par ces deux séries de valeurs. On peut donc considérer que le processus limitant la vitesse de la réduction des oxydes d'uranium est la diffusion d'oxygène dans ces phases.

(ii) Réduction de UO_2^{2+} par des alcools en milieu aqueux.

Les résultats discutés plus haut concernaient la réduction de UO_3 par un alcool dans un milieu non-aqueux. Cependant, le processus de réduction de l'uranium, étudié avec les lignites, conduit à la précipitation de l'uraninite (UO_2) à partir de solutions aqueuses de cation uranyle. Afin de nous rapprocher de ces conditions, nous avons procédé à une seconde série d'expériences en mettant en contact une solution de UO_2Cl_2 et un alcool, en système fermé. Dans ce but, nous avons utilisé le propanol-2, qui est soluble dans l'eau.

Nous avons fait réagir 1 ml de propanol-2 et 10 ml de solution de UO_2Cl_2 0,01 M à $190^\circ C$, $195^\circ C$ et $200^\circ C$ pendant une durées variant de 15 à 50 heures. L'évolution des teneurs en uranyle de la solution aqueuse en fonction du temps est présentée dans la Fig.23. La précipitation d'uranium, sous forme de UO_2 , a été observée dans tous les essais, alors que pour le premier essais (15 heures), on a également observé la précipitation de U_3O_8 . Afin de nous limiter au domaine de précipitation exclusive de l'uraninite, nous allons maintenant nous intéresser uniquement aux expériences dans lesquelles le rapport final O/U des phases uranifères était inférieur à 2,5 (teneur en uranyle de la solution $< 5 \times 10^{-3}$ mole.l⁻¹).

Les courbes 1, 2, et 3 de la Fig.23 montrent que la réaction est du premier ordre. Les constantes de vitesse sont respectivement égales à $8,0 \times 10^{-6}$ s⁻¹ à $190^\circ C$, $1,2 \times 10^{-5}$ à $195^\circ C$ et $1,6 \times 10^{-5}$ à $200^\circ C$. Ces valeurs, reportées dans la Fig.22 (courbes 4), nous permettent de déterminer l'énergie d'activation de la réaction : 31 ± 4 kcal/mole. Malgré un accroissement de vitesse imputable au milieu utilisé, l'ordre de grandeur de la vitesse de ce

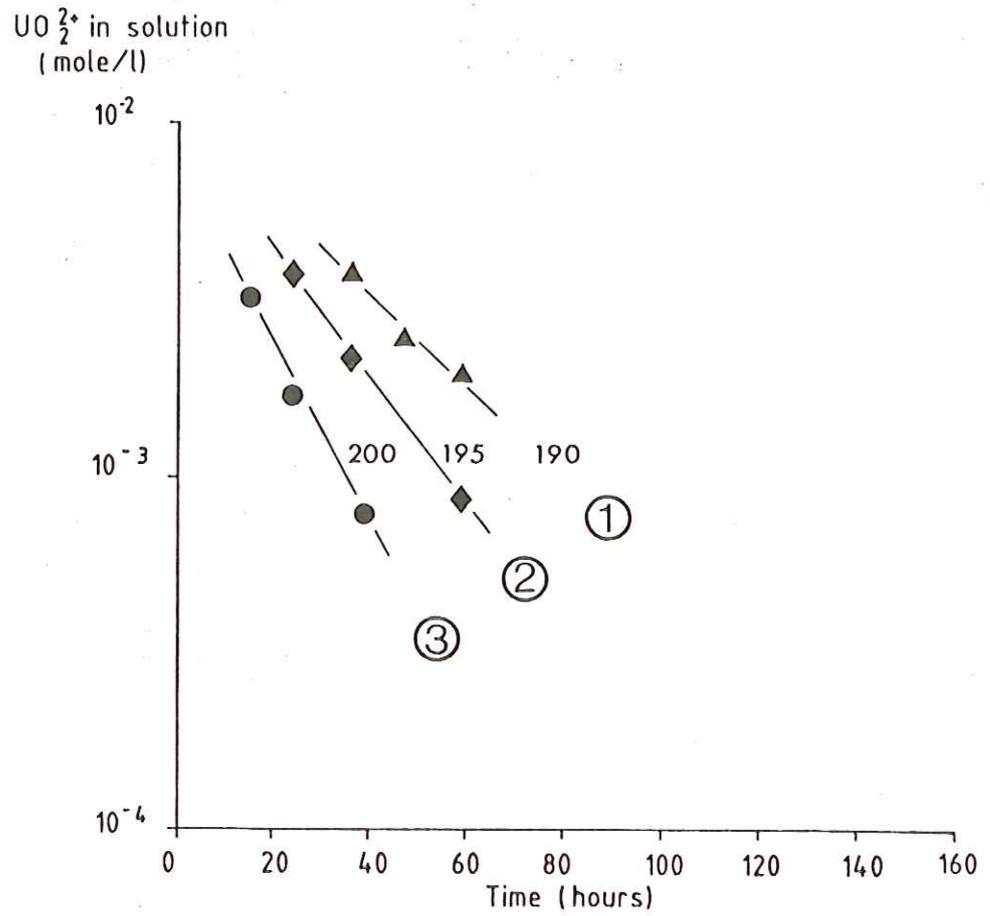


Figure 23 - Variations, en fonction de la durée des essais, des teneurs en cations uranyle de la solution aqueuse UO_2Cl_2 dans le système propanol-2 (5ml)- UO_2Cl_2 0,01 M (10 ml) chauffé à 190° (1), 195° (2) et 200°C (3).

processus déterminé dans l'eau (courbe 4, Fig.22) reste inférieur à ceux déterminés pour les deux premières étapes de la réduction de UO_3 aboutissant à U_3O_8 déterminées dans un milieu non-aqueux (courbes 1 et 2, Fig.22). Ces valeurs des constantes de vitesse de réduction du cation uranyle par un alcool simple dans l'eau (courbe 4, Fig.22) sont du même ordre de grandeur que celles relatives à la réduction du cation uranyle en uraninite par les lignites (courbes 5 et 6, Fig.22). Les énergies d'activation de ce processus sont également comparables: 31 ± 4 kcal/mole pour le propanol-2 et 28 ± 4 kcal/mole pour les lignites.

NARREN et FINLAYSON (1963) ont étudié la cinétique de réduction du cation uranyle par des formaldéhydes sulfoxyates en milieu aqueux: l'énergie d'activation du processus est égale à 33,2 kcal/mole pour un rapport O/U du système inférieur à 2,5. Pour ces auteurs, le processus limitant la vitesse de la réduction est, ici encore, la diffusion d'oxygène dans les oxydes d'uranium non-stoechiométriques; en effet les énergies d'activation de cette diffusion d'oxygène sont de 22 à 32 kcal/mole (BELLE, 1961).

Toutes ces données obtenues, tant avec des composés organiques simples qu'avec des matériaux naturels, tels que les lignites étudiés ici, nous conduisent à imaginer un processus unique contrôlant la réduction de l'uranium : la diffusion de l'oxygène dans les oxydes d'uranium.

Les énergies d'activation de la réduction des espèces de l'uranium IV en uraninite ainsi déterminées (31 ± 4 kcal/mole pour le propanol-2 et 28 ± 4 kcal/mole pour les lignites) sont supérieures à celles de la déshydrogénation (14 ± 3 kcal/mole pour les lignites : Fig.18, courbes 4 et 5). NOZAKI et INAMI (1974) ont déterminé une énergie d'activation relative à la déshydrogénation du propanol-2 à l'aide de UO_2 considéré comme "catalyseur". Elle est également de 14 kcal/mole. Pour ces auteurs, le processus limitant la vitesse de la déshydrogénation est l'élimination d'hydrogène à partir des entités hydrocarbonées. Ce processus limitant semble être également valable pour la déshydrogénation des lignites en

présence d'uranium.

(b) Réduction de l'uranium par des hydrocarbures aliphatiques.

Afin de tester la possibilité de réduction de l'uranium par des hydrocarbures aliphatiques, des mélanges n-octacosane - UO_3 ont été chauffés en tubes de silice, scellés sous vide, pendant 170 heures. En ce qui concerne l'uranium, les produits de la réaction sont : U_3O_8 et UO_2 à $200^\circ C$, et UO_2 seul à 300° et $400^\circ C$. Les mécanismes réactionnels des craquages catalytiques du n-octacosane ($n-C_{28}H_{58}$) comportent un transfert d'hydrogène (HENDERSON et al., 1968). Cet hydrogène peut être utilisé par la suite lors de la réduction de l'uranium.

