



**HAL**  
open science

# Approche quantitative par spectrométrie Vis-NIR des minéraux argileux et uranifères dans les sables du gisement de Tortkuduk, Kazakhstan

Benoit Hebert

► **To cite this version:**

Benoit Hebert. Approche quantitative par spectrométrie Vis-NIR des minéraux argileux et uranifères dans les sables du gisement de Tortkuduk, Kazakhstan. Géochimie. Université de Poitiers, 2018. Français. NNT : 2018POIT2268 . tel-02008907

**HAL Id: tel-02008907**

**<https://theses.hal.science/tel-02008907>**

Submitted on 6 Feb 2019

**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.

## THÈSE

Pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS  
Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées  
(Diplôme National – Arrêté du 25 mai 2016)  
École doctorale : Sciences pour l'environnement – Gay Lussac  
Secteur de recherche : Terre solide et enveloppes superficielles  
Présentée par

Benoit HEBERT

Approche quantitative par spectrométrie Vis-NIR des minéraux  
argileux et uranifères dans les sables du gisement de Tortkuduk,  
Kazakhstan.

Directeur et Directrice de Thèse :  
Daniel Beaufort et Sabine Petit

*Soutenue publiquement le 17 Mai 2018 devant la Commission d'Examen*

### Jury :

Rapporteur	<b>Maurice Pagel</b>	Professeur, Université de Paris Sud
Rapporteur	<b>Erick Ramanaidou</b>	Senior Research Scientist, CSIRO, Australie
Présidente	<b>Patricia Patrier-Mas</b>	Professeur, Université de Poitiers
Examineur	<b>Régis Roy</b>	Docteur de géologie, Orano Canada
Examineur	<b>Thierry Allard</b>	Directeur de Recherche CNRS, UPMC Paris
Directeur	<b>Daniel Beaufort</b>	Professeur, Université de Poitiers
Co-Directrice	<b>Sabine Petit</b>	Directrice de recherche CNRS, Univ. de Poitiers



## Résumé

---

### **Approche quantitative par spectrométrie Vis-NIR des minéraux argileux et uranifères dans les sables du gisement de Tortkuduk, Kazakhstan.**

Mots-clés : roll-front, spectrométrie infra-rouge, minéraux argileux, coffinite, sables artificiels, méthodes de quantification

Les gisements de type roll-front du Kazakhstan représentent près de 13% des réserves mondiales en uranium en 2015. Les minéraux argileux, présents à chaque étape du cycle minier, ont récemment suscité l'intérêt des exploitants.

L'étude de la distribution et des proportions de ces minéraux dans les sédiments à l'échelle d'un gisement permettraient d'améliorer à la fois l'exploration, l'exploitation et la réhabilitation de ce type de gisement.

Différentes méthodes ont été développées pour identifier et quantifier les minéraux d'intérêt à partir de la spectrométrie infrarouge (IR), une technique instrumentale rapide, adaptée à une utilisation sur le terrain. Ces méthodes ont été calibrées à l'aide d'une large base de données de spectres IR et la préparation de sables artificiels.

Il est possible d'obtenir, à partir d'une seule mesure spectrale, la quantité de fraction argileuse dans les sables, celle de kaolinite et surtout celle de smectite afin d'identifier les zones les plus riches et d'affiner les modèles d'extraction de l'uranium. L'ensemble de ces méthodes permettent de réaliser des cartographies de la répartition des minéraux argileux à l'échelle du gisement pour comprendre sa géométrie et sa mise en place.

La migration des corps minéralisés à l'échelle régionale a été mise en évidence par spectrométrie de résonance paramagnétique électronique, avec l'étude des défauts structuraux engendrés par la proximité des minéraux argileux avec les minéraux uranifères.

## Abstract

---

### **Quantitative approach using Vis-NIR spectrometry of clay and uranium-bearing minerals in the sands of the Tortkuduk deposit, Kazakhstan.**

Keywords: roll-front type deposit, infra-red spectrometry, clay minerals, coffinite, artificial sands, quantification methods

Uranium roll-front type sandstone-hosted deposits from Kazakhstan account for about 13% of the worldwide uranium reserve in 2015. Clay minerals occur at every step of the mining cycle and recently begun to be considered by mining companies.

The proportions and distribution of these clay minerals in the sediments at the roll-front deposit scale could improve the exploration, exploitation and rehabilitation of such uranium deposits.

Several methods were developed to identify and quantify minerals using a portable near-infrared spectrometer, a convenient and fast analytical tool for use in the field. These methods were calibrated with the help of a wide spectral database and the conception of artificial sands.

The clay mineral content, and more importantly, the smectite content can be obtained from a single spectral measurement. It enables the detection of smectite-rich areas to optimise the uranium extraction process where they occur. Combination of the methods provide a mapping tool for clay minerals at the ore deposit scale, providing information about its actual geometry and formation.

Uranium ore bodies migration was observed at the ore deposit scale with the use of the electron paramagnetic resonance spectroscopy. Crystalline radiation induced defects in clay minerals that were in close contact with uranium showed records of the past migration.

## Table des matières

Introduction.....	11
Présentation du mémoire de thèse .....	15
<b>Chapitre I - Cadre Général de l'étude</b>	
1. Cadre général de l'étude.....	18
2. Contexte Géologique.....	19
3. Généralités sur les roll-fronts uranifères.....	20
3.1. Cas du bassin du Chu-Sarysu (Kazakhstan).....	22
4. Géométrie spécifique des gisements de type roll-front.....	24
5. Généralités sur l'exploitation par lixiviation in situ .....	25
6. Le gisement de Muyumkum .....	29
6.1. Minéralisation uranifère de Tortkuduk.....	32
7. Stratégie de l'échantillonnage.....	33
7.1. Procédure d'échantillonnage « picking » .....	34
7.2. Echantillonnage des gîtes 17Y et 19Y.....	36
<b>Chapitre II - Caractérisation des argiles des formations sédimentaires de Tortkuduk</b>	
1. Description des différents faciès lithologiques de Tortkuduk.....	41
2. Pétrographie des minéraux argileux dans les sables.....	43
3. Etude de la cristallographie des minéraux argileux .....	47
3.1. Caractéristiques cristallographiques de la smectite .....	48
4. Etude de la cristalochimie des minéraux argileux.....	49
4.1. Cristalochimie de la smectite.....	49
4.2. Spectrométrie infrarouge.....	50
4.3. Microanalyses chimiques.....	51
5. Cas particuliers des minéraux argileux rencontrés de part et d'autre des aquifères minéralisés.....	54
5.1. Les argiles situées au sommet de l'Ikansk.....	55

5.2. Les argilites à la base de l'Uyuk.....	57
6. En conclusion.....	58

### **Chapitre III - Spectrométrie infrarouge et identification des minéraux argileux**

1. La spectrométrie infrarouge .....	60
1.1. Defining infrared radiations .....	60
1.2. Interactions with matter .....	61
1.2.1. Molecular vibrations .....	61
1.2.2. Electronic transition.....	62
1.3. Principle of infrared spectroscopy.....	62
1.3.1. Infrared spectra acquisition modes .....	63
1.3.1.1. Transmission mode .....	63
1.3.1.2. Reflection mode .....	63
1.3.2. Infrared spectrometers.....	64
1.3.2.1. Ambient air contribution .....	65
1.3.2.2. Acquisition speed.....	66
1.4. The use of infrared spectroscopy.....	66
1.4.1. A characterization tool .....	66
1.4.2. Accuracy (MIR) versus portability (NIR) .....	66
1.4.2.1. Band overlap phenomenon.....	67
1.4.2.2. Mineral identification strategy .....	67
2. Le spectromètre portable TerraSpec4 .....	67
2.1. Spécifications techniques .....	68
2.2. Logiciel d'acquisition .....	69
2.3. Conditions d'acquisition .....	69
2.4. Type de support d'échantillon .....	70
2.5. Procédure d'acquisition .....	70
3. Identification minéralogique des phyllosilicates par spectrométrie Vis-NIR.....	72
3.1. Bandes communes aux minéraux argileux.....	73

3.2.	Smectite et kaolinite .....	74
3.3.	Coffinite.....	75
3.4.	Minéraux associés.....	75
3.4.1.	Phyllosilicates ferromagnésiens.....	76
3.4.2.	Muscovite .....	76
3.4.3.	Gypse .....	77
3.4.4.	Goethite .....	77
3.5.	Guide d'identification des minéraux .....	77

## **Chapitre IV - Développement de méthodes de quantification par spectrométrie Vis-NIR**

1.	Quelques exemples de méthodes quantitatives.....	80
2.	Inventaire des paramètres spectraux .....	81
2.1.	Spectres en réflectance .....	82
2.2.	Spectres en réflectance (après soustraction de la ligne de base) .....	82
2.3.	Déconvolution des spectres en réflectance (ligne de base retirée).....	85
2.4.	Représentation de la dérivée seconde (réflectance).....	85
3.	Traitement numérique.....	86
3.1.	The Spectral Geologist .....	86
3.1.1.	La vue « Log » .....	86
3.1.2.	La vue « Scatter » .....	89
3.1.3.	Limitations par rapport aux minéraux argileux .....	89
3.2.	The Spectral Swagger.....	92
3.2.1.	Baseline .....	94
3.2.2.	Profile simulation .....	96
3.3.	Conclusion sur l'utilisation des logiciels.....	98
4.	Méthodes développées pour la quantification des minéraux argileux.....	99
4.1.	Cahier des charges .....	99
4.2.	Les sables reconstitués.....	100
4.2.1.	Les sables.....	100

4.2.1.1.	Pureté des sables.....	101
4.2.2.	Les minéraux argileux.....	103
4.2.3.	Préparation des sables reconstitués.....	104
4.2.4.	Inventaire des séries de sables reconstitués.....	105
4.3.	Proportions relatives de smectite et kaolinite.....	105
4.3.1.	Paramètre spectral et calibration (TSS).....	108
4.3.2.	Paramètre spectral et calibration (TSG).....	109
4.3.3.	Utilisation de la méthode.....	110
4.4.	Quantité de fraction argileuse dans les sables.....	111
4.4.1.	Limites physiques de la quantification à l'aide du TerraSpec.....	113
4.4.2.	Impact des proportions relatives de smectite et kaolinite sur la quantification	115
4.5.	Conditions d'utilisation de ces méthodes.....	116
4.5.1.	Combinaison des méthodes.....	117
4.6.	Procédure d'utilisation.....	117
<b>Chapitre V - Quantification de la coffinite par spectrométrie Vis-NIR.....</b>		<b>121</b>
<b>Chapitre VI - Application des méthodes quantitatives à l'échelle du gisement de Tortkuduk</b>		
1.	Application des méthodes à la base de données spectrale sur TSG.....	147
1.1.	Procédure de traitement et visualisation des données.....	147
1.2.	Résultats à l'échelle des profils -48K et -44K.....	148
1.2.1.	Proportions relatives de smectite.....	149
2.	Signature de l'irradiation naturelle dans les minéraux argileux du gisement de Tortkuduk.....	159
2.1.	Problématique.....	159
2.4.	Méthodologie et signature des minéraux argileux en RPE.....	165
2.5.	Estimation de la quantité de kaolinite dans les sables de Tortkuduk.....	169
2.6.	Application au gîte 19Y.....	170

2.7. Conclusion .....	173
3. Approche quantitative de la smectite dans les sables minéralisés .....	174
3.1. Impact de la coffinite sur la quantification des argiles .....	174
3.2.1. Simulation du profil sur TSS.....	176
3.2.2. Adaptation sur TSG .....	177
3.3. Modification de la procédure de quantification de la fraction argileuse .....	178
3.4. Teneur en smectite des sables minéralisés du gîte 19Y.....	179
4. Applications des méthodes à d'autres contextes .....	180
4.1. Sédiments du Nil :.....	180
4.2. Latérites de Côte d'Ivoire :.....	180
4.3. Andésites de Martinique :.....	180
5. Conclusion générale.....	182
Bibliographie.....	184



## Introduction

Pour mieux répondre aux impératifs économiques et sociétaux de cette dernière décennie en matière d’approvisionnement énergétique, l’industrie minière de l’uranium est engagée dans une évolution qui concerne l’intégralité de son cycle (exploration, projet et opérations minières, traitement et réaménagement).

Malgré les problèmes d’acceptabilité sociale de l’électronucléaire après l’accident de la centrale de Fukushima (Japon) en 2011 qui ont contribué à la réduction des programmes nucléaires par plusieurs pays développés, à la chute des cours de l’uranium et au ralentissement de l’investissement pour l’exploration des nouveaux gisements dans le monde, la demande en uranium va continuer de croître pour répondre aux besoins croissants en électricité, notamment dans les pays développés (NEA, 2016). En 2016, les gouvernements de près de 30 pays envisageaient de passer à l’énergie nucléaire dans les prochaines années et 61 centrales nucléaires sont en construction sur un total de 448 actuellement en activité dans le monde. L’agence internationale pour l’énergie atomique (AIEA) prévoit pour 2030 une augmentation de la capacité nucléaire mondiale comprise entre 2 et 50% selon des scénarios les plus extrêmes, avec dans tous les cas une forte contribution de l’Asie (la Chine notamment). Pour ces pays, l’accroissement de la production électronucléaire est également un impératif pour satisfaire l’objectif de réduction des émissions de gaz à effet de serre pour la production d’énergie, établi lors des accords sur le changement climatique de la COP22 (IAEA, 2016).

Parmi les évolutions les plus marquantes de l’activité minière de l’uranium ces dernières années, il convient de citer la part prépondérante prise par l’exploitation des gisements localisés dans les bassins sédimentaires par des procédés de lixiviation in situ, également dénommée « In Situ Recovery » ou ISR. La technique d’exploitation de l’uranium par ISR qui sera détaillée par la suite dans ce mémoire consiste à solubiliser l’uranium des minéraux dans une solution injectée au sein même du gisement, puis à pomper les solutions résultantes en surface pour en extraire l’uranium dissous avant de les réinjecter dans le réseau perméable du gisement pour renouveler l’extraction jusqu’à l’épuisement de la cellule d’exploitation (Seredkin et al. 2016). Cette technique est particulièrement adaptée aux gisements de type roll-front qui sont localisés dans des aquifères sableux ou gréseux peu consolidés et isolés du milieu géologique environnant par des niveaux argileux ou des formations sédimentaires argileuses très peu perméables (Schmitt et al., 2013). L’exploitation des gisements sédimentaires par ISR est devenue la première méthode

d'extraction d'uranium au monde en permettant d'exploiter de manière économiquement viable les gisements sédimentaires de faible à très faibles teneurs (0,03-0,08 wt%) dans des conditions reconnues comme sûres et responsables sur le plan environnemental pour pouvoir approvisionner l'industrie nucléaire en temps voulu sur le marché.

Actuellement, au moins la moitié de l'uranium produit dans le monde (51%) est extraite par la méthode ISR (Australie, Kazakhstan, Ouzbékistan, États-Unis, Russie, Chine...), loin devant les gisements exploités par des méthodes d'extraction conventionnelles telles que les mines souterraines (27%) et celles à ciel ouvert (14%). Pour mémoire, en 2000, le pourcentage d'uranium produit par ISR dans le monde n'était que de 16%.

Au Kazakhstan, l'exploitation des gisements de type roll-front a débuté en 1970. Ce pays est devenu le premier pays producteur d'uranium au monde depuis 2013 grâce à l'exploitation de ses gisements sédimentaires par la méthode ISR (lixiviation acide). En 2015, il a assuré l'approvisionnement du marché mondial, estimée à plus de 55.900 tonnes par l'agence pour l'énergie nucléaire (AEN) à hauteur de 23.800 tonnes (42%), soit l'équivalent des productions combinées du Canada et de l'Australie (deuxièmes et troisièmes producteurs mondiaux respectivement).

Le district minier de Muyunkum, situé dans la partie Est du bassin de Shu Saryssu, constitue actuellement le gisement d'uranium le plus productif du Kazakhstan avec une production annuelle d'environ 4000 tonnes d'uranium (NEA, 2016). Il est exploité par la compagnie KATCO qui est une joint-venture entre les sociétés Kazatomprom et Orano (anciennement Areva Mines). L'exploitation par ISR et les travaux de R&D réalisés par la société Orano sur différents secteurs minéralisés de Muyunkum au cours de ces dix dernières années ont démontré l'ubiquité des minéraux argileux dans les formations géologiques hôtes de ce type de gisement (Munara 2012) et ont soulevé plusieurs questionnements qui impliquent ces minéraux et couvrent l'intégralité du cycle minier :

- (1) Comment ces minéraux argileux sont-ils répartis à l'échelle des gisements et quel est leur potentiel en termes de guide pour de nouveaux prospects ?
- (2) Comment mieux prédire l'impact du comportement adsorbant argiles sur le rendement et le coût du procédé industriel de récupération de l'uranium par la méthode ISR ?
- (3) Quelle sera la contribution des minéraux argileux les plus réactifs dans l'atténuation naturelle de l'impact du panache acide dans l'aquifère (retour à des conditions proches de l'état initial) après l'arrêt de l'exploitation minière ?

Les réponses à de tels questionnements reposent sur la caractérisation des minéraux argileux aux diverses échelles considérées par l'activité minière (du prospect au minerai), sur la connaissance de la réactivité des minéraux argileux face aux solutions d'exploitation par ISR et sur la fourniture de données quantitatives permettant d'améliorer la valeur prédictive des modèles permettant de prévoir le comportement des blocs de production avant même le début de leur mise en exploitation (ces modèles chimie-transport sont développés dans le cadre de la chaire industrielle ISR-U sélectionnée par l'ANR en 2016). Le développement de l'approche modèle dans le contexte spécifique de l'exploitation de l'uranium par ISR est justifié par le fait que la vision du gisement (et de ses hétérogénéités) reste très partielle à tout moment du cycle minier du fait de l'absence d'ouvrages souterrains qui interdit toute reconnaissance directe de l'impact du processus de lixiviation dans le milieu géologique et de son évolution dans le temps.

Une fois connus les divers aspects de l'interaction (propriétés, processus géochimiques, mécanismes mis en jeu), l'analyse quantitative des minéraux argileux est un facteur crucial pour une modélisation réaliste de l'impact des argiles sur la production (et la réhabilitation) d'un site miniers exploités par ISR. En effet, l'architecture sédimentaire, la diagenèse et la dynamique des fronts d'oxydoréduction à l'origine des gisements d'uranium concourent à une distribution spatiale des minéraux argileux qui est très hétérogène à l'échelle des blocs de production ISR.

Quantifier les minéraux argileux dans un tel contexte industriel n'est pas une tâche aisée car, au delà des aspects méthodologiques, il faut satisfaire à un certain nombre de critères qui relèvent des contraintes économiques de l'exploitation minière. En d'autres termes, la réalisation d'une cartographie quantitative des minéraux argileux à l'échelle des gisements d'uranium exploités par ISR nécessite de pouvoir analyser un très grand nombre d'échantillons sur le terrain (affleurements, forages), pendant une durée et pour un coût analytique qui ne soient pas prohibitifs sur le plan économique.

La spectroscopie de réflectance dans le Visible et le Proche Infra Rouge (VPIR) est une méthode utilisée en géologie minière depuis plus de 30 ans (Hauff 2008; Cudahy 2016). C'est une méthode robuste et peu coûteuse qui permet l'analyse automatique sur le terrain des minéraux sensibles au rayonnement infrarouge (phyllosilicates, carbonates, sulfates, phosphates...) dans la gamme de longueur d'onde visible - proche infrarouge (Vis-NIR) du spectre électromagnétique (350-2500 nm / 4000-28600 cm<sup>-1</sup>). Cette technique spectroscopique aide à l'identification des minéraux et permet de déterminer de façon

semi-quantitative les principaux minéraux sensibles aux IR qui composent les gisements de minerai et les halos d'altération qui leur sont associés.

Plusieurs publications ont traité de l'utilisation de la spectroscopie VPIR pour caractériser la minéralogie du minerai (Ramanaidou et al. 2015; Dill 2016), pour cartographier les minéraux d'altération au moyen de capteurs hyperspectraux aéroportés ou spatiaux (Kruse et al. 2003) et d'identifier in situ les minéraux de gangue et les halos d'altération pendant les phases d'exploration minière (Hunt and Ashley 1979; Pontual et al. 1997; Herrmann et al. 2001; Hauff 2008). Récemment, cette technique a été utilisée pour l'exploration des gisements d'uranium de type volcanique (Xu et al. 2017) et des gisements d'uranium de type discordance (Mathieu et al. 2017). Dans les deux cas, l'identification des zones d'altération a été utilisée pour mieux circonscrire les corps minéralisés en uranium.

Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'étude des minéraux argileux car ceux-ci possèdent des groupements hydroxyles qui absorbent le rayonnement IR dans plusieurs régions spécifiques du spectre VPIR dans lesquelles les autres silicates constitutifs des roches n'absorbent pas.

Il existe cependant une limitation à l'utilisation de cette méthode pour la quantification de ces minéraux qui reposent sur plusieurs paramètres parmi lesquels il convient de citer :

- L'absence de bibliothèques de spectres de référence fiables et adaptées aux types de gisements considérés ;
- La forte hétérogénéité des associations minérales dans certaines roches considérées ;
- La non-linéarité de la corrélation qui existe entre intensité de l'absorption IR et concentration de l'absorbant dans le cas de matériaux multi-diffusifs des matériaux finement divisés (Gobrecht et al. 2015).

## Présentation du mémoire de thèse

Ce travail de thèse est focalisé sur la conception d'une méthode de minéralogie quantitative applicable aux argiles et aux minéraux associés des sables uranifères qui sont actuellement prospectés et/ou exploités dans le gisement de Tortkuduk au Kazakhstan. La méthode choisie repose sur l'analyse numérique des spectres de réflectance des sables acquis dans le visible et le Proche Infra Rouge grâce à l'utilisation d'un spectromètre portable TerraSpec4 (ASD Inc.).

Elle repose sur la détermination d'un certain nombre de paramètres spectraux spécifiques aux minéraux argileux (kaolinite et smectite) et aux minéraux secondaires associés (coffinite, gypse, goethite...). Ce sont ces paramètres spectraux qui peuvent être utilisés à des fins quantitatives grâce à la construction d'abaques en laboratoire à partir de sables synthétiques dans lesquels sont les mélanges minéraux et certains paramètres texturaux des sables (la granulométrie notamment) ont été strictement contrôlés.

Le mémoire est présenté sous la forme de six chapitres qui traitent successivement des points suivants :

Le **chapitre 1** concerne le contexte général de l'étude, le cadre géologique ainsi que de l'échantillonnage réalisé sur le terrain.

Le **chapitre 2** est consacré à la caractérisation et l'interprétation des minéraux argileux dans les formations sédimentaires hôtes des gisements d'uranium qui sont actuellement exploitées à Tortkuduk.

Le **chapitre 3** traite des principes généraux de la spectrométrie infrarouge et des conditions de l'application de la spectrométrie de réflectance VPIR aux minéraux argileux des matériaux sableux analysés.

Le **chapitre 4** présente la méthode de quantification de la smectite et la kaolinite développée à partir de l'établissement de paramètres spectraux (aire de bandes IR spécifiques) et sa justification par l'analyse de larges gammes de sables synthétiques dans lesquels les concentrations en minéraux argileux sont connues.

Le **chapitre 5** porte sur la détermination du seuil de détection et sur l'analyse quantitative par la spectrométrie de réflectance VPIR de la coffinite qui est associée aux minéraux argileux dans les échantillons de sables minéralisés.

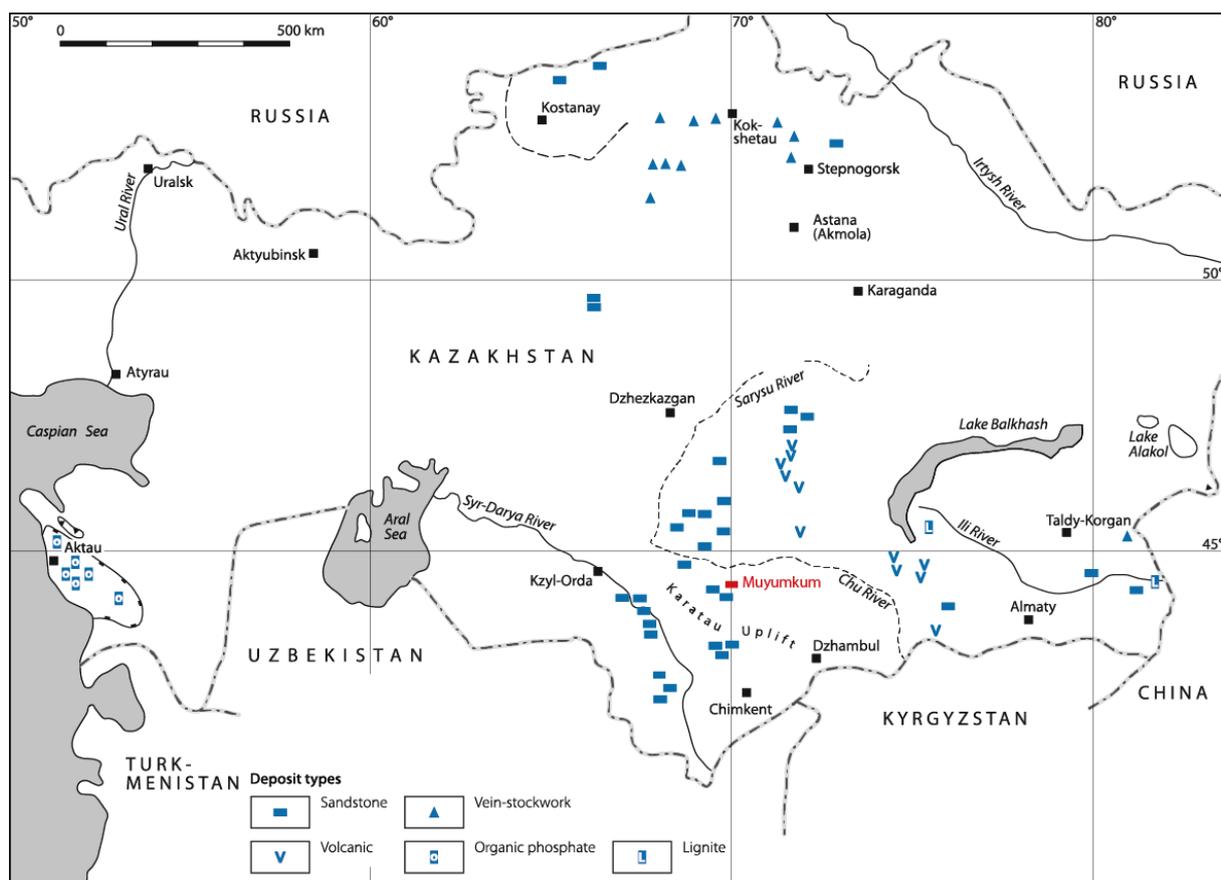
Le **chapitre 6** présentera plusieurs exemples d'application de la méthode de minéralogie quantitative établie pendant le travail de thèse pour répondre aux questionnements impliquant les minéraux argileux dans les gisements d'uranium de type roll-front de Tortkuduk et leur exploitation par ISR. Il abordera également les modalités de son application à d'autres formations géologiques.

***Chapitre I***  
*Cadre général de l'étude*

Cette partie a été rédigée à l'aide des ouvrages très complets de l'IAEA (AIEA 2009), de F. J. Dahlkamp (2009) ainsi que des travaux de Munara (2012) et de (Jaireth et al. 2008, 2016).

## 1. Cadre général de l'étude

KATCO exploite les formations uranifères du gisement de Muyumkum (aussi appelé Moinkum ou Moynkum) situées dans le bassin sédimentaire du Chu-Sarysu, dans la partie centrale du sud du Kazakhstan (**Figure I-1**). Ce bassin artésien s'étend sur plus de 600 km de long (axe NO-SE) et sur 250 km de large (axe NE-SO) depuis la base des montagnes Tian-Shan au SSE jusqu'aux plaines de la mer d'Aral à l'Ouest. Il est délimité au Nord par la rivière Sarysu et au Sud par la chaîne montagneuse de Karatau. Le bassin est drainé par la rivière Chu qui parcourt le bassin depuis le Tian-Shan vers la mer d'Aral. La circulation souterraine s'effectue parallèlement d'Est en Ouest.



**Figure I-1 :** Répartition géographique des différents types de gisements uranifères exploités au Kazakhstan. La chaîne de montagne du Tian-Shan longe la frontière avec le Kirghizistan (Modifié d'après Dahlkamp, 2009).

## 2. Contexte Géologique

Les bassins Chu-Sarysu et Syr-Darya formaient un unique bassin avant leur séparation par l'orogénèse de la chaîne de Karatau pendant le Pliocène. Ils sont constitués de formations sédimentaires du Méso-Cénozoïque déposées en discordance sur des formations d'âge Paléozoïque.

La chaîne de Karatau est composée de calcaires et grès du Dévonien et Carbonifère reposants en discordance sur des schistes datés du Protérozoïque à l'Ordovicien. Cette structure sert de socle aux sédiments du bassin, déposés depuis le Crétacé jusqu'au Quaternaire, qui peuvent atteindre jusqu'à 1700m d'épaisseur.

Le **tableau I-1** présente la stratigraphie simplifiée du bassin du Chu-Sarysu. Les sédiments du bassin sont principalement d'origine continentale, alternant avec des dépôts marins d'environnement peu profonds. La séquence stratigraphique du Mésozoïque se compose d'une succession de formations de sédiments moyens-fins isolés entre eux par des formations continues de sédiments argileux imperméables (Petrov 1998).

Ere	Période / Epoque	Formation(s)	Puissance (m)	Description lithologique
Cénozoïque	Quaternaire - Pliocène		2 - 200	Sables et silts
	Pliocène - Miocène	Todusken	20 - 300	Marnes recouvrant des bancs sableux à lentilles argileuses
	Miocène - Oligocène	Betpak Dala	10 - 50	Sables et marnes
Mésozoïque	Eocène supérieur	Intymak	20 - 150	Argiles grises vertes avec lentilles de sables à la base
	Eocène moyen	Ikansk	5 - 60	Argiles et sables deltaïques, minéralisés
	Eocène inférieur	Uyuk	5 - 65	Argiles et sables deltaïques, minéralisés
	Paleocène	Uvanas Kanjugan	5 - 70	Alternances de sables, graviers et silts d'origine fluviatile ou lacustre, minéralisés
	Crétacé supérieur	Zhalpak, Inkuduk, Mynkuduk	250 - 300	Dépôts cycliques de graviers et sables intercalés avec lentilles argileuses d'origine fluviatile ou lacustre, minéralisés
	Crétacé inférieur	Tantei	0 - 140	Grès recouvert de mudstones
	Jurassic moyen-inférieur		0 - 400	Grès et mudstones
Paléozoïque	Permien - Carbonifère			Silts, grès et calcaires
	Ordovicien - Cambrien			Schistes
Précambrien	Protérozoïque			

Discontinuité

**Tableau I-1** : Stratigraphie simplifiée du bassin du Chu-Sarysu (Petrov, 1998).

Les différentes minéralisations uranifères du bassin sont localisées dans les formations déposées depuis le Crétacé supérieur jusqu'à l'Eocène moyen. Les sédiments proviennent majoritairement d'environnements alluvionnaires, fluviatiles, lacustres et deltaïques. Des sédiments argileux d'environnements marins peu profonds se sont également déposés

pendant une période d'immersion à l'Eocène. L'enfouissement des sédiments gréseux et sableux de ces formations est insuffisant pour permettre leur compaction par diagénèse, en conséquence ils sont généralement très peu consolidés et très perméables.

Cette série stratigraphique Crétacé supérieur – Eocène est confinée du reste du bassin entre les grès et calcaires du Paléozoïque pour la base, et les sédiments marins de l'Eocène supérieur pour le toit. L'activité orogénique du Tian-Shan pendant l'Oligocène est à l'origine de la circulation des eaux souterraines dans les sédiments du Mésozoïque. Ces circulations ont permis la migration et l'accumulation d'éléments chimiques comme l'uranium au niveau des zones de front redox situées à l'interface entre les compartiments réduits et oxydés des aquifères, donnant lieu aux minéralisations de type roll-front exploitées actuellement.

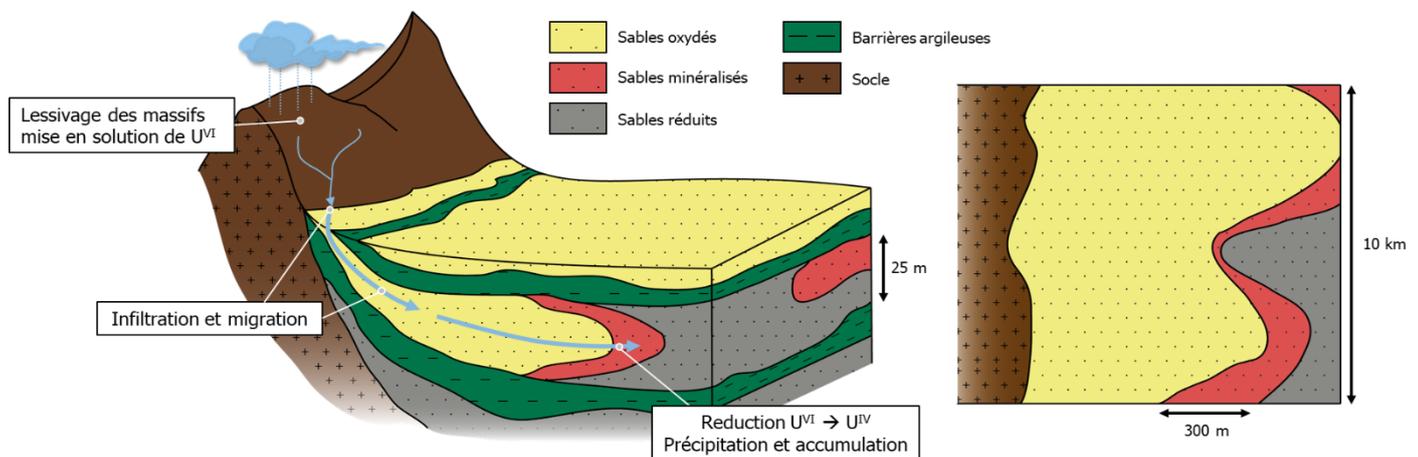
Les formations uranifères de type roll-front du bassin du Chu-Sarysu sont réparties dans 6 horizons stratigraphiques : Zhalpak, Inkuduk et Myunkuduk pour les sédiments du Crétacé supérieur et Uvanas-Kanjagan, Uyük et Ikansk pour les sédiments Paléocène-Eocène, où se situent les roll-front du gisement de Muyumkum exploitées par KATCO. La série stratigraphique du Cénozoïque et la couverture sédimentaire du Quaternaire ne présentent pas de minéralisations uranifères.