Une autre série d'expériences où l'on a fait réagir 1 ou 2 mmole (395 ou 790 mg) de n-octacosane et 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M a été conduite à $200^\circ C$ pendant des durées variant de 24 à 500 heures. La précipitation de U_3O_8 est observée dans tous les essais : UO_2 n'apparaissant qu'après 160 heures. La diminution des quantités de cation uranyle dans la solution peut être utilisée pour calculer les constantes de vitesse :

$$UO_2^{2+} \rightarrow U_3O_8 ; 7 \times 10^{-7} s^{-1}, UO_2^{2+} \rightarrow UO_2 ; 3 \times 10^{-7} s^{-1}.$$

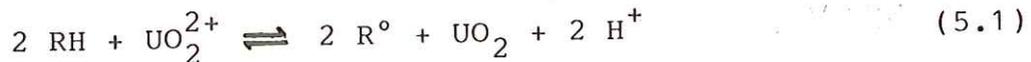
Ces constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur que celle relative à la réduction du cation uranyle par l'octadécanol-1 dans les mêmes conditions ($1,5 \times 10^{-7} s^{-1}$).

Les hydrocarbures aliphatiques, tout comme les alcools, peuvent participer à la réduction de l'uranium (VI \rightarrow IV) dans des conditions comparables. Cette conclusion est à rapprocher des résultats obtenus avec le lignite de Gardanne où la réduction était assistée conjointement par des groupes hydroxylés et des entités hydrocarbonées.

APPROCHE THERMODYNAMIQUE

(1) Système Lignite - UO_2Cl_2 0,1 M.

On peut envisager qu'après les durées suffisamment longues à des températures assez élevées, le système matière organique-uranium atteint un état d'équilibre. D'après le schéma réactionnel précédemment proposé (réaction (3.1)), cet équilibre pourrait être formulé de la façon suivante :

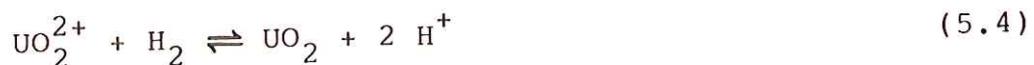


avec la constante d'équilibre :

$$K_{(5.1)} = [\text{H}^+]^2 / [\text{UO}_2^{2+}] \quad (5.2)$$

que l'on peut calculer.

Cet équilibre peut être décomposé de la façon suivante :



La réaction (5.3) correspond à la déshydrogénation de la matière organique, la réaction (5.4) à la réduction du cation uranyle en uraninite par l'hydrogène.

Une expérience simple permet de vérifier que le système est effectivement à l'équilibre : - les phases solides (lignite de Gardanne - UO_2) récupérées à l'issue d'une expérience conduite à 180°C pendant 262 heures (Fig.15) sont à nouveau remises en contact, avec 10 ml de UO_2Cl_2 0,1 M, dans les mêmes conditions (180°C, 262 heures). Les deux valeurs de la constante d'équilibre supposée $K_{(5.1)}$ calculées pour ces deux expériences successives sont du même ordre de grandeur : 5×10^{-1} et $2 \times 10^{-1} \text{ mole.l}^{-1}$; ce qui confirment notre hypothèse.

L'énergie libre standard de la réaction (5.1) s'écrit de la façon suivante :

$$\Delta G^\circ_{(5.1)} = - RT \text{ Log } K_{(5.1)} \quad (5.5)$$

$$= \Delta G^\circ_{(5.3)} + \Delta G^\circ_{(5.4)} \quad (5.6)$$

Les valeurs de $\Delta G^\circ_{(5.1)}$, calculées à partir des données de la

Figure 14 (pour des durées d'expériences supérieures à 150 heures), sont reportées dans la Figure 24 (courbe 1) en fonction de la température.

L'énergie libre standard de la réaction (5.4) a été calculée par NAUMOV et al. (1974) pour des températures variant de 25° à 300°C, au moyen des énergies libres standard de formation de chaque espèce. Ces valeurs de ΔG° (5.4) sont également reportées dans la Figure 24 (courbe 2).

La valeur de ΔG° (5.3) est calculée de la façon suivante :

$$\Delta G^\circ (5.3) = \Delta G^\circ (5.1) - \Delta G^\circ (5.4) \quad (5.7)$$

La courbe 3 (Fig.24) représente la variation des valeurs de cette énergie ΔG° (5.3), c'est-à-dire de la réaction de déshydrogénation du lignite.

(2) Comparaison des énergies libres de déshydrogénation des matériaux naturels et des composés organiques simples.

Nous avons comparé les mécanismes de déshydrogénation du lignite avec ceux de molécules organiques simples (alcools, hydrocarbures, hydrocarbures insaturés). Les énergies libres standard de déshydrogénation des molécules organiques (réaction du type (5.3)) ont été calculées au moyen de leurs énergies libres standard de formation, compilées par STULL et al. (1969). Ces valeurs sont reportées dans la Fig.25. Les courbes 4 à 13 représentent les variations des valeurs moyennes de ΔG° (5.3) pour chaque type de réaction, en fonction de la température. Par exemple, la courbe 5 représente la variation des valeurs moyennes de ΔG° (5.3) de la déshydrogénation des alcools aliphatiques de C₁ à C₁₀ en les aldéhydes correspondants.

Si l'on compare ces différentes valeurs de ΔG° (5.3), les réactions de déshydrogénation des alcools en cétones ou aldéhydes (courbes 4 et 5) apparaissent les plus faciles à réaliser thermodynamiquement. Viennent ensuite les réactions de déshydrogénation des cycloalcanes (courbe 10), des hydrocarbures alkylaromatiques (courbe 6, 7 et 8), puis des n-alcanes (courbe 9), et enfin celles des hydrocarbures

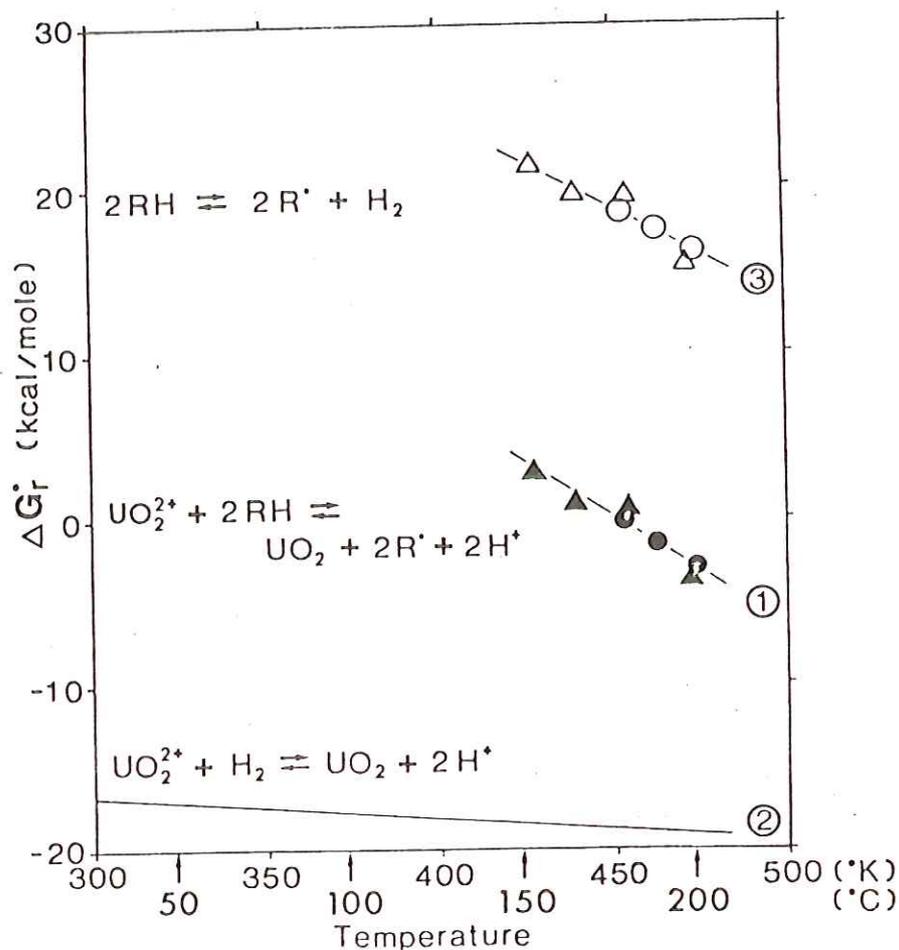
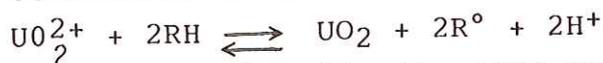


Figure 24 - Variations des énergies libres standard des réactions (ΔG_r°) en fonction de la température (en $^\circ\text{K}$ et en $^\circ\text{C}$) dans le système lignite - UO_2Cl_2 0,1 M.