### **3. Généralités sur les roll-fronts uranifères**

Les roll-fronts sont un type de gisement que l'on rencontre dans des formations sableuses, isolées au toit et à la base par des formations argileuses très peu perméables. L'ensemble de ces formations sédimentaires est généralement faiblement enfoui et n'a donc subi qu'une diagénèse précoce, les formations sableuses conservent alors une perméabilité suffisamment importante pour permettre la circulation d'eaux souterraines. Les gisements de type roll-front sont caractérisés par la précipitation et l'accumulation de minéraux métalliques d'intérêt économiques tels que U, V, Mo, Se, etc. à l'interface entre des eaux oxydantes d'origine météorique infiltrées avec celles d'aquifère réducteur qui résident dans le bassin sédimentaire (**Figure I-2**). Une des particularités de ce type de gisement est liée à leur mobilité à l'échelle régionale, au gré de la direction et la vitesse de déplacement des interfaces entre aquifères oxydants et réduits dans les bassins considérés (Harshman 1972; Rackley 1972).

Pour les gisements uranifères, l'uranium est mis en solution par lessivage des roches sources par les eaux météoriques puis migre en profondeur sur de très longues distances jusqu'à l'interface avec les eaux de l'aquifère du bassin qui ont été réduites par des agents

réducteurs initialement présents dans l'encaissant sableux (e.g. sulfures, hydrocarbures, matières organiques végétales, activité bactérienne). L'alternance de formations sableuses feldspathiques ou arkosiques d'origine fluviale/deltaïque d'une épaisseur limitée (environ 10 m) avec des formations de sédiments plus fins, déposés dans un bassin intra-cratonique forment un encaissant idéal pour la mise en place de ce type de gisements uranifères à grande échelle, avec des concentrations en uranium les rendant économiquement exploitables.



**Figure I-2 :** Géométrie simplifiée du bassin et étapes de la mise en place d'un roll-front uranifère avec ordre de grandeur de leurs dimensions moyennes pour le gisement de Muyumkum.

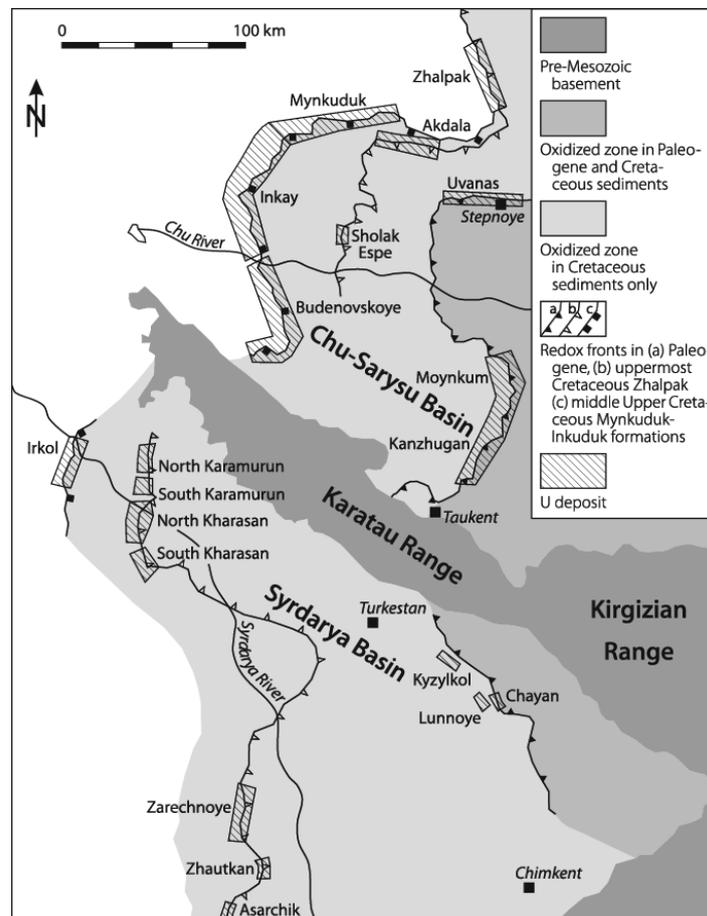
Les paramètres essentiels qui permettent la mise en place de ce type de gisement sont notamment : l'environnement de dépôt avec la lithologie de la roche encaissante et sa perméabilité, le type et la quantité d'agents réducteurs, la chimie des eaux souterraines pour la mise en solution et le transport de l'uranium ainsi que la nature de la roche source. Parmi les principaux gisements uranifères de type roll-fronts exploités dans le monde, on retrouve Crow Butte et Smith Ranch aux Etats-Unis, Bukinay et Sugrally en Ouzbékistan, ainsi que Inkai, Mynkuduk et Muyumkum au Kazakhstan (Dahlkamp 2009; Munara 2012).

### 3.1. Cas du bassin du Chu-Sarysu (Kazakhstan)

Les aquifères du Crétacé Supérieur et du Paléocène-Eocène, confinés entre les formations sédimentaires imperméables du Cénozoïque et du Carbonifère, ont été réduits pendant les premiers stades de la diagenèse. L'infiltration d'eaux météoriques dans ces aquifères a débuté pendant l'orogénèse du Tian-Shan à l'Oligocène. Elle a provoqué l'oxydation de ces formations sédimentaires à l'échelle régionale depuis le Sud-Est du bassin vers le Nord-ouest, et son interface avec les eaux du bassin donne lieu à de multiples fronts d'oxydo-réduction qui peuvent s'étendre sur plus de 300 km selon une direction générale Nord-Sud. Les fronts redox ont progressé dans les aquifères à des vitesses différentes en fonction de la perméabilité des sédiments (de l'ordre de quelques mètres par an). Pour les sédiments du Crétacé Supérieur et de la période Paléocène-Eocène, les fronts redox se situent aujourd'hui à 500 km et 350 km respectivement de la zone de recharge des eaux météoriques à la base des montagnes du Tian-Shan (**Figure I-3**). L'orogénèse des montagnes de Karatau, au Sud du bassin, n'a eu qu'un faible impact sur la position actuelle des fronts redox (Dahlkamp 2009).

Les sédiments du bassin du Chu-Sarysu contiennent très peu de matière organique (0,03-0,05%) par rapport à d'autres bassins accueillant des roll-fronts minéralisés (0,16% au Sud du Texas et 0,5% dans le Wyoming). L'oxydation des formations réduites par apport d'eaux météoriques a permis la décomposition des débris végétaux par activité bactérienne et la libération de gaz au potentiel réducteur (Min et al. 2001). La contribution des minéraux réducteurs présents dans les sédiments (i.e. pyrite et marcassite) est considérée comme

mineure dans la mise en place des corps minéralisés, comparativement à celle des gaz résultants de l'activité bactérienne.



**Figure I-3** : Position actuelle des fronts redox et des roll-fronts minéralisés exploités dans les sédiments des bassins Chu-Sarysu et Syr-Darya (modifié d'après Dahlkamp 2009).

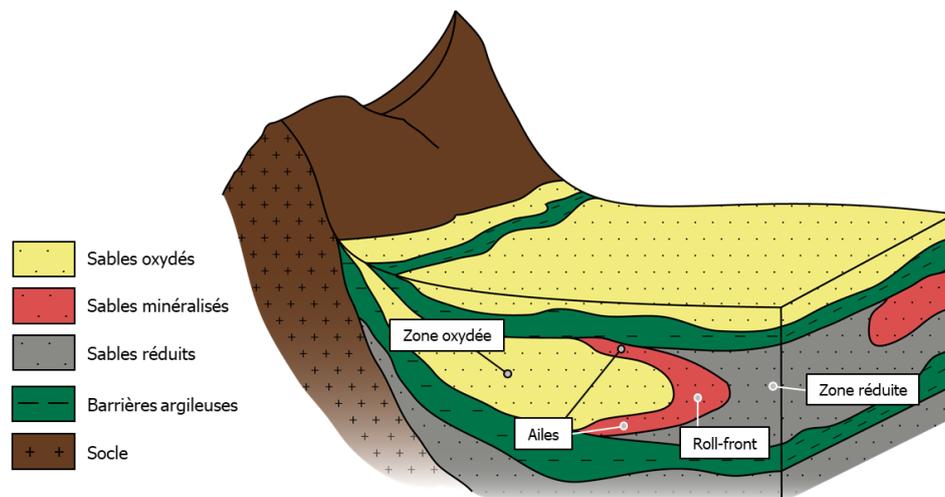
L'uranium transporté en solution par les eaux provient principalement du lessivage des massifs montagneux environnants le bassin. Les intrusions de granite et granodiorite dans la chaîne du Tian-Shan à l'Ordovicien et au Silurien sont considérés comme la source principale d'uranium des formations minéralisées du bassin. Le lessivage pendant l'infiltration de tufs volcaniques, qui peuvent être présents dans les sédiments du Paléocène-Eocène, est également considéré comme une source potentielle d'uranium. L'activité hydrodynamique du bassin du Chu-Sarysu est toujours fonctionnelle et les roll-fronts sont continuellement approvisionnés en eaux oxydantes riches en uranium dissous.

#### 4. Géométrie spécifique des gisements de type roll-front

Les roll-fronts forment une zone d'accumulation temporaire et disséminée de minéraux et d'éléments chimiques qui dépendent des conditions redox de l'encaissant. L'apport continu en eau oxydante par infiltration dans l'aquifère fait lentement progresser le front redox vers l'aval du bassin. Les minéraux sensibles au changement de potentiel redox (Eh) situés à l'arrière du roll-front se dissolvent pour précipiter à nouveau vers l'avant du front redox dès que les conditions le permettent (Harshman and Adams 1981).

En conséquence, la géométrie d'un gisement de type roll-front peut être subdivisée en 3 compartiments (**Figure I-4**) :

- Le compartiment en amont du front, appelé zone oxydée ou zone altérée ;
- Le compartiment contenant la minéralisation, appelé zone minéralisée ;
- Le compartiment en aval du front, appelé zone réduite ou zone stérile.



**Figure I-4** : Géométrie simplifiée des éléments et compartiments d'un gisement d'uranium de type roll-front.

En coupe, la forme générale d'un gisement de type roll-front s'apparente à celle d'un croissant dont la partie convexe, le corps, indique la direction de propagation des eaux souterraines. Dans la zone oxydée et en retrait par rapport au front, à la base et au toit de l'horizon sableux, se trouvent les « ailes » du roll-front. Elles forment deux zones d'accumulation de faible épaisseur (1 - 10 m) dont la progression est retardée par une perméabilité plus faible localement. En comparaison, le corps du roll-front peut atteindre plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur.

La progression du front redox dépend fortement de la perméabilité locale, ainsi les roll-fronts forment des rubans allongés et sinueux qui s'étendent dans les horizons sableux sur des distances allant de 300 m jusqu'à 15 km. Les formations minéralisées ne sont cependant pas toujours continues et l'on peut retrouver régulièrement des lentilles minéralisées isolées au centre des horizons sableux en arrière des roll-fronts. La **figure I-4** schématise de façon idéale la géométrie d'un roll-front, en pratique les roll-fronts sont généralement constitués d'une superposition de fines formations minéralisées individuelles dans un même horizon.

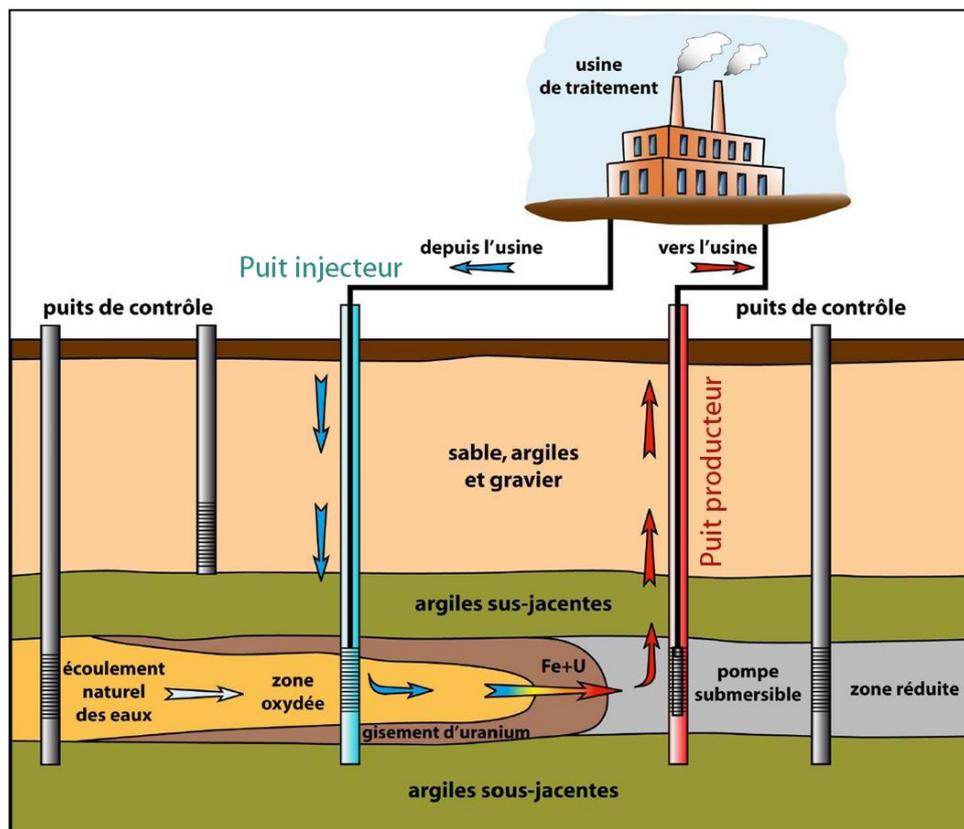
## 5. Généralités sur l'exploitation par lixiviation in situ

Les gisements uranifères de type roll-front sont caractérisés par une teneur en uranium relativement faible (100-800 ppm) répartie dans de grands volumes de roches sédimentaires poreuses et perméables. L'enfouissement des formations uranifères (de quelques centaines de mètres) et la faible consolidation des sédiments rendraient difficilement réalisables et rentables l'utilisation des techniques conventionnelles d'exploitation minière par mines souterraines ou à ciel ouvert.

La technique d'exploitation minière par « lixiviation in situ » ou « in situ Recovery » (ISR) permet de répondre aux exigences structurelles et économiques de ce type de gisement. Cette technique non conventionnelle a pour but de mettre en solution l'élément cible directement dans son encaissant (Seredkin et al. 2016 et références associées). La dissolution des minéraux porteurs est permise grâce à la mise en place d'une circulation de solutions d'extraction. Un réseau de forages permet l'injection des solutions dans l'encaissant puis le pompage des solutions après interaction avec les sables minéralisés et transport vers une usine de traitement en surface où l'élément cible est concentré à nouveau par fixation sur des résines échangeuses (**Figure I-5**). L'exploitation de ces formations uranifères par ISR est utilisée dans le bassin du Chu-Sarysu depuis 1970.

L'uranium étant très peu soluble en conditions réductrices, la dissolution de minéraux porteurs de  $U^{IV}$  nécessite de créer des conditions oxydantes. Les minéraux uranifères naturels restent globalement peu solubles pour des pH compris entre 4 et 10. Les solutions requises pour leur dissolution doivent avoir des valeurs de pH très faibles ou très fortes, on parle alors d'ISR par voie acide ou voie alcaline respectivement. L'ISR par voie alcaline

est utilisée de préférence pour les formations minéralisées localisées dans des encaissants carbonatés qui constituent de gros consommateur d'acide.



**Figure I-5** : Schéma de fonctionnement de l'exploitation d'un gisement de type roll-front par lixiviation in situ (modifié d'après Ben Simon, 2011).