(1) : valeurs de ΔG_r° ($\Delta G^\circ(5.1)$) calculées au moyen des constantes d'équilibre de la réaction :



dans le système lignite (100 mg) - UO_2Cl_2 0,1 M (10 ml).

● : d'après les courbes 1, 2 et 3 de la Fig. 14.

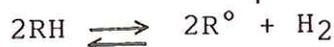
▲ : résultats des expériences pour une durée de 262 heures (cf. Fig. 14 ; ▽, □, o et ◇).

(2) : valeurs de ΔG_r° ($\Delta G^\circ(5.4)$) calculées pour la réaction :



au moyen des valeurs de ΔG_f° de chaque composé d'après les données dans NAUMOV et al. (1974).

(3) : valeurs de ΔG_r° ($\Delta G^\circ(5.3)$) calculées pour la réaction :



au moyen des valeurs de $\Delta G^\circ(5.1)$ (1) et de $\Delta G^\circ(5.4)$ (2).

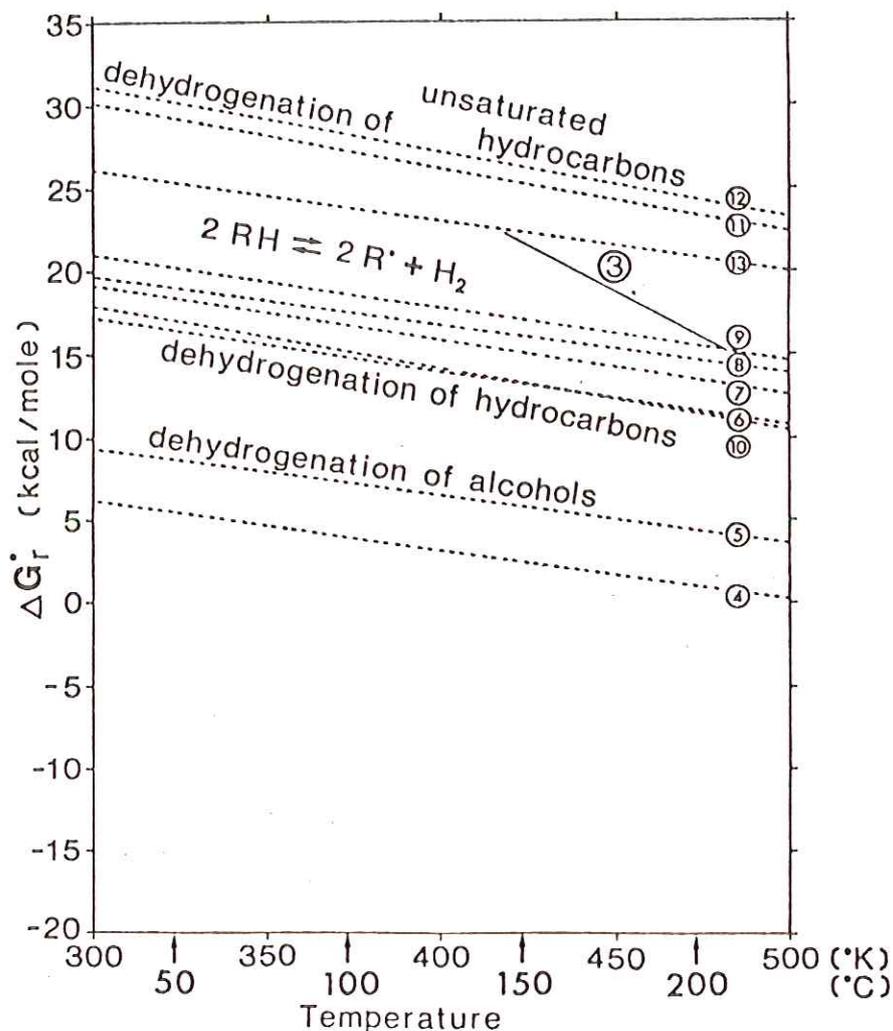


Figure 25 - Variations, en fonction de la température, des énergies libres standard des réactions de déshydrogénation des divers types des composés organiques ($2RH \rightleftharpoons 2R^{\circ} + H_2$).

- (3) : déshydrogénation de lignite de Gardanne (cf. Fig. 24, courbe (3)).
- (4) : valeurs moyennes de la déshydrogénation des alcanols C₃ - C₅ (alcools) en alcanones (cétones).
- (5) : valeurs moyennes de la déshydrogénation des alcanols C₁ - C₁₀ en alcanals (aldehydes).
- (6) : déshydrogénation du cumène en α-méthylstyrène.
- (7) : déshydrogénation du cumène en β-méthylstyrène.
- (8) : déshydrogénation d'éthylbenzène en styrène.
- (9) : valeurs moyennes de la déshydrogénation des n-alcanes C₂ - C₂₀ en alcènes-1.
- (10) : déshydrogénation du cyclohexane en cyclohexène.
- (11) : déshydrogénation du butène-1 en butadiène-2 (C₄).
- (12) : déshydrogénation de l'eicosène-1 en eicosyne-1 (C₂₀).
- (13) : déshydrogénation du n-eicosane en eicosyne-1 (C₂₀).

Les données des courbes 4 à 13 ont été calculées au moyen des valeurs ΔG_f° de chaque composé (STULL et al., 1969).

insaturés (courbes 11 à 13).

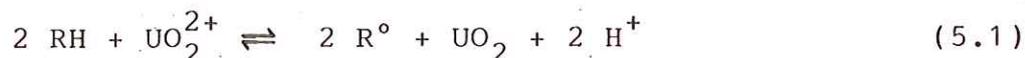
Les valeurs de ΔG° (5.3) de déshydrogénation du lignite (courbe 3, Fig.25) sont voisines de celles correspondant à la déshydrogénation des hydrocarbures, particulièrement de celle relative à la déshydrogénation des n-alcanes (courbe 9). Elles sont inférieures aux valeurs relatives à la déshydrogénation des hydrocarbures insaturés (courbe 11 à 13).

Au cours de la réduction de l'uranium par le lignite, on observe d'abord la déshydrogénation des fonctions alcooliques, puis celle des hydrocarbures aliphatiques. La comparaison des valeurs de ΔG° (5.3) relatives au lignite (courbe 3) et des valeurs de ΔG° (5.3) relatives aux hydrocarbures montrent que la réaction de déshydrogénation (transfert d'hydrogène) de ces hydrocarbures semble contrôler l'équilibre du système lignite - uranium.

L'étude de systèmes comportant des composés organiques simples permet donc de mieux comprendre les réactions mises en jeu au cours de la déshydrogénation du lignite.

(3) Application au milieu naturel.

Le système lignite - UO_2Cl_2 0,1 M en milieu aqueux est décrit, à l'équilibre, par l'équation (5.1) :



$$K_{(5.1)} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[UO_2^{2+}]} \quad (5.2)$$

d'où l'on tire:

$$\log [UO_2^{2+}] = - \log K_{(5.1)} - 2 \text{pH} \quad (5.8)$$

Les valeurs de $-\log K_{(5.1)}$ pour les expériences conduites à 150°, 165°, 180°, 190° et 200°C étant respectivement 1,43 ; 0,41 ; 0,06 ; -0,74 et -1,52, la relation (5.8) se traduit donc, dans un diagramme $\log [UO_2^{2+}] / \text{pH}$, par des droites parallèles de pente -2 (Fig.26). Les conditions fixées au départ : UO_2Cl_2 0,1 M, pH = 1,8 imposent une limite supérieure (droite en tiretés).

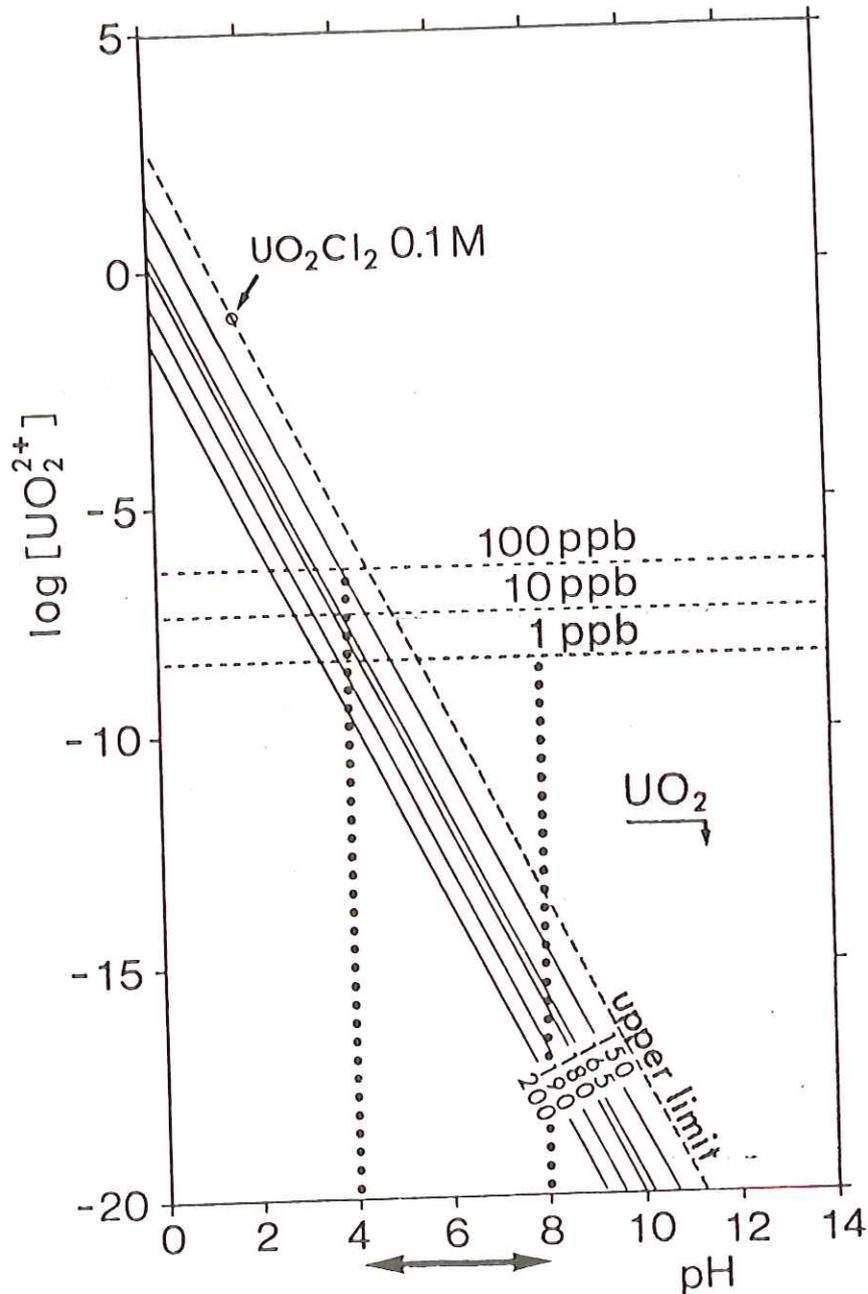


Figure 26 - Corrélation entre des teneurs en cation uranyle et des valeurs de pH de la solution aqueuse en équilibre avec le lignite.

— : droites parallèles d'équation :

$$\log [\text{UO}_2^{2+}] = - \log K_{(5.1)} - 2\text{pH} \dots (5.8)$$

pour les températures de 150°, 165°, 180°, 190° et 200°C déterminées expérimentalement.

upper limit : limite supérieure de l'équation (5.8) passant par le point correspondant à la solution initiale UO_2Cl_2 (pH = 1,

10 ppb : teneurs représentatives en cation uranyle des solutions naturelles.

↔ : domaine des valeurs de pH rencontrées dans le milieu aqueux naturel.

↓ UO_2 : domaine où la précipitation de UO_2 (uraninite) est attendue.

Les valeurs des teneurs en uranium des eaux naturelles à basses températures ont été compilées par SCOTT et BARKER (1962) : elles varient de 1 à 100 ppb, la valeur la plus représentative étant environ 10 ppb. L'uranium étant présent dans le milieu aqueux naturel principalement sous forme d'uranyle, on peut considérer qu'à cette teneur de 10 ppb correspond une valeur maximum de $[UO_2^{2+}]$ égale à $4,2 \times 10^{-8}$ mole.l⁻¹. Sur la Fig.26, on a également tracé des droites horizontales correspondant aux trois concentrations 1, 10 et 100 ppb.

Prenons, par exemple, une solution naturelle contenant en moyenne 10 ppb d'uranium et dont le pH reste stable et égal à 6 (les valeurs de pH des eaux naturelles varient généralement entre 4 et 8; BAAS BECKING et al. 1960). On voit d'après cette figure 26 que la quasi-totalité des espèces uranylées présentes peuvent être précipitée en uraninite en présence de lignite.

Nous avons montré précédemment (Fig.9) qu'il suffisait d'un gramme de lignite pour réduire 7 mmole d'uranyle. La capacité de réduction du lignite est donc très supérieure aux quantités d'uranium présent dans les solutions naturelles ($4,2 \times 10^{-5}$ mmole.l⁻¹). L'efficacité du lignite à réduire certains métaux, en particulier l'uranium, est donc très importante même aux basses températures.

CONCLUSIONS

Des études expérimentales sur la fixation et la réduction du cations uranyle par des matières organiques d'origine ligneuse ont été entreprises afin d'élucider les mécanismes et les aspects quantitatifs de ces processus dans des conditions diagénétiques ou hydrothermales.

1. L'étude du système lignite le plus évolué (lignite de Gardanne) - UO_2Cl_2 0,1 M entre 20° et 400°C pendant 262 heures permet de délimiter quatre domaines en fonction de la température :

- a) 20° - 45°C : pas de réaction ;
- b) 45° - 120°C : fixation exclusive d'espèces uranylées par le lignite ;
- c) 120° - 250°C : coexistence de processus de fixation et de réduction des espèces uranylées ;
- d) 250° - 400°C : réduction exclusive des espèces uranylées en uraninite.

2.(1) La majeure partie des cations uranyle fixés par le lignite le plus évolué, soit environ 1 milliéquivalent (0,5 millimole) par gramme de matière organique, l'est sous forme d'entités organo-uranylées particulièrement stables. Ces entités peuvent être comparables aux substances naturelles organo-uranifères étudiées par SCHMIDT-COLLERUS (1969) et HAJI-VASSILIOU (1980). Expérimentalement, la formation de ces composés nécessite une température supérieure à 45°C, pendant une durée n'excédant pas quelques jours.

(2) L'absence de fixation d'espèces uranylées à 20°C par le lignite le plus évolué est confirmée par une autre série d'expériences où l'on met en contact le lignite et UO_2Cl_2 0,004 M (pH initial = 3,0). On n'observe aucune diminution de la quantité de cation uranyle en solution même après 25 jours d'essais.

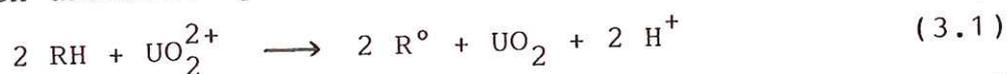
En revanche, des essais analogues réalisés avec le lignite

le moins évolué (lignite d'Arjuzanx) à 20°C montre la fixation d'espèces uranylées dans la proportion de 0,2 mmole.g⁻¹. Cette fixation est relativement rapide : elle est réalisée en moins de 20 heures. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la différence de composition chimique des deux lignites ; le lignite le plus évolué étant pratiquement dépourvu de groupements carboxyliques.

Le mécanisme principal de fixation d'espèces uranylées par les lignites à basse température est donc un échange d'ions réalisé par des groupements carboxyliques.