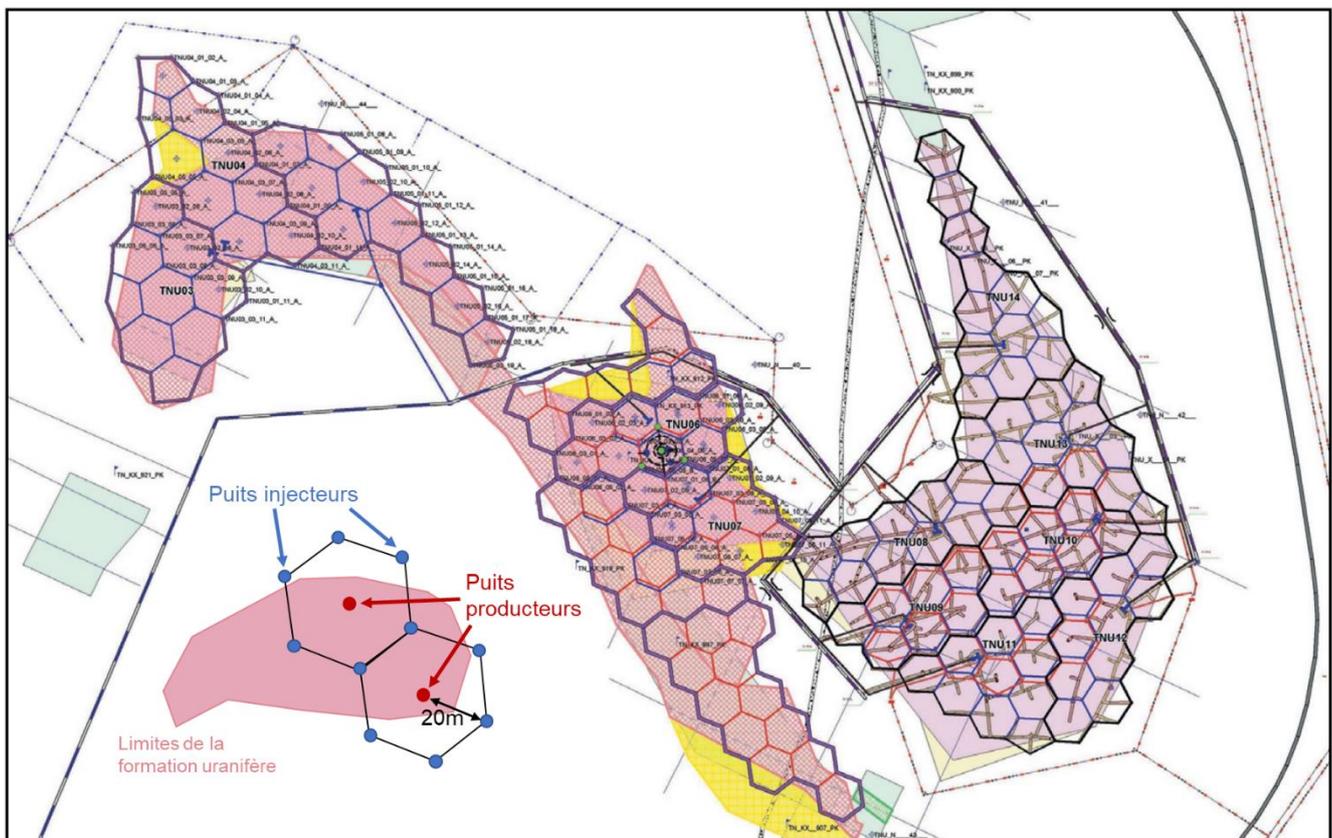
KATCO exploite les différentes formations uranifères du gisement de Muyumkum par ISR acide. Les eaux souterraines sont pompées, acidifiées puis réinjectées dans l'aquifère. L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est le principal agent utilisé, il est continuellement ajouté à raison de 8 à 15 g/L pour atteindre le pH cible de 1,5 des solutions de lixiviation (Schmitt et al. 2013).

Au niveau du roll-front, on distingue deux types de forages : les puits injecteurs et les puits de pompage dits « producteurs ». Les forages sont réalisés de manière à limiter les échanges entre aquifères sus et sous-jacents. Les solutions sont injectées et pompées dans l'aquifère cible à l'aide de crépines. Les puits injecteurs sont disposés à proximité ou directement dans la formation minéralisée. Les puits producteurs sont disposés dans le même aquifère, de façon à contraindre la solution de lixiviation à traverser la formation minéralisée pour rejoindre les puits producteurs.

La solution de lixiviation injectée va progressivement mettre en solution l'uranium par dissolution de ses minéraux porteurs. Cette solution chargée en uranium dissous (10-200 mg/L) est ensuite pompée vers la surface et transportée par canalisations jusqu'à l'usine de traitement où l'uranium est récupéré à l'aide de résines échangeuses. Le pH de la solution de lixiviation est ajusté par ajout d'acide sulfurique et elle est réintroduite dans le circuit vers les puits injecteurs pour se charger à nouveau en uranium et recommencer un cycle. Ce circuit fermé est parcouru par les solutions de lixiviation de manière continue pendant la durée de l'exploitation de la zone minéralisée, qui varie de 3 à 5 ans. Un équilibre est maintenu entre les débits d'injection et de pompage pour éviter l'épanchement d'un panache acide dans l'aquifère. Cette technique d'exploitation ne présente pas d'impact notable sur la dynamique des eaux souterraines régionales.

L'exploitation d'un roll-front s'assimile alors à la gestion d'un champ de puits injecteurs et producteurs disposés selon les contours de la formation uranifère (**Figure I-6**). La maille élémentaire de cette disposition est appelée « cellule », il s'agit de l'assemblage de 3 à 6 puits injecteurs disposés autour d'un puit producteur. Les regroupements de cellules adjacentes sont appelés « blocs », ils sont associés à un local technique qui regroupe les canalisations d'injection et production, le système d'ajustement du pH et gère le transport des solutions jusqu'à l'usine de traitement. En surface, la technique d'exploitation par ISR a un impact très limité, seules les têtes des forages et les installations de contrôle et gestion sont visibles. Les canalisations sont généralement enfouies pour lutter contre le gel.

Les faibles coûts de mise en œuvre de ce type d'installation permettent d'exploiter des formations de faibles teneurs en U mais à grand tonnage, sans transport de minerai ou de résidus de mine. L'exploitation par ISR permet de récupérer près de 85% de l'uranium contenu dans les formations minéralisées de type roll-front, pour un coût de production total le plus faible du marché (Schmitt et al. 2013).



**Figure I-6 :** Assemblage des puits en blocs pour l'exploitation ISR d'un gisement uranifère de type roll-front (modifié d'après (Schmitt et al. 2013)).

Après l'arrêt de la production, un suivi de l'impact environnemental de l'exploitation par ISR sur la géochimie des aquifères est réalisé pendant 20 ans pour les blocs les plus anciens. En surface la réhabilitation ne pose pas de problèmes, les ouvrages sont retirés et les puits bouchés.

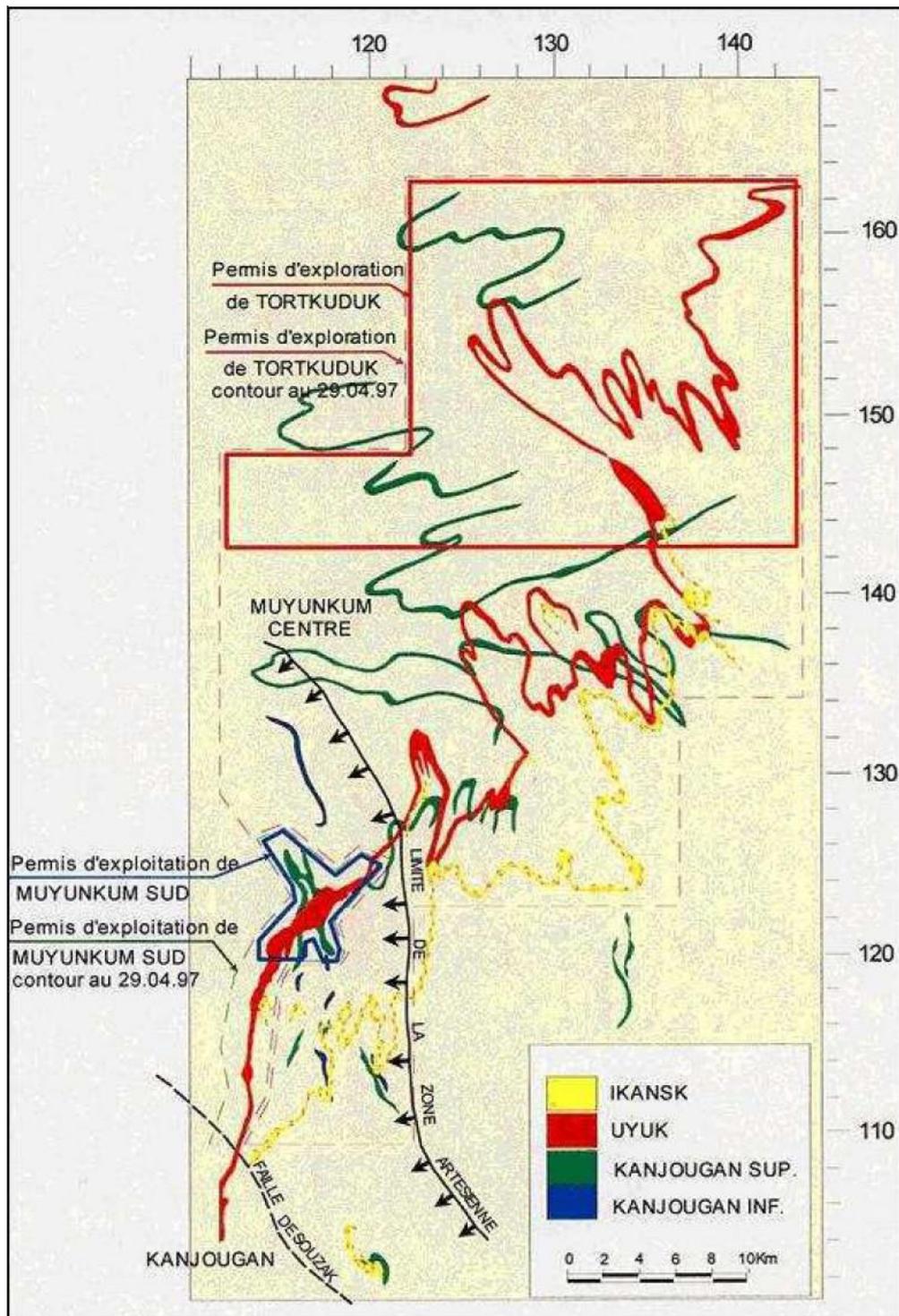
Du point de vue minéralogique, les minéraux uranifères sont majoritairement dissous tandis que les autres minéraux de l'encaissant : feldspaths, minéraux argileux et carbonates montrent des marques de dissolution (Robin et al. 2015). La concentration élevée en sulfates pendant l'exploitation ISR acide conduit à la formation de gypse et sulfates d'alumine qui persistent après exploitation. Du point de vue chimique, les eaux souterraines retrouvent progressivement des concentrations proches des conditions initiales de l'aquifère, on parle d'atténuation naturelle. La rencontre des eaux exploitées avec le milieu réducteur en aval et la dynamique naturelle des eaux souterraines du bassin participent à cette atténuation naturelle. Une réhabilitation active, mais coûteuse pour l'exploitant, peut être envisagée dans les cas où la zone en aval ne présente pas de conditions favorables à l'atténuation naturelle.

## 6. Le gisement de Muyumkum

Le gisement de Muyumkum a été découvert en 1972, il est décomposé en trois secteurs : Muyumkum-Sud, Muyumkum-Centre et Muyumkum-Nord aussi appelé Tortkuduk (**Figure I-7**). Les différentes formations uranifères du gisement de Muyumkum sont orientées Nord-Sud, le long du front redox. Ces formations ont une morphologie typique de roll-fronts avec la présence d'un corps minéralisé au milieu de l'horizon et des ailes moins épaisses en retrait, au toit et à la base de l'horizon (Dahlkamp 2009). L'aile du toit est généralement absente alors que celle de la base peut être observée jusqu'à plusieurs centaines de mètres en arrière du corps du roll-front. Cette asymétrie est due à la présence d'une quantité importante d'agents réducteurs à la base des formations sableuses. Les ailes à la base des horizons sableux sont les parties les plus minéralisées en amont du front, leur épaisseur varie de 10 cm jusqu'à 12 m. Les corps des roll-front peuvent atteindre 25 m d'épaisseur et s'étendre sur plus de 300 m dans la direction de propagation des eaux souterraines.

Les formations minéralisées du gisement de Muyumkum se répartissent dans les sédiments de la période Paléocène-Eocène selon trois horizons isolés les uns des autres : Kanjugan, Uyük et Ikansk. Ces formations sableuses sont situées entre 220 et 520 m de profondeur dans des sables arkosiques gris, moyen-grossiers et très peu consolidés. Le matériel détritique inclus des grains sub-anguleux de quartz, feldspaths, muscovite,

biotite, des minéraux argileux ainsi que des minéraux accessoires (pyrite, goethite, calcite, apatite, ilménite).



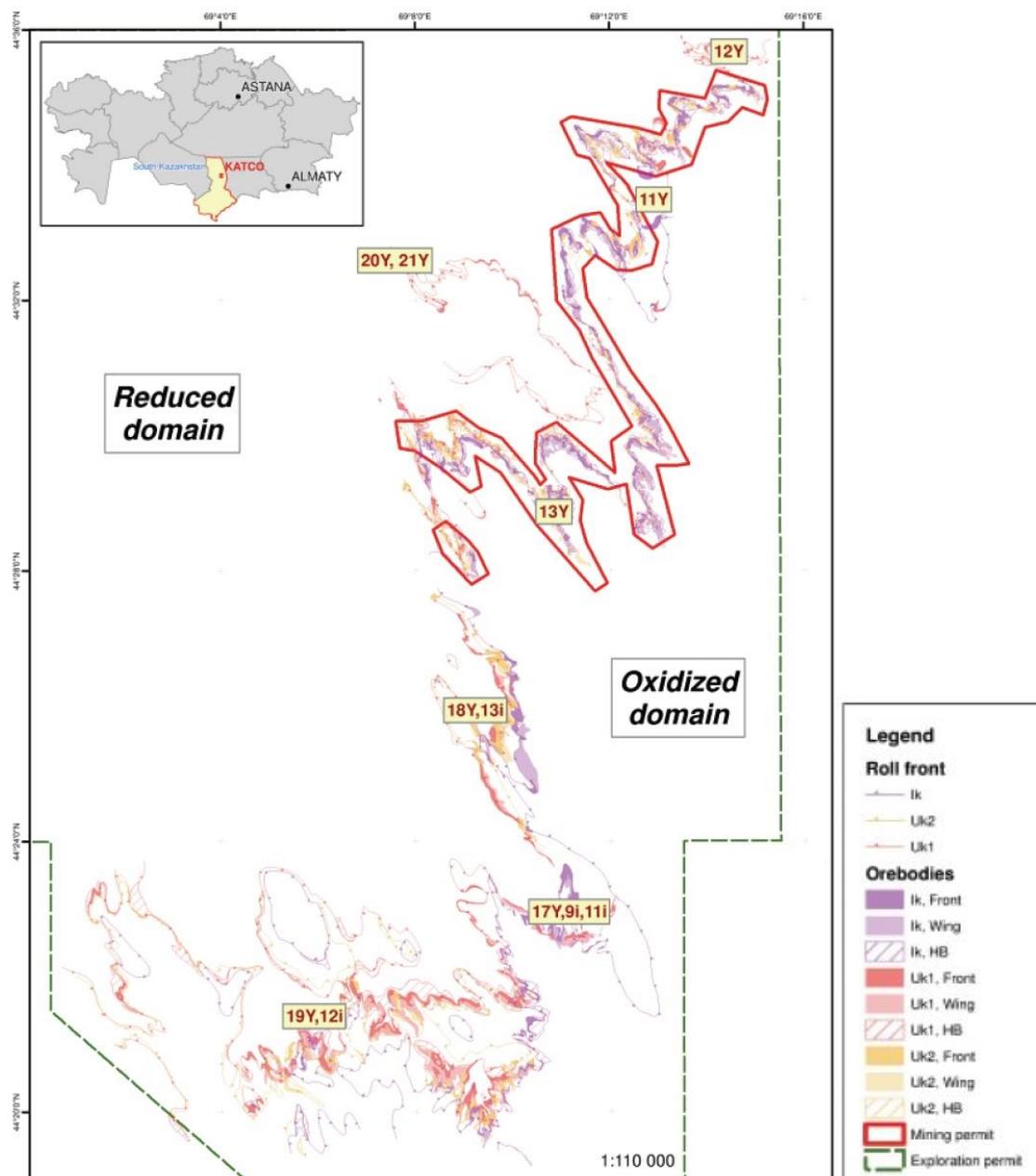
**Figure I-7 :** Carte (non actualisée) montrant la disposition générale et la répartition des roll-fronts au sein du gisement de Muyumkum (d'après Ben Simon 2011).

Les formations uranifères de Muyumkum Sud et Tortkuduk sont exploitées par ISR acide depuis 2004 par KATCO. La partie Sud du secteur de Tortkuduk est divisée en plusieurs

sous-parties (gîtes) nommées en fonction de la formation sédimentaire contenant les formations minéralisées :

- 17Y, 18Y et 19Y pour les formations minéralisées de l'Uyuk ;
- 9i, 11i, 12i, 13i pour les formations minéralisées de l'Ikansk.

La **Figure I-8** représente l'emplacement des fronts redox et des formations uranifères pour la partie Sud de Tortkuduk. Les formations minéralisées se situent à des profondeurs comprises entre 380 et 510m.



**Figure I-8 :** Disposition détaillée des formations uranifères de type roll-front et fronts redox de la partie Sud de Tortkuduk du gisement de Muyumkum (d'après Mathieu et al., 2015).

Les formations minéralisées du gîte 17Y-9i-11i sont contenues dans les formations sédimentaires Uyük et Ikansk. L'épaisseur de ces deux formations varie entre 2 et 25 m. Les formations minéralisées du gîte 18Y-13i sont contenues dans une même formation sédimentaire qui combine Uyük et Ikansk dont l'épaisseur varie entre 45 et 65 m.

Les échantillons étudiés dans ce mémoire proviennent principalement des formations 19Y, 12i et 17Y, dont la disposition sera détaillée dans une partie spécifique de ce mémoire.

En 2009, le gisement de Muyumkum recensait 31 formations minéralisées, la plupart contenues dans la formation Uyük. La concentration en minéraux uranifères est très variée dans les différentes formations. La teneur moyenne en uranium des gisements de Muyumkum est d'environ 0,06% U avec une variation comprise entre 0,02 et 0,78% U (Dahlkamp 2009).

### **6.1. Minéralisation uranifère de Tortkuduk**

Au niveau des roll-fronts, la minéralisation est composée majoritairement de coffinite  $U(SiO_4)$  avec des teneurs variables en P et Ca. La coffinite se présente sous forme de grains micrométriques agrégés à la surface des sulfures (i.e. pyrite, marcassite) et des minéraux argileux, ou disséminée sur les surfaces des grains aux parois des pores de l'encaissant (Mathieu et al. 2015). Ces agrégats de grains de coffinite se présentent également comme un ciment reliant les grains détritiques, riches en pyrites. Des fragments centimétriques de lignite se retrouvent communément à la base des séquences sédimentaires. Ces fragments sont remplacés par une association de pyrite et coffinite riche en phosphore. La minéralisation est complétée par l'uraninite qui se retrouve dans les zones les plus riches en uranium.

Les formations minéralisées présentent aussi des teneurs significatives en éléments chimiques tels que : As, Ge, Mo, Re, Se, V, Y et terres rares. La distribution de ces éléments est typique de la structure d'un roll-front avec la présence de Se, As et V dans la partie oxydée ; Mo dans la partie réduite et Re dans chacun des compartiments du front.

Les données de datations  $^{207}P/^{235}U$  des minéraux uranifères provenant des différentes formations du bassin du Chu-Sarysu indiquent des âges de formation qui varient entre 35 et 22 Ma. Les minéraux uranifères situés à l'avant du front montrent des âges plus récents, entre 250 et 100 ka, qui témoignent du fonctionnement toujours actuel du roll-front. (Fyodorov, 2002). Une étude spécifique sur la datation  $^{207}P/^{235}U$  des phases uranifères

provenant de Tortkuduk indique des âges de minéralisation compris entre 2 Ma (gîte 17Y) et 20 Ma (gîtes 11Y, 12Y et 18Y) (Mathieu et al. 2015).

Ces âges de minéralisation à l'échelle du bassin concordent avec l'orogénèse du Tian-Shan à l'Oligocène et du début de l'oxydation régionale par infiltration d'eaux dans les milieux confinés.

## 7. Stratégie de l'échantillonnage

L'objectif principal de ce travail de thèse consiste à étudier de manière quantitative la répartition des minéraux argileux à l'échelle d'un roll-front. Le gîte 19Y de Tortkuduk est, en 2014, en cours d'exploration et possède un très grand nombre d'échantillons et d'analyses disponibles (Ewington et Roy, 2011). Pour l'exploration du gîte 19Y, KATCO a réalisé plus de 1150 forages répartis sur plus de 20 profils pour un total de près de 16000 échantillons de picking (Octobre 2014). Au niveau du roll-front la densité de forages est importante avec un espacement minimum entre deux forages de 50 m. L'ensemble de ces échantillons et de leurs données a été mis à disposition par KATCO pour la réalisation de cette thèse.

A partir de la carte d'exploration du gîte 19Y, l'étude a été limitée à la zone d'environ 25km<sup>2</sup>, encadrée en noir sur la **Figure I-9**. La sélection des forages à partir desquels l'échantillonnage serait réalisé s'est faite pour répondre à deux critères :

- La position des échantillons par rapport au roll-front : afin de pouvoir juger de la variabilité et de la répartition des minéraux argileux à l'échelle du gîte, des forages ont été sélectionnés dans les compartiments oxydés en amont, réduits en aval et au niveau du roll-front.
- La distance des échantillons par rapport au roll-front : dans l'optique de pouvoir identifier l'enregistrement du passage de la minéralisation dans l'aquifère à l'aide des minéraux argileux, des forages ont été choisis pour être à des distances variables en amont et en aval du front. Les forages disponibles les plus éloignés, en amont et en aval du roll-front, ont également été échantillonnés pour constituer le fond régional de ces compartiments oxydés et réduits.

L'étude des échantillons s'est déroulée en deux temps avec tout d'abord une étude de faisabilité sur quelques échantillons provenant de trois profils de forages du gîte 17Y. Une fois les méthodes de quantification élaborées, elles ont été mises en place sur le gîte 19Y

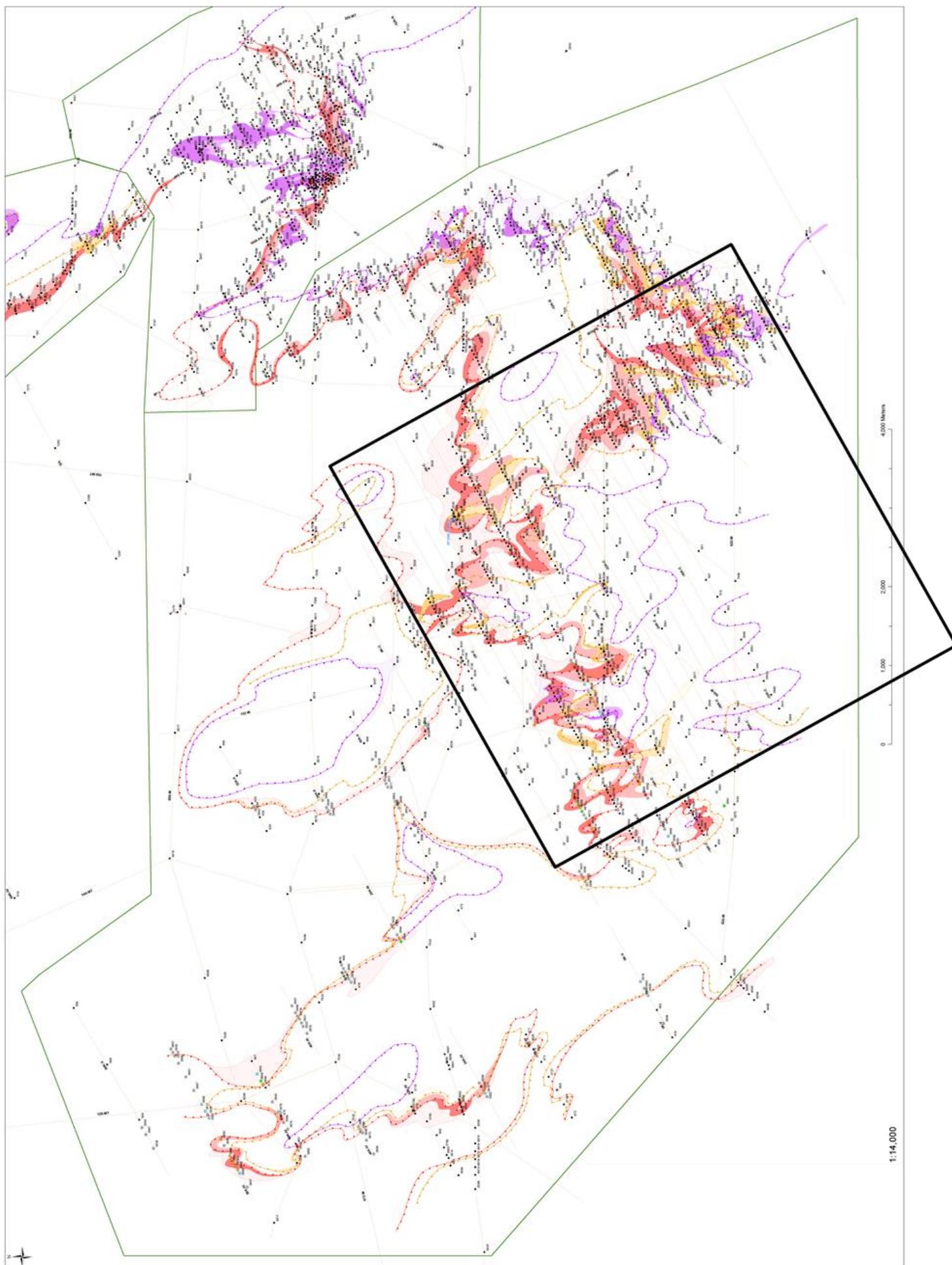
dont l'abondance des forages permet d'obtenir des résultats à l'échelle globale du roll-front.

### **7.1. Procédure d'échantillonnage « picking »**

Dans un souci de minimisation de l'espace occupé par les carottes de forage stockées, une procédure d'échantillonnage a été mise en place par KATCO. Cette procédure, appelée « picking », permet de récupérer de manière systématique un échantillon de carotte tous les mètres afin d'en conserver uniquement quelques dizaines de grammes (Shurilov et Delmas, 2011). Seules les carottes minéralisées ou provenant de profils d'essais sont conservées intégralement. Les carottes non minéralisées, dites « stériles », ne sont pas conservées après l'échantillonnage par picking.

La procédure de picking démarre à chaque fois que les carottes d'un nouveau forage sont mises à disposition par les équipes de géologue de KATCO. Les carottes sont d'abord sectionnées en deux, puis tous les mètres, une portion est prélevée au cœur de la carotte. Il est important de noter que ces prélèvements sont estimés représentatifs d'une colonne d'un mètre de sédiments et considérés homogènes par les géologues sur site. Les anomalies de faciès, les hétérogénéités lithologiques sont également échantillonnées ponctuellement.

Lors de la récupération, un soin particulier a été apporté pour éviter une éventuelle pollution des échantillons liée aux boues de forage. Ces dernières peuvent contenir des minéraux argileux (bentonites) qui pourraient nuire aux méthodes de quantifications des argiles. Il est en effet très courant que les échantillons qui présentent une grande porosité montrent une consolidation anormale, due à l'intrusion de boues pendant la phase de récupération des carottes.



**Figure I-9** : Localisation de la zone d'étude sur le gîte 19Y de Tortkuduk.

Les échantillons de picking sont ensuite placés dans des gobelets plastiques pour être analysés directement sur place en fluorescence de rayons-X, à l'aide d'un analyseur portable Olympus « Delta » et en proche infrarouge, à l'aide du spectromètre portable ASD « TerraSpec4 ».

Les échantillons sont ensuite placés dans des sachets en plastique, étiquetés et stockés dans des boîtes en carton dans la carothèque du site minier. Compte tenu de la très faible consolidation initiale des sables, l'échantillon final est le plus souvent désagrégé. La masse de celui-ci varie entre 10 et 100 g. Cette procédure permet de conserver un maximum d'informations en un minimum de place.

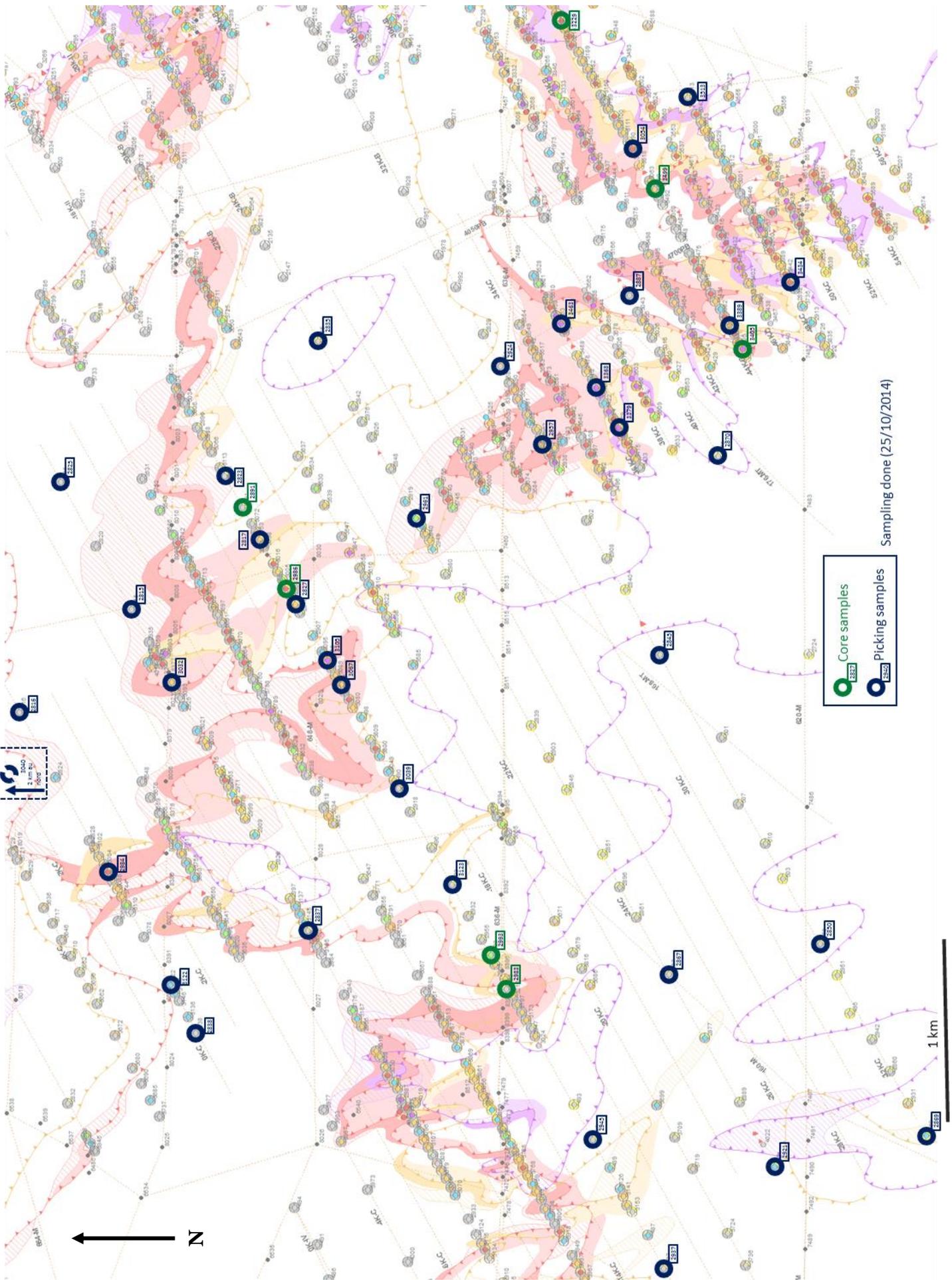
## **7.2. Echantillonnage des gîtes 17Y et 19Y**

Les échantillons du gîte 17Y ont été prélevés en octobre 2014 au centre d'innovation minière (CIM) d'Orano à Bessines-sur-Gartempe, ceux du gîte 19Y ont été prélevés lors d'une mission sur le site de Tortkuduk. Dans les deux cas, l'analyse des spectres infrarouge acquis par Terraspec réalisée à l'aide du logiciel « The Spectral Geologist » (TSG) a largement simplifié la sélection des échantillons à l'aide d'outils numériques permettant le tri des 16000 échantillons (19Y) et 540 échantillons (17Y) disponibles selon le ou les critères choisis (e.g. formation, lithologie, compartiment, teneur en U). Une section détaillée sur l'utilisation de TSG sera présentée dans le chapitre suivant.

36 forages de la zone d'étude du gîte 19Y ont été sélectionnés pour répondre au mieux à la stratégie d'échantillonnage détaillée dans la partie précédente (**Figure I-10**). Pour chaque forage, entre 8 et 26 échantillons ont été sélectionnés pour représenter systématiquement chacun des principaux faciès lithologiques rencontrés dans les trois formations Intymak, Ikansk et Uyük. La formation Kanjugan a également été prélevée de façon plus ponctuelle. Un total de 620 échantillons de picking et 93 échantillons de carotte ont ainsi été prélevés.

L'échantillonnage du gîte 17Y est plus modeste avec un total de 142 échantillons sélectionnés, répartis sur 10 forages de 2 profils (-16 et -40).