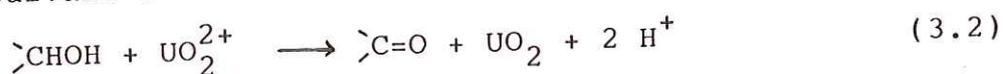
3.(1) Au cours de la réduction de l'uranyle en uraninite par le lignite le plus évolué (Gardanne), on observe les faits suivants :

- une libération stoechiométrique (2:1) de protons dans le milieu corrélativement à la déshydrogénation du lignite.
- une déshydrogénation qui se traduit par la diminution du rapport atomique H/C du lignite sans aucune augmentation de son rapport O/C. Le mécanisme de réduction du cation uranyle en uraninite peut donc être schématisé de la façon suivante :

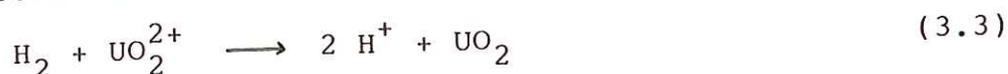


(R°:groupement hétéroatomique ou radical hydrocarboné)

- la réduction de l'uranyle s'accompagne de la déshydrogénation des fonctions alcool et de l'augmentation corrélative des teneurs en groupements carbonylés, selon le mécanisme suivant :



- une diminution de la quantité des liaisons C-H aliphatiques.
- la quantité d'hydrogène libéré par la déshydrogénation des entités hydrocarboné aliphatiques est en excès par rapport à la quantité de protons libérés, pour les expériences à basse température (120° - 165°C) et pour la première étape de celles conduites à 180° et 200°C. Cet excès d'hydrogène peut être utilisé ensuite pour la poursuite de la réduction :



(2) Au cours de la réduction de l'uranium par le lignite le moins évolué, on observe les faits suivants :

- une déshydrogénation du lignite.
- une diminution de la quantité de groupements hydroxylés (O-H).
- une diminution de la quantité de liaisons C=O.

Ces résultats peuvent s'expliquer par une déshydrogénation des groupements hydroxylés. Par ailleurs, la diminution des entités carboxyliques peut s'interpréter comme le résultat de la décomposition (décarboxylation) de ces entités sous l'influence de la température.

(3) La réduction du cation uranyle en uraninite par ces deux types de lignite s'accompagne d'une déshydrogénation malgré la différence de leur état d'évolution diagénétique.

Les groupements hydroxylés alcooliques, apparaissent comme étant les plus réactifs vis-à-vis de la réduction du cation uranyle. On peut donc attendre des matériaux riches en fonctions alcooliques et carboxyliques qu'ils présentent une capacité réductrice élevée.

4.(1) Les ordres partiels de la réaction (3.1), déterminés au moyen d'études cinétiques, sont égaux à 1 ; la loi de vitesse de cette réaction s'écrit alors de la façon suivante:

$$d [UO_2^{2+}] / dt = - k. [UO_2^{2+}] \cdot [RH] \quad (4.3)$$

L'énergie d'activation de cette réaction, entre 180° et 200°, est égale à 28 ± 4 kcal/mole pour ces deux lignites, malgré leur différence d'état d'évolution diagénétique initiale. Les valeurs de la constante de vitesse étant élevées, de l'ordre de 10^{-5} s^{-1} , la réduction de l'uranium par les lignites est un processus très rapide dans les conditions diagénétiques ou hydrothermales, et par extrapolation, également aux basses températures.

(2) L'excès d'hydrogène perdu par le lignite le plus évolué observé lors d'expériences conduites à des températures inférieures à 200°C, s'explique par le fait que les constantes de vitesse de la réaction de déshydrogénation sont supérieures à celles de la réaction de réduction des espèces uranylées.

- L'énergie d'activation de la réaction de déshydrogénation est égale à 14 ± 3 kcal/mole quel que soit le lignite. Cette valeur est nettement inférieure à celle de la réaction de réduction.

(3) Quelques expériences réalisées avec des composés organiques simples ont permis de simuler le processus de réduction de l'uranium.

(a) Réduction par les alcools aliphatiques.

- l'énergie d'activation de la réduction de UO_3 par l'octadécanol-1, entre 160° et $200^\circ C$, est égale à 20 ± 2 kcal/mole pour la première étape ($UO_3 \rightarrow UO_{2,95}$), et à 26 ± 2 kcal/mole pour la réduction de $UO_{2,95}$ en U_3O_8 .

- l'énergie d'activation de la réduction du cation uranyle en uraninite par le propanol-2, entre 190° et $200^\circ C$, est égale à 31 ± 4 kcal/mole, valeur comparable à celle obtenue avec les deux lignites (28 ± 4 kcal/mole).

- l'énergie d'activation de la réaction de diffusion de l'oxygène dans les oxydes d'uranium non-stoechiométriques varie entre 22 et 32 kcal/mole (BELLE, 1961). On peut donc imaginer que ce processus de diffusion est le facteur limitant la vitesse de réduction.

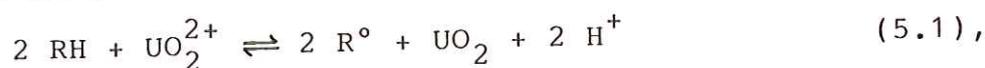
- les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction de déshydrogénation des lignites dans nos expériences (14 ± 3 kcal/mole), de la déshydrogénation d'un lignite à l'air (12 ± 4 kcal/mole ; JOSEPH, 1982), et de celle des alcools simples par UO_2 (14 et 17 kcal/mole ; NOZAKI et INAMI, 1974) sont tout à fait comparables. Ces derniers auteurs estiment que l'élimination de l'hydrogène en α des hydroxyles alcooliques est un facteur limitant de la déshydrogénation des alcools. Il en est vraisemblablement de même pour les lignites.

(b) Réduction par les n-alcanes.

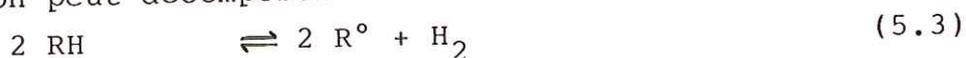
La possibilité de réduction par des hydrocarbures aliphatiques a été vérifiée : UO_3 ou UO_2^{2+} mis en présence de n-octacosane à 200°C sont réduits en U_3O_8 ou en UO_2 .

Les résultats obtenus à l'aide des systèmes simples confirment les hypothèses proposées pour les mécanismes de réduction des espèces uranylées par les lignites.

5. (1) Le système lignite - UO_2Cl_2 0,1 M, à l'équilibre, est décrit par l'équation:



que l'on peut décomposer en :



Les valeurs de l'énergie libre standard de la réaction de déshydrogénation du lignite (ΔG° (5.3)) sont comparées à celles des composés organiques simples : l'équilibre lignite - uranium semble être contrôlé par la réaction de déshydrogénation (transfert d'hydrogène) des hydrocarbures.

(2) De l'expression de K (5.1) = $[H^+]^2 / [UO_2^{2+}]$, on tire :

$$\log [UO_2^{2+}] = - \log K (5.1) - 2 \text{ pH} \quad (5.8)$$

La teneur en uranyle des solutions à l'équilibre est également fonction du pH. Les lignites sont parfaitement capables, à partir de pH 5, de précipiter la quasi-totalité de l'uranium de solutions naturelles, même à basse température.

L'ensemble de ces résultats nous permet de souligner, parmi les processus proposés par différents auteurs (BREGER et DEUIL, 1956 ; VINE, 1962 ; BREGER, 1974), ceux qui semblent les plus importants dans les schémas génétiques de formation des minéralisations uranifères associées à des matières organiques sédimentaires d'origine ligneuse :

- i) les groupements hydroxylés alcooliques sont les plus réactifs vis-à-vis de la réduction de l'uranium ;
- ii) ce processus de réduction s'accompagne d'une

- déshydrogénation des lignites entraînant une diminution du rapport atomique H/C sans aucune augmentation du rapport O/C ;
- iii) le déficit en hydrogène des matériaux carbonés associés aux minéralisations uranifères a été expliqué précédemment par des déshydrogénations et des déméthanations dues à la radioactivité de l'uranium naturel et des éléments-fils (BREGER, 1974). Ce déficit peut également être la conséquence d'un processus d'oxydo-réduction ;
 - iv) l'acidification du milieu, conséquence du processus de réduction du cation uranyle facilite également la précipitation de l'uranium en entraînant la déstabilisation des divers complexes uranylés, notamment les complexes carbonatés et les complexes organo-uranifères (LAMGMUIR, 1978 ; DISNAR, 1981 ; ce mémoire 2.(2).) ;
 - v) même en milieu très acide, une certaine quantité d'uranium (environ $0,5 \text{ mmole.g}^{-1}$ dans notre cas) peut être fixée par des matériaux organiques ligneux sous forme d'entités organo-uranylés particulièrement stables ;
 - vi) les capacités d'extraction de l'uranium d'un milieu aqueux par des matières organiques sédimentaires d'origine ligneuse diminuent au cours de l'évolution diagénétique de ces dernières vers le graphite (MOORE, 1954). Ceci s'explique par le fait que les quantités de fonctions hydroxylées et carboxyliques, qui sont les plus réactives vis-à-vis de la réduction et/ou de la fixation du cation uranyle, diminuent au fur et à mesure de l'évolution diagénétiques des matériaux carbonés.
 - vii) la réduction rapide d'importantes quantités d'uranium ($> 2,4 \text{ g U.g}^{-1}$ matière organique) nécessite seulement des conditions thermales modérées, qui peuvent être rencontrées dans le milieu naturel au cours de la diagenèse ou lors d'événements hydrothermaux ;
 - viii) la vitesse de déshydrogénation des lignites en présence d'uranium est considérable et supérieure à celle de la réduction aux basses températures. Cette déshydrogénation doit donc contrôler l'intensité de la précipitation de l'uranium ;
 - ix) la capacité réductrice des lignites en milieu aqueux peut

être estimée à l'aide d'un équilibre de transfert d'hydrogène (= déshydrogénation) intervenant dans ce milieu.