Pour chacun des profils des gîtes 17Y et 19Y, KATCO a mis à disposition des coupes géologiques simplifiées présentant la position des forages et de la minéralisation ainsi que l'état redox de l'encaissant. Ces coupes serviront de base pour exposer nos résultats dans la suite de ce mémoire.



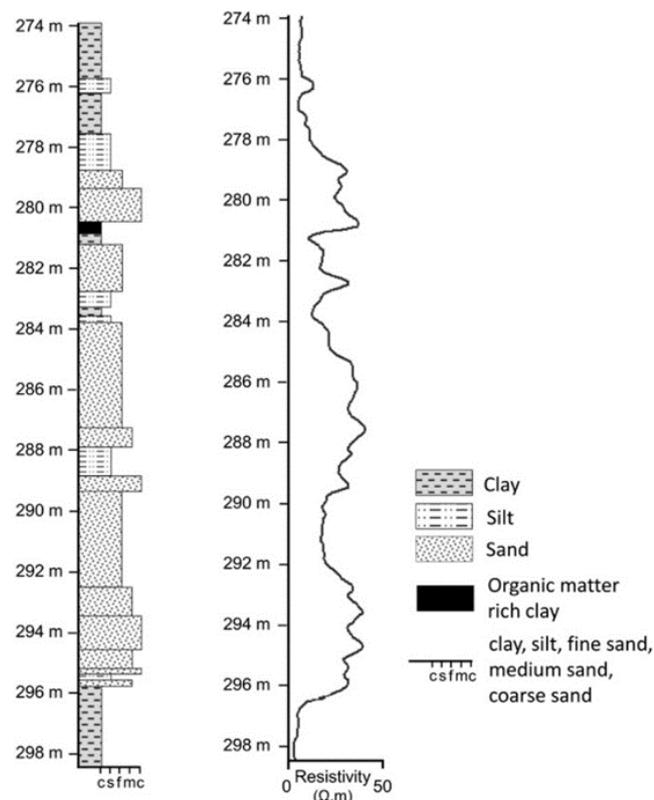
**Figure I-10** : Position des forages sélectionnés dans la zone d'étude du gîte 19Y de Tortkuduk (le figuré rose indique la position du roll-front dans la formation Uyuk. Le rose foncé et le rose pâle indique le corps et l'aile du roll-front respectivement).



**Chapitre II**  
*Caractérisation des argiles des formations  
sédimentaires de Tortkuduk*

Les données de pétrographie et minéralogie des différents faciès sédimentaires des formations Ikansk et Uyük qui sont présentées dans ce chapitre constituent la synthèse de plusieurs études ayant fait l'objet de rapports techniques pour la société Orano (Robin, 2012 ; Hebert, 2013, 2014 ; Forestier, 2016) sur des échantillons provenant du profil 600PA (gîte 17Y, zone non exploitée) dédié à la caractérisation des réservoirs Uyük et Ikansk. Ces données sont globalement en accord avec les travaux antérieurs de J. Dahlkamp (2009) et A. Munara (2012). Ces travaux ont donné lieu à la publication d'un article dans la revue *Sedimentary Geology* (Robin et al. 2015) qui est annexée à ce mémoire et qui traite plus spécifiquement des propriétés des minéraux argileux rencontrés dans ces formations. La minéralogie des échantillons a été vérifiée de façon ponctuelle dans les différents compartiments du gîte 19Y afin de vérifier l'extension régionale des observations réalisées sur le profil 600 PA (gîte 17Y).

Les échantillons sableux qui font l'objet de ce chapitre proviennent d'une séquence sédimentaire de 25 m de sables de l'Eocène inférieur, limitée au toit et à la base par d'épaisses barrières argileuses (**Figure II-1**).

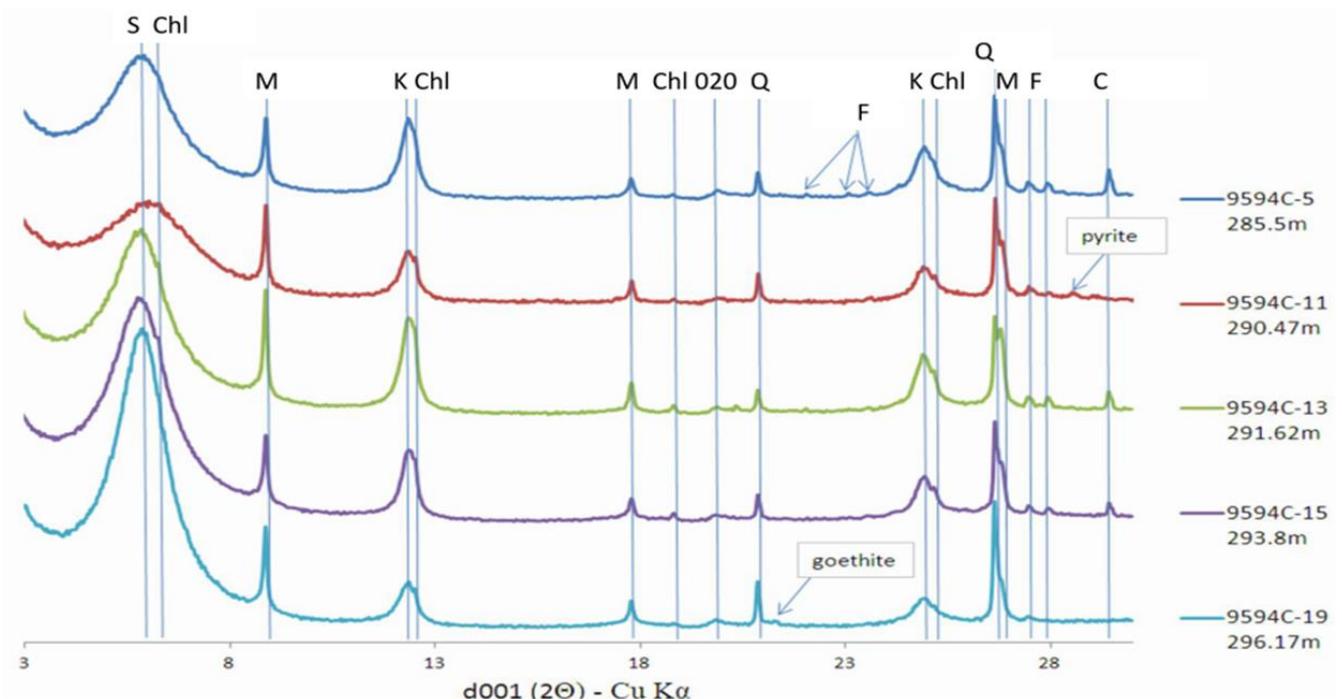


**Figure II-1** : Log stratigraphique et de résistivité des formations Ikansk et Uyük (Eocène inférieur) au niveau du site de Tortkuduk (d'après Robin et al., 2015).

Cette séquence est divisée en deux formations : (i) la formation Ikansk, dans la partie supérieure de la colonne sédimentaire, composée d'une succession de niveaux de sables et argiles avec à son toit un niveau micro-conglomératique riche en galets d'argiles et (ii) la formation Uyük, dans la partie inférieure de la colonne, qui consiste en une succession de niveaux de sables moyen-fins et argiles. L'enfouissement maximum de la formation Uyük au niveau du gisement de Muyumkum se situe entre 500 et 600 m. Ces deux formations sableuses ont subi un début de diagénèse (éogénèse) dans des conditions de faible enfouissement et ne montre pas les marques d'une compaction. Les forages d'exploration et de production réalisés à Muyumkum se situent entre 200 et 300 m de profondeur en moyenne.

## 1. Description des différents faciès lithologiques de Tortkuduk

Les argiles massives constituent les principales barrières de confinement des aquifères sableux Intymak, Ikansk et Uyük. Elles sont constituées de smectite, kaolinite, d'un interstratifié kaolinite-smectite, de chlorites et de rares glauconites dans la formation Ikansk (Robin, 2012 ; **Figure II-2**).



**Figure II-2** : Diffractogrammes RX de lame orientée de fractions fines (<10 μm) en fonction de la profondeur pour un même forage (Ikansk et Uyük). S : smectite, Chl : chlorite, M : muscovite, K : kaolinite, Q : quartz, F : feldspaths, C : calcite (d'après Robin, 2012).

Les silts argileux sont constitués de grains très fins ( $< 63 \mu\text{m}$ ) de quartz, feldspaths et micas mélangés à la matrice argileuse. Ces argiles massives se retrouvent également disséminées dans les formations sableuses sous forme de lentilles ou de petits galets auquel fait référence le faciès « sables à galets d'argiles ».

Les argiles massives et les silts argileux ont différentes teintes : généralement vert ou beige, de gris à noir en milieu réducteur et de rouge à marron en milieu oxydé. On retrouve aussi des argiles « bariolées » à la base de l'Uyuk, marquant la séparation avec le Kanjugan et dont l'aspect multicolore est attribué à la présence d'oxy-hydroxydes de fer. Un niveau de grès carbonatés marque la séparation entre les formations Intymak et Ikansk.

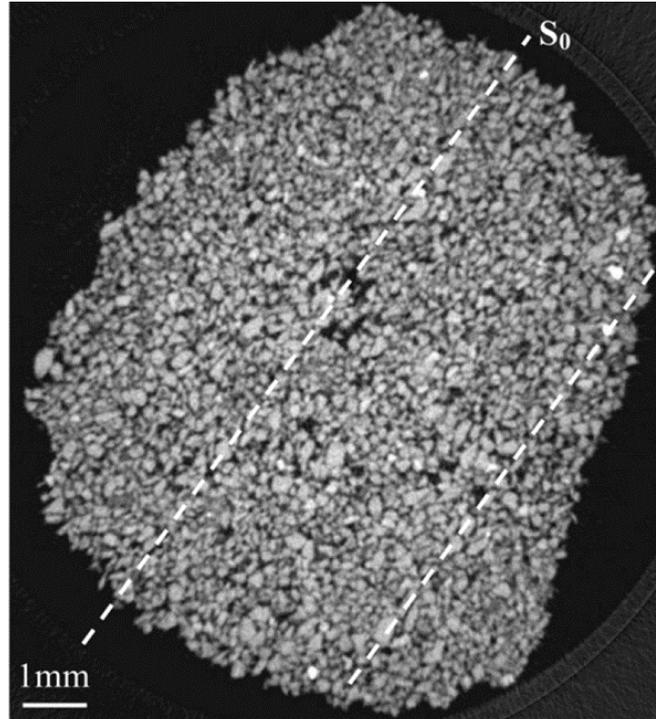
Les minéraux détritiques qui composent les sables sont des grains sub-anguleux à anguleux de quartz et feldspaths : microcline, orthoclase ainsi que de rares albites associées à des lithoclastes majoritairement de nature granitique (ou granitoïde). Les phyllosilicates détritiques sont principalement représentés par la muscovite avec quelques chlorites et biotites. Les principaux minéraux accessoires observés sont l'ilménite, l'anatase, la tourmaline et le zircon. La calcite, le gypse et la goethite ont été observés plus rarement.



**Figure II-3** : Echantillon d'un compartiment minéralisé (350 ppm U), proche de la base de l'Uyuk. On peut distinguer un sable moyen gris clair peu consolidé et une partie argileuse plus foncée qui contient des fragments de lignite.

La classification des sables se fait selon leur granulométrie. On retrouve ainsi les sables très fins avec une taille de grain comprise entre 63 et 125  $\mu\text{m}$ , les sables fins ( $< 250 \mu\text{m}$ ), les sables moyens (250-500  $\mu\text{m}$ ), les sables moyens-grossiers (500 – 1000  $\mu\text{m}$ ) et les sables

très grossiers dont la taille des grains dépasse le millimètre. Les faciès les plus grossiers contiennent des fragments de lignite, parfois abondants, qui se retrouvent à la base des formations (**Figure II-3**). Les formations uranifères de l'Ikansk et Uyk sont principalement localisées dans des sables moyens à grossiers. La porosité des sables moyens et fins est forte (**Figure II-4**) malgré la présence locale d'une matrice plus fine contenant le même assemblage minéralogique détritique que les sables grossiers.



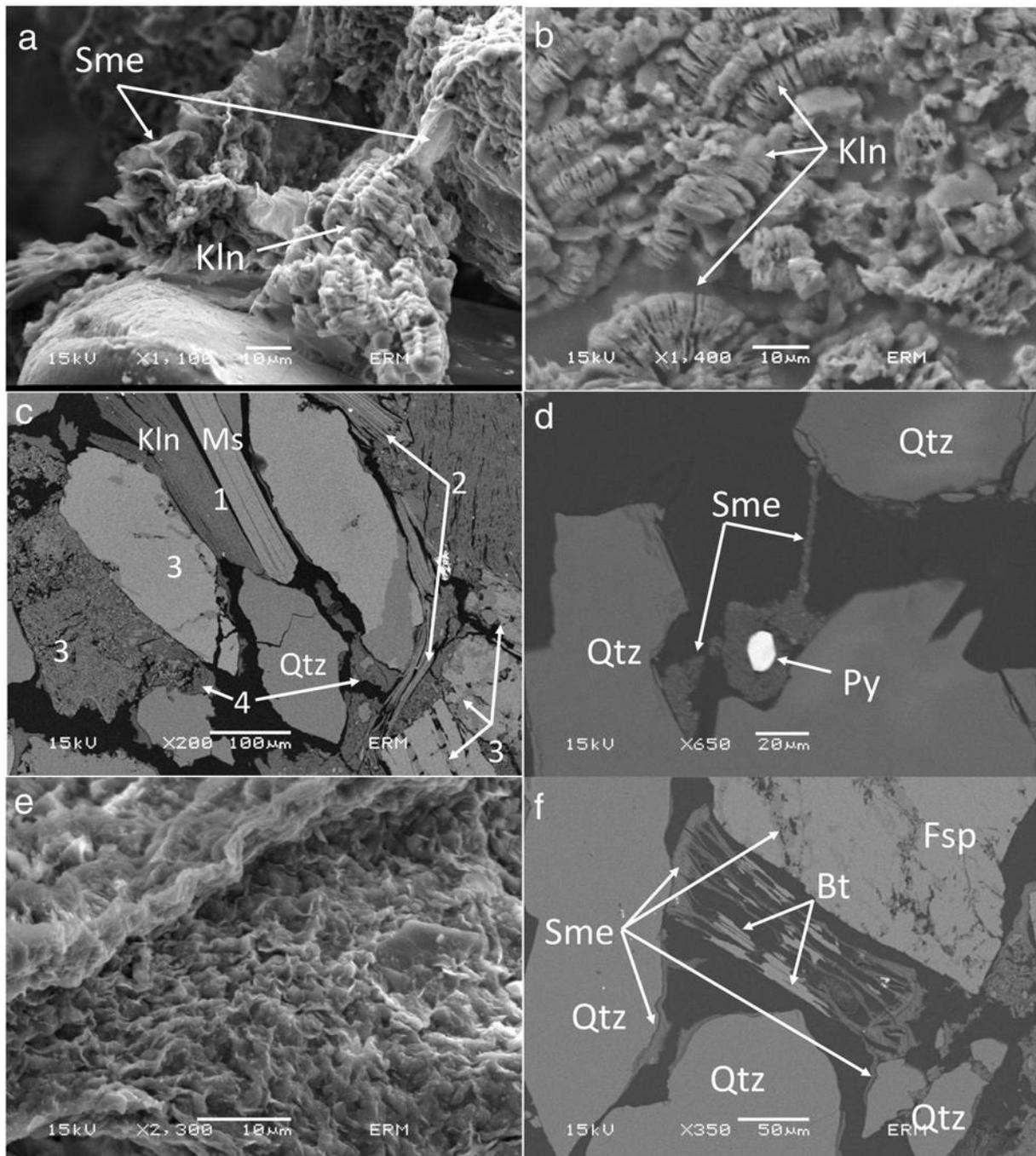
**Figure II-4** : Radiographie par microtomographie de RX d'une section de carotte de forage révélant une importante porosité et une organisation des grains préservée selon l'axe  $S_0$ .

## 2. Pétrographie des minéraux argileux dans les sables

L'observation au microscope électronique des échantillons de sable provenant des différents compartiments du roll-front a permis de distinguer partout deux minéraux argileux authigènes : la kaolinite et la smectite qui recouvrent plus ou moins la surface des grains détritiques dans tous les échantillons sableux étudiés de Tortkuduk (**Figure II-5a**).

La kaolinite observée dans les sables des différents compartiments du roll-front se présente sous deux habitus communs : (i) en vermicules (**Figure II-5b**), un assemblage de feuillets hexagonaux superposés horizontalement, situé sur les surfaces des grains détritiques et (ii) en pseudomorphose partielle des grains de muscovite détritique (**Figure**

**II-5c).** La présence de vermicules de kaolinite indique une origine diagenétique (Khidir and Catuneanu 2009), alors que la kaolinite qui remplace partiellement la muscovite peut

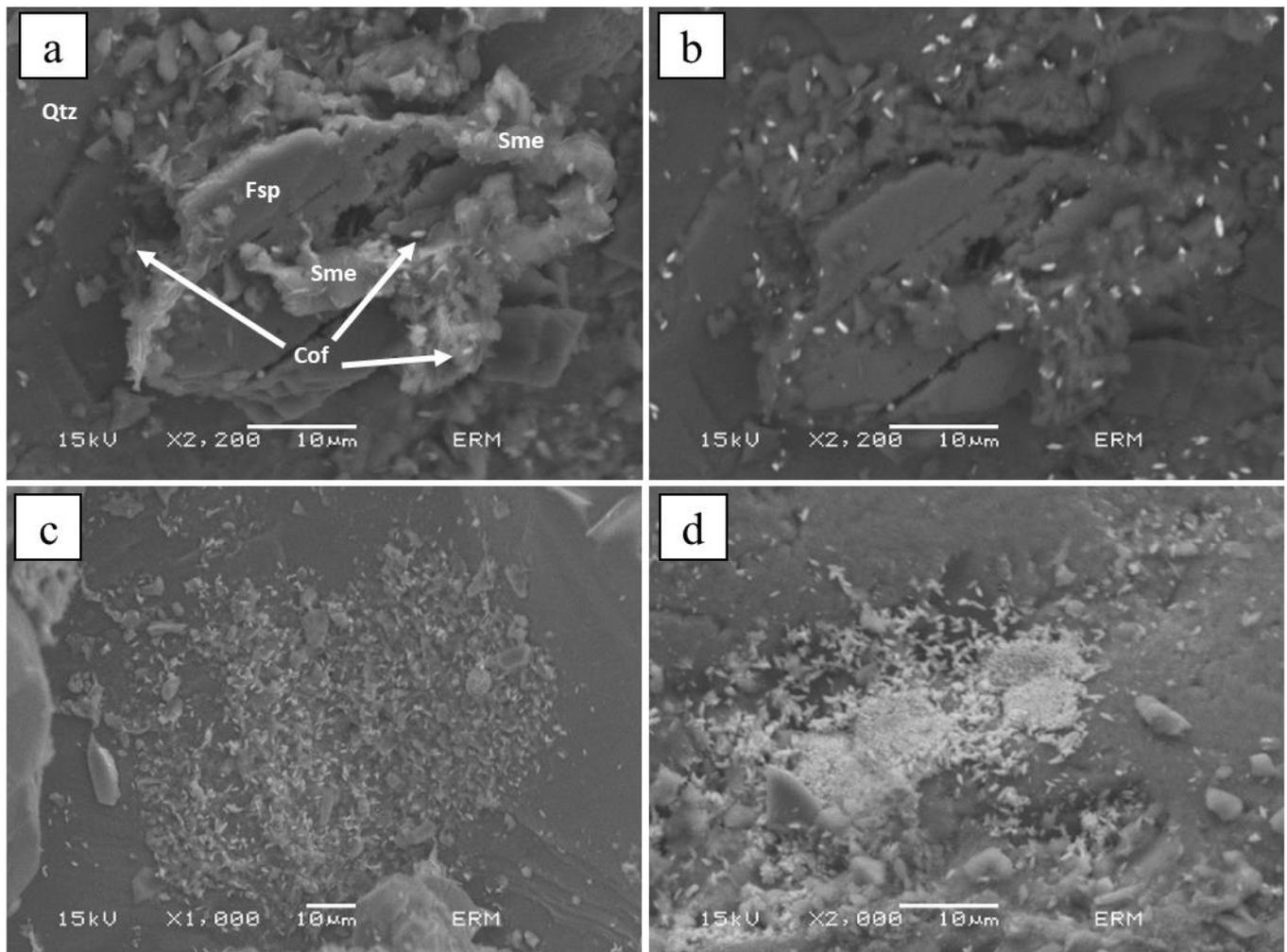


avoir une origine détritique.

**Figure II-5 :** Observation au microscope électronique des minéraux argileux authigènes. a) : Smectite recouvrant un empilement de kaolinites (vermicules). b) : Vermicules de kaolinites diagenétiques. c) : (1) Pseudomorphose de muscovite détritique par la kaolinite ; (2) Assemblage de kaolinite et smectite remplaçant des muscovites détritiques ; (3) et feldspaths ; (4) remplissage par une matrice de smectite. d) : Recouvrements de smectite d'une pyrite eogénétique et structure en pont reliant les grains. e) Recouvrement des

surfaces des grains détritiques par la smectite. f) Recouvrement de quartz par des smectites en remplacement de biotites et de feldspaths potassiques.

La pyrite est souvent associée à la kaolinite, principalement sous forme framboïdale, une morphologie caractéristique de leur formation par des processus de sulfato-réduction biogéniques pendant les premiers stades de la diagenèse (McKay et al. 1995; McKay and Longstaffe 2003).



**Figure II-6 :** Observation au microscope électronique de sables minéralisés montrant (a) l'association entre grains de coffinite et voiles de smectite et (b) son observation en électrons rétrodiffusés. (c) Différentes concentrations de grains de coffinite associés à la smectite ou (d) agrégés autour de pyrite (d) et associés à la smectite (c).

La smectite se situe en recouvrement de tous les grains détritiques, y compris la kaolinite et la pyrite formées pendant l'éogénèse. Elle forme des voiles recouvrant la surface des grains aux parois des pores (**Figure II-5e**). La smectite forme également des ponts entre les grains, un caractère pétrographique qui renforce son origine diagenétique (Wilson and

Pittman 1977). Les voiles de smectite se développent également à la surface de feldspaths ou biotites partiellement dissous.

Les échantillons prélevés au niveau compartiment minéralisé montrent des grains de coffinite avec une morphologie en « grains de riz » de taille inférieure au micron (**Figure II-6**). Les grains de coffinite se concentrent autour des pyrites ainsi qu'à la surface des minéraux argileux. La quantité des grains de coffinite observés est généralement plus faible lorsqu'elle est associée avec la smectite que lorsqu'elle est associée à la pyrite. Cette association entre smectite et coffinite est rencontrée dans tous les échantillons minéralisés étudiés.

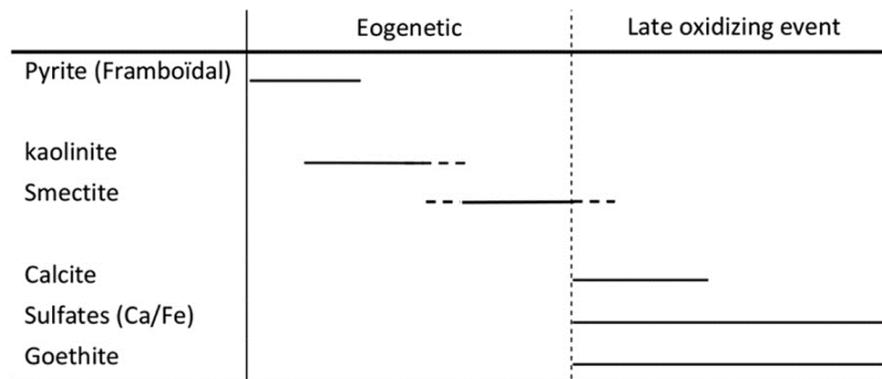
L'ensemble des observations pétrographiques montrent que la kaolinite vermiculaire et la smectite sont deux minéraux argileux authigènes et ont permis de proposer une séquence paragéométrique pour les sables de Tortkuduk (**Figure II-7**).

Les observations pétrographiques ont montré successivement la formation de kaolinite puis de smectite au cours des processus de l'éogénèse, qui ont affecté les sédiments de l'Eocène inférieur pendant leur enfouissement.

La kaolinite et la pyrite forment le premier assemblage de minéraux néoformés pendant l'éogénèse. La kaolinite éogénétique est bien connue pour se former dans des formations silicoclastiques sous un climat humide où le faible pH des eaux souterraines déstabilise les minéraux détritiques alumineux (Emery et al. 1990; Worden and Morad 2003). L'association entre pyrite et kaolinite confirme la prévalence d'un environnement réducteur pendant ce stade d'éogénèse. L'origine éogénétique de la kaolinite est aussi confirmée par rapport à leur faible teneur en fer comparée à celle de la kaolinite d'origine supergène (Muller et al. 1995; Balan 1999).

La kaolinite authigène montre des évidences d'altération partielle (figures de dissolution des arrêtes des plaquettes hexagonales) et est le plus souvent recouverte par les voiles de smectite, indiquant un changement de la géochimie des eaux interstitielles. Ces observations suggèrent un changement d'environnement de dépôt alors que les profondeurs d'enfouissement étaient encore très faibles (Richard Smosna 1988; Worden and Morad 2003). La transition de la kaolinite vers la smectite dans des conditions d'éogénèse est interprétée comme un changement des conditions climatiques, en passant d'un climat humide et semi-aride à un climat sec et aride facilitant la formation de smectite du fait de remontée du pH des solutions et de l'augmentation de l'activité des cations en solution (Ketzer et al. 2003).

Les dernières réactions minérales sont représentées par la présence de goethite et de gypse autour des pyrites diagenétiques partiellement dissoutes. L'infiltration d'eaux oxydantes dans ces formations sableuses est bien connue pour être responsable de la formation de goethite et de gypse ainsi que du transport d'uranium durant l'Oligocène (Dahlkamp 2009).



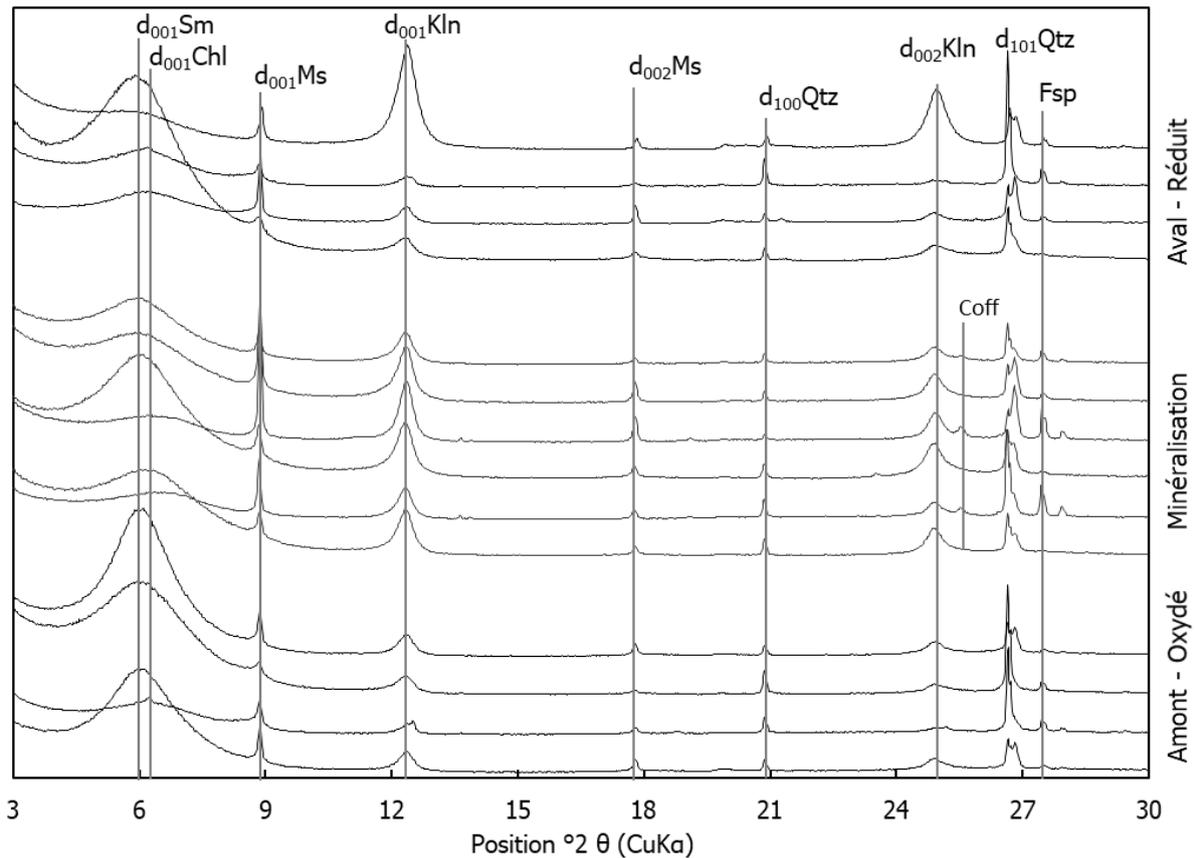
**Figure II-7 :** Séquence paragenétique des différentes étapes de formation des minéraux dans les sables de Tortkuduk. La propagation de l'oxydation régionale a permis la mise en place de roll-fronts où se retrouveront les minéraux uranifères.

### 3. Etude de la cristallographie des minéraux argileux

Les observations pétrographiques ont été complétées par une étude cristallographique des minéraux argileux constituant la fraction fine ( $< 2 \mu\text{m}$ ) des sables de Tortkuduk. Les diffractogrammes RX de lames orientées montrent que tous les échantillons de sables étudiés contiennent principalement de la smectite et de la kaolinite avec des quantités variables de muscovite, chlorite, quartz et feldspaths (**Figure II-8**).

Des pics de diffraction RX de la coffinite sont parfois observables pour les échantillons les plus fortement minéralisés ( $>800 \text{ ppm U}$ ) (**Figure II-8**). Les fractions fines des sables montrent une minéralogie des argiles identique quel que soit le compartiment du gisement de type roll-front considéré (amont, aval ou minéralisé). On peut cependant observer des variations de rapport d'intensité entre les raies  $d_{001}$  de la kaolinite et les raies  $d_{001}$  de la smectite.

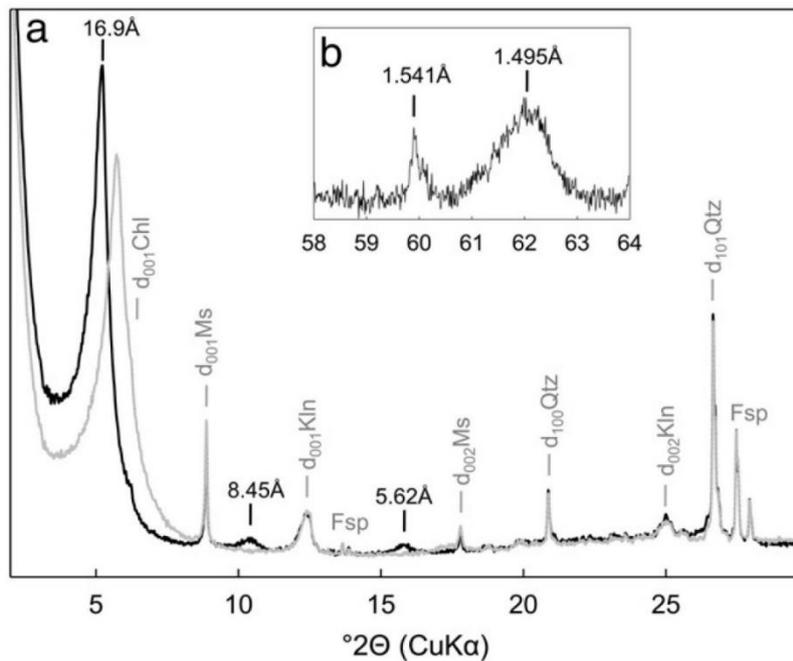
A l'échelle des gisements considérés, la minéralogie des argiles dans les formations Uyük et Ikansk est donc constante d'un point de vue qualitatif mais variable du point de vue quantitatif.



**Figure II-8** : Diffractogrammes RX de la fraction fine (< 2 μm) de sables de l'Uyuk répartis dans les 3 compartiments du roll-front du profil 600PA (17Y). Sm : smectite, Chl : chlorite, Ms : muscovite, Kln : kaolinite, Qtz : quartz, Coff : coffinite, Fsp : feldspaths.

### 3.1. Caractéristiques cristallographiques de la smectite

La saturation à l'éthylène glycol (E. G.) permet de vérifier le caractère gonflant des feuillet de smectite et de déterminer son éventuelle interstratification avec un autre composant argileux non expansible (**Figure II-9**). Après saturation E.G. les réflexions de la smectite se déplacent vers les petits angles, pour tous les sables étudiés, tout en conservant la rationalité des pics à 16,90 Å ( $d_{001}$ ), 8,45 Å ( $d_{002}$ ) et 5,62 Å ( $d_{003}$ ). La rationalité des pics de diffraction indique une phase smectite pure. La réflexion  $d_{060}$  (**Figure II-9**) indique une structure de type dioctaédrique de la smectite (Brown and Brindley 1980).



**Figure II-9 :** Diffractogrammes RX de la fraction fine d'un sable représentatif du gîte 17Y. a) : Lamelle orientée séchée à l'air (gris clair) et saturée éthylène glycol (noir). b) : Poudre désorientée montrant la position de la réflexion  $d_{060}$  de la smectite. Sm : smectite, Chl : chlorite, Ms : muscovite, Kln : kaolinite, Qtz : quartz, Coff : coffinite, Fsp : feldspaths (d'après Robin et al., 2015).