Enfin, l'ensemble des processus étudiés, aboutissant à la réduction des espèces de l'uranium VI, peut être rapporté à des entités fonctionnelles organiques simples (hydroxyles alcooliques ; chaînes hydrocarbonées). Ceci implique que tous les résultats obtenus ici avec des matières organiques d'origine ligneuse peuvent être, au moins qualitativement, étendus à l'ensemble des matériaux organiques sédimentaires, quelle que soit leur origine biologique et compte tenu de leur état d'évolution diagénétique.

REFERENCES

- ANDREYEV P.F. and CHUMACHENKO A.P. (1964) Reduction of uranium by natural organic substances. *Geochem. Int.* 1, 3-7.
- BAAS BECKING L.G.M., KAPLAN I.R. and MOORE D. (1960) Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation - reduction potentials. *Jour. Geol.* 68, 243.
- BELLAMY L.J. (1958, 1975) *The Infrared Spectra of Complex Molecules.* 2d ed., Methuen. 1958. 3rd ed., Chapman and 1975.
- BELLE J. (1961) *Uranium Dioxide : Properties and Nuclear Applications.* Washington, D.C. ; U.S. Govmt. Printing Office. 1961. (ed. J. BELLE), pp.305-321.
- BLOM L., EDELHAUSEN L. and VAN KREVELEN D.W. (1957) Chemical structure and properties of coal-XVIII : oxygen groups in coal and related products. *Fuel* 36, 135-153.
- BLOM L. (1960) Ph.D. Thesis, Univ. of Delft, Netherlands.
- BODILY D.M., LEE S.H.D. and WISER W.H. (1974) Dehydrogenation of coal by metal salt catalysts. *Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr.* 19, 1, 163-166.
- BREGER I.A. (1974) The role 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.
- BREGER I.A. and DEUL M. (1956) The organic geochemistry of uranium. *Int. Conf. Peaceful Uses At Energy (Proc. Conf. Geneva, 1955),* 6, UN, New York, 418-422.
- BULLOCK J.I. (1967) Infrared spectra of some uranyl nitrate complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2257-2264.
- COOPER J.E. and BRAY E.E. (1963) A postulated role of fatty acides in petroleum formation. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 27, 1113-1127.
- DELVALLEZ H., GADELLE C. and SEREE DE ROCH I. (1978) Oxydeshydrogénation des méthylbutènes en isoprènes par les systèmes U-Sb-O. *Bull. Soc. Chim. I,* 127-130.
- DINIZ F. (1984) Apports de la palynologie à la connaissance du du pliocène portugais RIO MAJOR. Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Toulouse, 230 p.
- DISNAR J.R. (1981) Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algaire II. Fixation "in vitro" de UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , ainsi que de VO_2^{-3} , MoO_4^{4-} et GeO_3^{-} . *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 363-379.

- DISNAR J.R. and TRICHET J. (1983 a) Simulation expérimentale de la diagenèse de complexes organo-métalliques. Implications métallogéniques. C. R. Acad. Sc. Paris, 296, Série II, 631-634.
- DISNAR J.R. and TRICHET J. (1983 b) Pyrolyse de complexes organo-métalliques formés entre un matériau organique actuel d'origine algale et divers cations métalliques divalents (UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} et Co^{2+}). Chem. Geol. 40, 203-223.
- DURAND B. and ESPITALIE J. (1976) Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon) --- II. Evolution of kerogen. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 801-808.
- DURAND B. and MONIN J.C. (1980) Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In Kerogen (ed. B. DURAND), 4, 113-142.
- EKSTROM A., BATLEY G.E. and JOHNSON D.A. (1974) Studies of topochemical heterogeneous catalysis --- 1. The catalytic effect of platinum on the reaction of UF_4 with O_2 , and of UO_2F_2 and UO_3 with H_2 . J. Catal. 34, 106-116.
- ESPITALIE J., DURAND B., ROUSSEL J.C. and SOURON C. (1973) Etude de la matière organique insolubles (kérogène) des argiles du Toarcien du Bassin de Paris --- II. Etudes en spectroscopie infrarouge en analyse thermique différentielle et en analyse thermogravimétrique. Rev. Inst. Franç. Pétrole 28, 37-66.
- FARSANEL G. and CHATEAUNEUF J.J. (1984) Etude palynologique des sédiments tertiaires des Landes. Etude SGN/GEO/84/GEO EM 34/24 p. Bureau de Recherche Géologiques et Minières.
- GARRELS R.M. and POMMER A.M. (1959) Some quantitative aspects of the oxidation and reduction of the ores. U.S.G.S. Prof. Paper 320, 157-164.
- GONZALEZ G. (1981) Etude sédimentologique du lignite fuvélien du Bassin de l'Arc et de l'encaissant calcaire (Bouches du Rhône - FRANCE). Thèse 3e cycle, Université de Provence (Aix Marseille I). 109 p.
- HAJI-VASSILIOU A. (1980) The form of occurrence of uranium in deposits associated with organic matter. Econ. Geol. 75, 609-617.
- HENDERSON W., EGLINTON G., SIMMONDS P. and LOVELOCK J.E. Thermal alteration as a contributory process to the genesis of petroleum. Nature, 219, 1012-1016.
- HEYNEN H.W.G. and VAN DER BAAN H.S. (1974) The catalytic dehydrogenation of ethylbenzene and cumene over catalysts containing uranium oxide. J. Catal. 34, 167-174.
- HEYNEN H.W., CAMP-VAN BERKEL C.G.M.M. and VAN DER BAAN H.S.

- (1977) Kinetics of the reduction of uranium oxide catalysts. *J. Catal.* 48, 386-394.
- IOSELIS P., IKAN R. and FRENKEL M. (1979) Thermal degradation of metal complexed humic substances. In : *Advances in Organic Geochemistry, 1979* (eds. A.G. DOUGLAS and J.R. MAXWELL), pp.547-557, Pergamon Press.
- JOSEPH D. (1982) L'oxydation des matières carbonées. Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Orléans, 82 p.
- KHARAKA Y.K., CAROTHERS W.W. and ROSENBAUER R.J. (1983) Thermal decarboxylation of acetic acid : implications for origin of natural gas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 397-402.
- LANGMUIR D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 547-569.
- 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.
- MARINOV V.N. (1977a) Self-ignition and mechanisms of interaction of coal with oxygen at low temperature. 2. Changes in weight and thermal effects on gradual heating of coal in air in the range 20-300°C. *Fuel* 56, 158-164.
- MARINOV V.N. (1977b) Self-ignition and mechanisms of interaction of coal with oxygen at low temperatures. 3. Changes in the composition of coal heated in air at 60°C. *Fuel* 56, 165-170.
- MATSUURA K., BODILY D.M. and WISER W.H. (1974) Active sites for coal hydrogenation. *Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr.* 19, 1, 157-162.
- MOORE G.W. (1954) Extraction of uranium from aqueous solution by coal and some other materials. *Econ. Geol.* 49, 652-658.
- NAKASHIMA S., DISNAR J.R. and PERRUCHOT A. (1983) Etude expérimentale des mécanismes de concentration de l'uranium par une matière organique sédimentaire dans des conditions de diagenèse croissante, premiers résultats. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 296, Série II, 1425-28.
- 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.
- NAUMOV G.B., RYZHENKO B.N. and KHODAKOVSKY I.L. (1974) Handbook of Thermodynamic Data. U.S.G.S. WRD-74001, NTIS PB-226722/AS. 240 p.
- 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 oxide 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 oxide and their catalytic activities. Rep. Asahi Glass, Found. Ind. Technol. 34, 69-82.
- NYQUIST R.L. and KAGEL R.O. (1971) Infrared Spectra of Inorganic Compounds : 3800-45 cm^{-1} . Academic Press.
- RASHID M.A. (1972) Role of quinone groups in solubility and complexing of metals in sediments and soils. Chem. Geol., 9, 241-248.
- ROBIN P.L. and ROUXHET P.G. (1976) Contribution of molecular water in the infrared spectra of kerogens and coals. Fuel. 55, 177-183.
- ROBIN P.L., ROUXHET P.G. and DURAND B. (1977) Caractérisation des kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infrarouge : fonction hydrocarbonées. In Advances in Organic Geochemistry, 1977. (eds. R. CAMPOS and GONI), pp. 693-716, Enadimsa, Madrid.
- ROUZAUD J.N., OBERLIN A. and TRICHET J. (1979) Interaction of uranium and organic matter in uraniferous sediments. In Advances in Organic Geochemistry, 1979. (eds. A.G. DOUGLAS and J.R. MAXWELL), pp. 505-516, Pergamon Press.
- SCHMIDT-COLLERUS 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.
- SCOTT R.C. and BARKER F.B. (1962) Data on uranium and radium in ground water in the United States. U.S.G.S. Prof. Paper 426, 115 p.
- SEMAVIN Yu.N. and VLASOV V.G. (1969) Reaction of uranous uranate with methane. Zh. Prikl. Khim. 42(9), 2010-2014.
- SKUNDRIC B., RIBAR T. and SPANIC M. (1977) Aromatization on a uranium (VI) oxide- γ -aluminium oxide catalyst. Glas. Hem. Tehnol. Bosne, Hercegovine 25, 61-64.
- SMITH D.J., SCHEETZ B.E., ANDERSON C.A.F. and SMITH K.L. (1982) Phase relations in the uranium-oxygen-water system and its significance on the stability of nuclear waste forms. Uranium 1, 79-110.

- STULL D.R., WESTRUM Jr.E.F. and SINKE G.C. (1969) The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. John Wiley & Sons.
- 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.
- VAN KREVELEN D.W. (1961) Coal. Elsevier.
- VINE J.D. (1962) Geology of uranium in coaly carbonaceous rocks. U.S.G.S. Prof. Paper. 356-D, 113-170.
- VLASOV V.G. and SEMAVIN Yu.N. (1967) Reaction of amorphous uranium trioxide with methane. Zh. Prikl. Khim. 40 (2) 393-399.
- WARREN I.H. and FINLAYSON M.J. (1963) Reduction of uranyl carbonate to uranium dioxide with formaldehyde sulphonylates. J. appl. Chem., 13, 101-107.
- YOKONO T., SHIBATA S., SANADA Y., HATTORI H. and TANABE K. (1982a) Assessment of the activities of catalysts for the hydrocracking of coal by means of hydrogen evolution. Fuel 61, 199-201.
- YOKONO T., SHIBATA S., MIN-UNG C., HATTORI H., TANABE K. and SANADA Y. (1982b) Dehydrogenation activities of coal liquefaction catalysts on various ranks of coals. Fuel 61, 894-897.

ANNEX

Tableau 1 a : Compositions chimiques des lignites.

1 b : Teneurs en des fonctions oxgénées des lignites.

2 : Données expérimentales du système lignite -

UO_2Cl_2 0,1 M. (1).

3 : Données expérimentales du système lignite -

eau distillée.

4 : Données expérimentales du système lignite -

UO_2Cl_2 0,1 M. (2).

5 : Données sur l'équilibre du système lignite -

UO_2Cl_2 0,1 M.

TABLE 1b. Oxygen Functions Contents of Lignites estimated after BLOM et al. (1957), BLOM (1960) and PENNING (1972).

Material	Elemental Composition (weight %)						Atomic Ratio		Oxygen content (mmole/g)	Oxygen Functions Contents (mmole/g)					
	C	H	O	N	S	ash	H/C	O/C		-COOH	-OH total	alcohols in -OH	>C=O	-OCH ₃	C-O-C
Lignite of Gardanne	64.0	5.1	17.9	1.4	4.9	6.6	0.922	0.223	11.2	< 1	4.5 ~ 6	1.5 ~ 3	0.5	4.5	4
Lignite of Arjuzanx	58.4	4.5	31.3	0.7	-	< 1	0.916	0.403	19.6	4 ~ 5	~ 6	2 <	1	0.5	6

TABLE 1a. Chemical Compositions of Lignites.

TABLE 3. Experimental Data on the System lignite - distilled water.

No.	Condition		Quantity		solution		solide phase	
	T duration (°C)(hours)	H ₂ O (ml)	lignite (mg)	Eh (+mV)	pH	Atomic Ratio of lignite	H/C	O/C
	initial H ₂ O							
	initial G						0.922	0.223
21	20	258	20	6 200	436	2.45	0.965	0.217
65	45	262.5	40	6 400	372	2.22	0.960	0.237
22	90	258	20	6 200	428	2.29	0.905	0.250
66	105	262	40	6 400	346	2.11	0.892	0.246
23	122	240	20	6 200	423	2.32	0.928	0.239
67	136	262	40	6 400	360	2.21	0.923	0.215
24	150	240	20	6 200	427	2.32	0.938	0.231
68	165	262	40	6 400	300	2.19	0.935	0.210
25	182	240	20	6 200	395	2.30	0.907	0.194
26	200	283	10	6 100	345	2.90	0.875	0.190
69	252	263.5	20	6 200	202	3.55	0.846	0.167
27	302	283	10	6 100	338	3.20	0.698	0.116
70	352	263.5	20	6 200	199	3.58	0.616	0.091
28	401	283	10	6 100	318	3.64	0.443	0.061

TABLE 2. Experimental Data on the System lignite - UO₂Cl₂ 0.1 M. (1).

No.	Condition		Quantity		Aqueous phase			solide phase			
	T duration (°C)(hours)	UO ₂ Cl ₂ (ml)	UO ₂ Cl ₂ lignite (mg)	Eh (+mV)	pH	H ⁺ (mole/l)	UO ₂ ²⁺ free (mmole/g)	ΔH	Atomic Ratio of lignite	H/C	O/C
	initial UO ₂ Cl ₂										
	initial G									0.922	0.223
51	20	262.5	40	6 400	373	1.65	0.0222	0.0995	1.60	0.994	0.208
52	45	"	"	"	380	1.66	0.0225	0.0995	1.69	0.893	0.205
53	91	"	"	"	380	1.63	0.0232	0.0965	4.40	0.843	0.240
54	106	262	"	"	360	1.60	0.0250	0.0935	3.41	0.861	0.218
55	123	"	"	"	358	1.46	0.0348	0.0870	2.60	0.872	0.218
56	137	"	"	"	390	1.25	0.0513	0.0620	5.71	0.818	0.219
57	154	"	"	"	392	1.26	0.0544	0.0795	5.81	0.817	0.223
58	166	"	"	"	383	0.93	0.1188	0.0355	10.49	0.740	0.221
59	181	"	"	"	405	0.90	0.1469	0.0290	11.99	0.691	0.223
60	200	260	"	"	292	0.79	0.2169	0.0005	19.11	0.602	0.200
61	250	262	20	6 200	243	2.30	0.0050	<0.0018	18.84	0.618	0.153
62	296	"	"	"	185	3.21	0.0006	<0.0015	24.32	0.587	0.125
63	352	"	"	"	200	3.09	0.0003	<0.0025	33.76	0.522	0.116
64	394	263.5	"	"	237	3.43	0.0004	<0.0046	40.15	0.448	0.073

TABLE 4. Experimental Data on the System lignite - UO_2Cl_2 (0.1 M. UO_2).

No.	Condition		Aqueous phase				Quantity		solide phase			
	T (°C)	duration (hours)	Eh (mV)	pH	H^+ (mole/l)	UO_2^{2+} free (mole/l)	UO_2Cl_2 (ml)	lignite (mg)	ΔH (mole/g)	H/C	O/C	D/C
initial	5											0.922 0.223
initial	UO_2Cl_2											
230	200	2	1.60	0.0225	0.0890							
231	200	4	1.65	0.0224	0.0825	3.95	0.352	0.224				
232	200	6	1.60	0.0251	0.0687	6.64	0.804	0.203				
233	200	8	1.60	0.0251	0.0549	9.39	0.754	0.187				
234	200	10	1.60	0.0251	0.0614	6.80	0.801	0.204				
235	200	10	1.50	0.0316	0.0522	6.63	0.804	0.198				
235	200	92	1.50	0.0316	0.0153	19.12	0.802	0.200				
initial	UO_2Cl_2											
41	200	5	427	1.81	0.0156	0.0960						
42	201	10	457	1.17	0.0682	0.0700						
43	201	26	460	1.09	0.0820	0.0600						
38	197	46	454	0.88	0.1315	0.0034						
39	202	109	452	0.8	0.1361	0.0026						
40	201	162	461	0.76	0.1746	0.0009						
45	202	236	441	0.83	0.1493	0.0005						
46	203	331	387	0.76	0.1722	0.0001						
initial	UO_2Cl_2											
236	196	2	2.60	0.0025	0.0891							
237	190	4	1.92	0.0126	0.0608	3.51	0.851	0.208				
235	196	6	1.82	0.0158	0.0716	5.55	0.812	0.192				
239	190	3	1.82	0.0159	0.0732	5.84	0.818	0.194				
240	190	10	1.65	0.0251	0.0654	4.40	0.822	0.192				
206	190	99	1.77	0.0200	0.0619	2.03	0.856	0.215				
initial	UO_2Cl_2											
71	151	5	377	0.76	0.1722	0.0001						
72	150	10	417	2.30	0.0050	0.0997						
73	147	26	374	1.99	0.0102	0.0957						
74	150	46	385	1.84	0.0144	0.0921						
75	150	109	386	1.87	0.0213	0.0897						
76	149	163	398	1.43	0.0371	0.0799						
77	149	256	400	1.34	0.0451	0.0776						
78	149	331.5	422	1.53	0.0550	0.0757						
initial	UO_2Cl_2											
151	180	5	10	6	100	0.820	0.230					
152	180	10	1.18	0.0654	0.0820	5.74	0.820	0.230				
153	180	26	1.08	0.0830	0.0768	9.38	0.755	0.252				
154	180	46	0.65	0.2193	0.0633	12.52	0.582	0.252				
155	180	96	0.54	0.2858	0.0468	11.04	0.728	0.270				
157	180	232	0.72	0.1923	0.0294	11.61	0.714	0.236				
initial	UO_2Cl_2											
201	190	5	1.70	0.0202	0.1004							
202	190	8	1.05	0.0899	0.0630							
203	190	24	1.05	0.0885	0.0583							
204	190	48	0.93	0.1178	0.0464							
206	190	96	0.87	0.1337	0.0310							
207	190	144	0.79	0.1541	0.0082							
208	190	192	0.70	0.1986	0.0077							
initial	UO_2Cl_2											
298	190	192	0.70	0.1986	0.0068							
initial	UO_2Cl_2											
151	180	5	1.70	0.0202	0.1004							
152	180	10	1.18	0.0654	0.0820	5.74	0.820	0.230				
153	180	26	1.08	0.0830	0.0768	9.38	0.755	0.252				
154	180	46	0.65	0.2193	0.0633	12.52	0.582	0.252				
155	180	96	0.54	0.2858	0.0468	11.04	0.728	0.270				
157	180	232	0.72	0.1923	0.0294	11.61	0.714	0.236				

TABLE 5. Equilibrium Data of the System
Lignite of Gardanne - $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - H_2O .

No.	57	58	59	156	207	208	45	46	46	Average 150°C	Average 165°C	Average 180°C	Average 190°C	Average 200°C	Data source	Best fit equation
T (°C)	154±1	166±1	161±3	180±2	190±2	190±3	203±2	203±2	203±2	150	165	180	190	200	This study	
T (°K)	427.15	439.15	454.15	463.15	463.15	463.15	475.15	476.15	473.15	423.15	438.15	453.15	463.15	473.15		*
Duration (hours)	262	262	262	160	144	192	236	331	262						*	
$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{free}}$ (mole/l)	0.0795	0.0355	0.0290	0.0328	0.00772	0.00677	0.00140	0.00096	0.00050	0.0795	0.0355	0.0309	0.00724	0.00095	*	
$\log[\text{UO}_2^{2+}]$	-1.10	-1.45	-1.54	-1.48	-2.11	-2.17	-2.85	-3.02	-3.30	-1.10	-1.45	-1.51	-2.14	-3.06	*	
pH	1.26	0.93	0.90	0.67	0.70	0.70	0.76	0.76	0.79	1.26	0.93	0.77	0.70	0.77	*	
$[\text{H}^+]$ (mole/l)	0.0545	0.118	0.126	0.215	0.199	0.199	0.175	0.172	0.163	0.545	0.118	0.171	0.199	0.170	*	
$K_{\text{F}} = [\text{H}^+]^2 / [\text{UO}_2^{2+}]$	0.0373	0.391	0.549	1.41	5.11	5.83	22.0	30.9	52.9	0.0373	0.391	0.981	5.47	35.2	*	
$-\log K_{\text{F}}$	1.43	0.408	0.260	-0.150	-0.706	-0.766	-1.34	-1.49	-1.72	1.43	0.408	0.055	-0.737	-1.52	*	
$\Delta G_{\text{F}}^{\circ}$ (kcal/mole)	2.79	0.820	0.541	-0.311	-1.50	-1.62	-2.92	-3.25	-3.73	2.79	0.820	0.115	-1.56	-3.30	*	$\Delta G_{\text{F}}^{\circ} = 56.26 - 0.1250 \times T$
$\Delta G_{\text{U}}^{\circ}$ (kcal/mole)	-18.5	-18.7	-18.9	-18.6	-19.0	-19.0	-19.1	-19.2	-18.9	-18.5	-18.7	-18.9	-19.0	-18.9	Naumov et al. (1974)	$\Delta G_{\text{U}}^{\circ} = -12.54 - 0.0135 \times T$
$\Delta G_{\text{D}}^{\circ}$ (kcal/mole)	21.3	19.5	19.4	18.5	17.5	17.4	16.2	15.9	15.2	21.3	19.5	19.0	17.4	15.6	This study + Naumov	$\Delta G_{\text{D}}^{\circ} = 49.73 - 0.1131 \times T$

RESUME

Des études expérimentales sur la fixation et la réduction du cation uranyle par des matières organiques sédimentaires d'origine ligneuse ont été entreprises afin d'élucider les mécanismes et les aspects quantitatifs de ces processus dans des conditions diagénétiques ou hydrothermales.

Deux mécanismes de la fixation des espèces uranylées par ces matériaux ont été observés. L'un est le résultat d'échange cationique réalisé par des groupements carboxyliques; le second, qui aboutit à la formation de composés organo-uranylés particulièrement stables, nécessite des températures modérées (45°C). Ces deux types de composés uranylés se décomposent à plus haute température.

La réduction du cation uranyle en uraninite par deux échantillons de lignite différant par leur état d'évolution diagénétique s'accompagne de leur déshydrogénation. Celle-ci peut être imputée à l'oxydation des fonctions hydroxyle et à la déshydrogénation d'entités hydrocarbonées aliphatiques.

L'étude cinétique de ce processus de réduction nous a permis de déterminer les ordres partiels relatifs au cation uranyle et à la matière organique dans le système; ceux-ci sont égaux à 1. Cette étude nous conduit également à la détermination d'une valeur de l'énergie d'activation du processus de réduction égale à 28 ± 4 kcal/mole pour les deux lignites. Cette valeur est nettement supérieure à celle trouvée pour la déshydrogénation de ces mêmes matériaux (14 ± 3 kcal/mole), dans un domaine de température allant de 180° à 200°C.

La simulation de ces processus par des composés organiques simples (alcools, hydrocarbures aliphatiques) confirme les mécanismes proposés avec les lignites, grâce à la similitude des valeurs des énergies d'activation. Elle indique aussi que le processus déterminant de ces phénomènes semble être la diffusion de l'oxygène dans les oxydes d'uranium pour la réduction de ce métal, et l'élimination de l'hydrogène des entités hydrocarbonées pour la déshydrogénation des lignites.

L'estimation des paramètres thermodynamiques du processus de réduction nous permet de considérer qu'en milieu aqueux, le système lignite-uranium est contrôlé par la capacité de déshydrogénation des lignites. Les données thermodynamiques obtenues nous permettent de montrer que la quasi-totalité de l'uranium présent dans des eaux naturelles peut être précipitée en uraninite en présence de lignite, principalement dans les conditions rencontrées au cours de la diagénèse ou lors d'un processus hydrothermal.

Enfin, l'ensemble des processus étudiés, aboutissant à la réduction des espèces de l'uranium VI, peut être rapporté à des entités fonctionnelles organiques simples (hydroxyles alcooliques; chaînes hydrocarbonées). Ceci implique que tous les résultats obtenus ici avec des matières organiques d'origine ligneuse peuvent être, au moins qualitativement, étendus à l'ensemble des matériaux organiques sédimentaires, quelle que soit leur origine biologique et compte tenu de leur état d'évolution diagénétique.