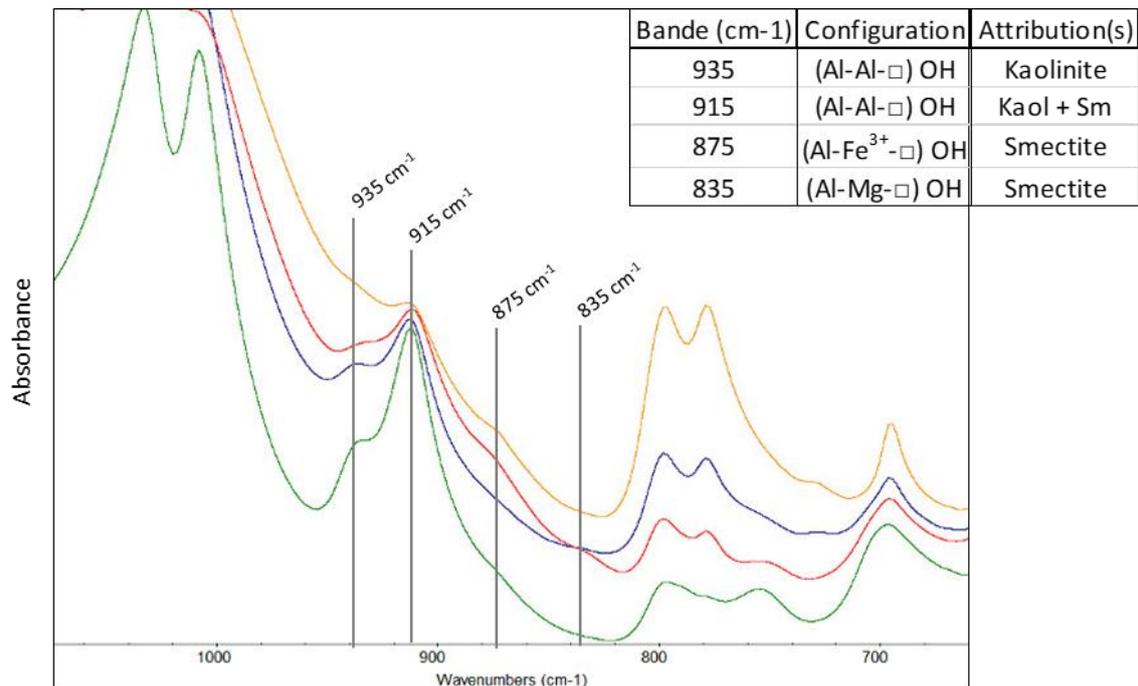
## 4. Etude de la cristallographie des minéraux argileux

### 4.1. Cristallographie de la smectite

Les smectites sont une famille de minéraux argileux gonflants dont les feuillets présentent un déficit de charge naturellement compensé par la présence de cations dans l'espace interfoliaire (Meunier 2005). Ce déficit de charge peut provenir des couches octaédriques ou tétraédriques. Le test d'Hofmann-Klemen (HK) permet d'évaluer la répartition du déficit de charge entre ces deux types de couches (Calvet 1971). Les résultats de ce test HK sur la smectite des sables du gîte 17Y indiquent que la charge du feuillet 2:1 est principalement contenue dans les couches tétraédriques, ce qui caractérise le type de smectite dioctaédrique contenue dans ces sables comme une beidellite ou une nontronite.

## 4.2. Spectrométrie infrarouge

La spectrométrie dans le domaine du moyen infrarouge (MIR) permet d'accéder à la cristallographie des minéraux argileux, particulièrement à la composition de leurs couches octaédriques par l'intermédiaire des vibrations fondamentales du groupement OH (Madejová 2003). Les principes de la spectrométrie infrarouge seront détaillés dans le chapitre suivant. Les spectres MIR des échantillons de fraction fine les plus représentatifs des variations cristallographiques possibles des échantillons du gîte 17Y sont représentés **Figure II-10**.



**Figure II-10** : Spectres infrarouge (MIR) détaillant l'occupation octaédrique des minéraux argileux de 4 échantillons représentatifs du gîte 17Y. Le symbole carré dans les configurations structurales indique l'absence d'un cation dans un site octaédrique.

Les vibrations fondamentales de type déformation, «  $\delta$ OH », se situent dans l'intervalle 650-940  $\text{cm}^{-1}$  et permettent de juger sur la composition des cations dans la couche octaédrique. Le doublet de bandes à 800 et 780  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au quartz résiduel. Les bandes d'absorption liées aux minéraux argileux se situent entre 835 et 935  $\text{cm}^{-1}$  indiquant une disposition dioctaédrique des cations, ce qui est en accord avec les résultats précédemment observés sur les diffractogrammes (**Figure II-9b**). Les bandes de faible intensité à 875 et 835  $\text{cm}^{-1}$  renseignent sur le type de cation composant la couche octaédrique de la smectite, avec la présence en faible proportions de fer ( $\delta\text{AlFe}^{3+}\text{-OH}$ ) et

de magnésium ( $\delta\text{AlMg}^{2+}\text{-OH}$ ) respectivement (Petit et al., 2002). La bande à  $935\text{ cm}^{-1}$  correspond à une vibration  $\text{dAl}_2\text{-OH}$  spécifique à la kaolinite (Joussein et al. 2001). Cette bande varie en intensité entre les échantillons étudiés, ce qui va dans le sens de la variation de quantité de kaolinite observée en DRX.

L'étude des spectres MIR confirme l'homogénéité cristallographique de la smectite présente dans les échantillons sableux du gîte 17Y. La configuration des couches octaédrique est stable, la smectite dioctaédrique est essentiellement alumineuse avec des variations cristallographiques qui concerne le fer et le magnésium, il s'agit donc de beidellite.

### 4.3. Microanalyses chimiques

La variabilité inter-échantillon et intra-échantillon de la composition chimique de la smectite a été vérifiée à l'aide de plusieurs centaines d'analyses chimiques ponctuelles réalisées sur des lames minces d'échantillons sableux. Les analyses quantitatives ont été réalisées à l'aide d'une sonde EDS en microscopie électronique (MEB) en mode analyse avec standard. Étant donné la petite taille des minéraux qui composent les voiles de smectite, les analyses sont représentatives d'un mélange de minéraux contenant une majorité de smectite et des impuretés minérales.

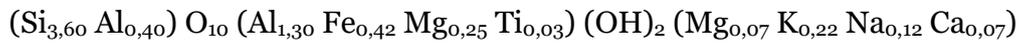
La représentation de ces analyses selon deux diagrammes ternaires  $\text{M}^{+}\text{-4Si-R}^{2+}$  inter (**Figure II-11a**) et intra-échantillon (**Figure II-11b**) révèle une smectite de composition intermédiaire entre les domaines de la montmorillonite et de la beidellite (Meunier and Velde 1989).

Ces analyses forment tout de même un large champ de composition possible pour la smectite. L'utilisation d'un diagramme représentant le rapport  $\text{Si}/(\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+})$  en fonction de la teneur en potassium sur la charge interfoliaire (**Figure II-11c**) indique qu'un certain nombre d'analyses de smectite (environ 40%) sont contaminées par des faibles teneurs en feldspaths, micas, quartz ou kaolinite. Les droites de mélanges que forment les analyses chimiques de ces associations de minéraux sub-microscopiques convergent toutes vers une smectite de composition beidellitique (**Figure II-11c**).

Ces analyses chimiques ont permis d'observer la très faible variation de la composition de la smectite en fonction du compartiment : oxydé, minéralisé ou réduit. Les formules structurales des smectites les plus pures de chaque compartiment ont été calculées à partir des analyses chimiques MEB-EDS (avec une base de 11 oxygènes). Dans tous les cas

étudiés, plus de 60% du déficit de charge provient de la couche tétraédrique ce qui correspond également à une smectite de type beidellite.

Formules structurales des smectites du compartiment oxydé :

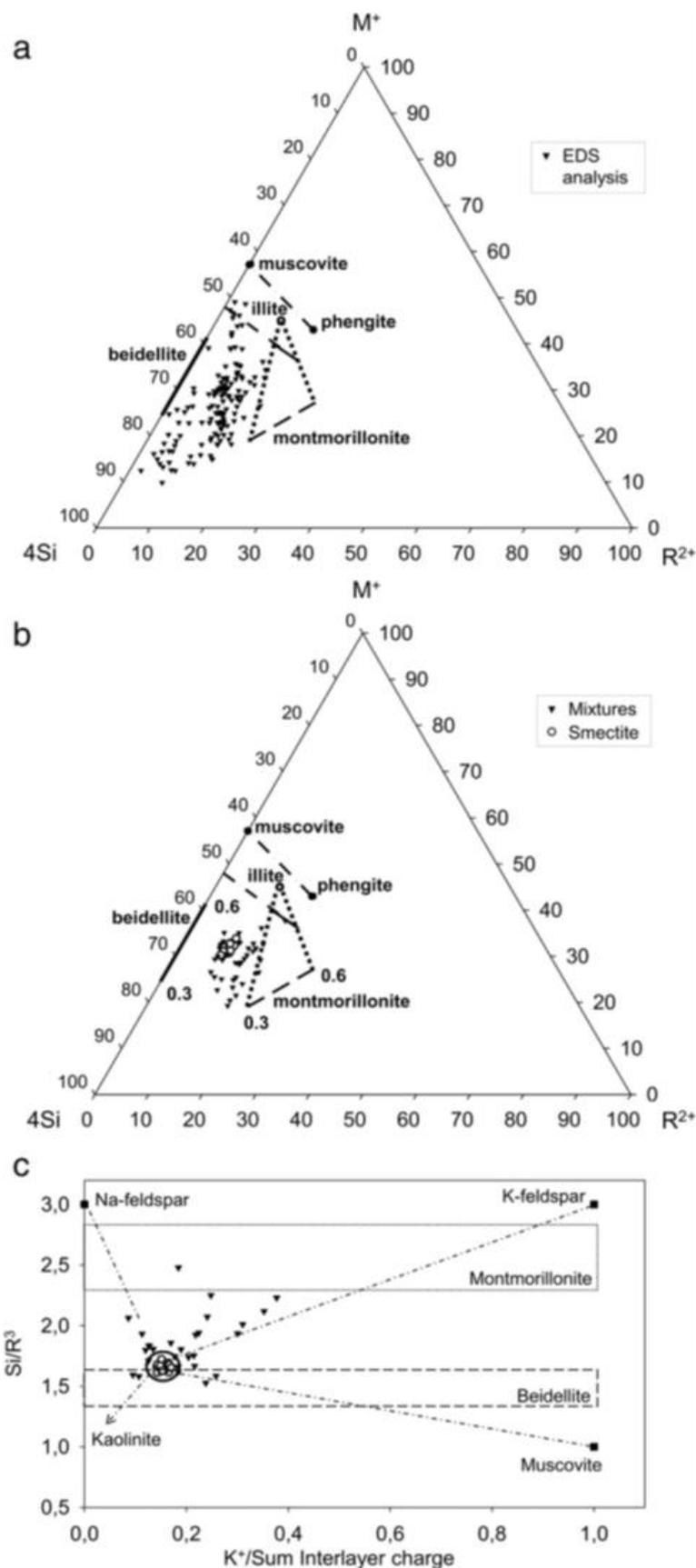


Formules structurales des smectites du compartiment minéralisé :



Formules structurales des smectites du compartiment réduit :





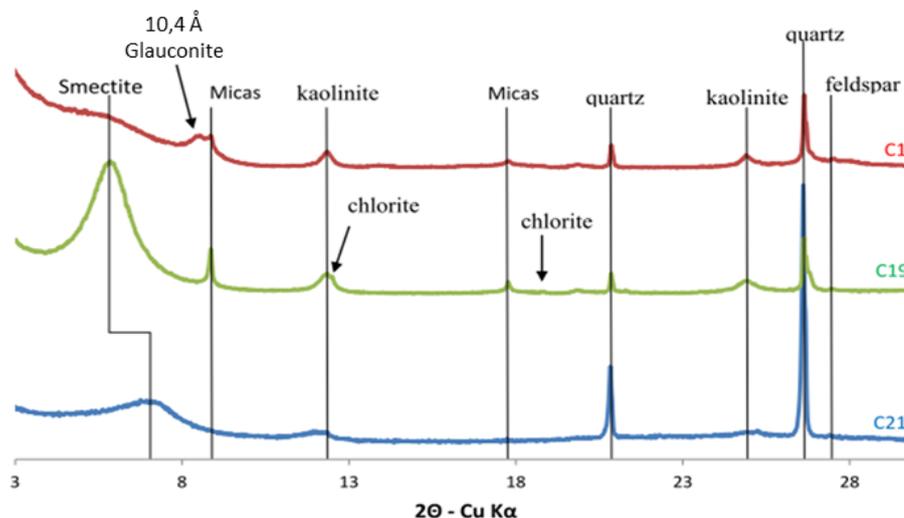
**Figure II-11 :** Diagrammes ternaires  $M^+-4Si-R^{2+}$  des analyses chimiques obtenues par MEB-EDS sur les voiles de smectite pour explorer la variabilité a) : inter-échantillons et b) : intra-échantillon. c) : Représentation des compositions de smectite dans le diagramme

Si/R<sup>3+</sup> vs. K<sup>+</sup>/charge interfoliaire pour mettre en évidence les effets de contamination des analyses par des impuretés minérales. Dans tous les cas, les compositions théoriques des phases minérales sont indiquées dans les diagrammes.

Les triangles de la **figure II-11c** représentent les analyses de smectite contaminées par de faibles quantités de feldspaths, micas, quartz et kaolinite, et les cercles représentent les analyses les plus proches d'une composition de smectite pure. La composition probable de la smectite des sables de Tortkuduk est encerclée. Les rectangles représentent les champs de compositions de la montmorillonite (en traits pleins) et de la beidellite (en traits pointillés).

## 5. Cas particuliers des minéraux argileux rencontrés de part et d'autre des aquifères minéralisés

Les diffractogrammes RX des fractions fines extraites dans les sables argileux du sommet de l'Ikansk et les argilites de la base de l'Uyuk indiquent des changements significatifs dans la minéralogie des argiles de part et d'autre des aquifères sableux minéralisés (**Figure II-12**).

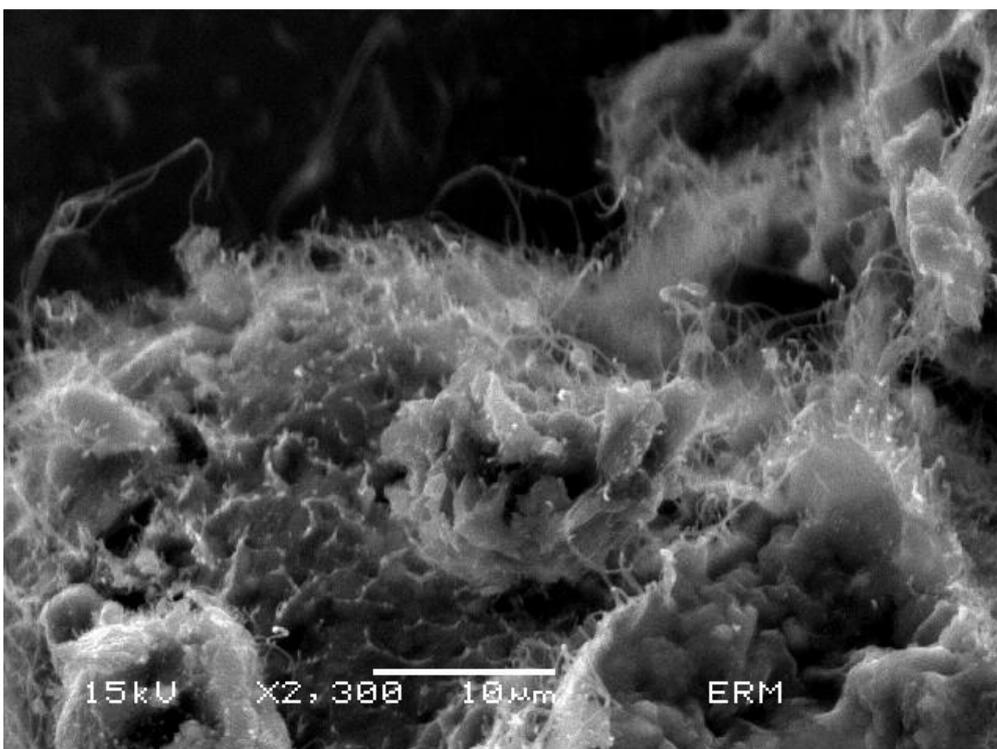


**Figure II-12 :** Diffractogrammes de RX de lames orientées d'échantillons de sable provenant du sommet de la formation Ikansk (C1), des sables de l'Uyuk (C19) et des argilites à la base de l'Uyuk (C21). La réflexion à 10,4 Å de l'échantillon C1 est compatible avec la présence de glauconite dans ce niveau (Robin, 2012) ; le profil des pics de

diffraction très larges et asymétriques de l'échantillon C21 n'est pas compatible avec la seule présence de smectite et de kaolinite.

### 5.1. Les argiles situées au sommet de l'Ikansk

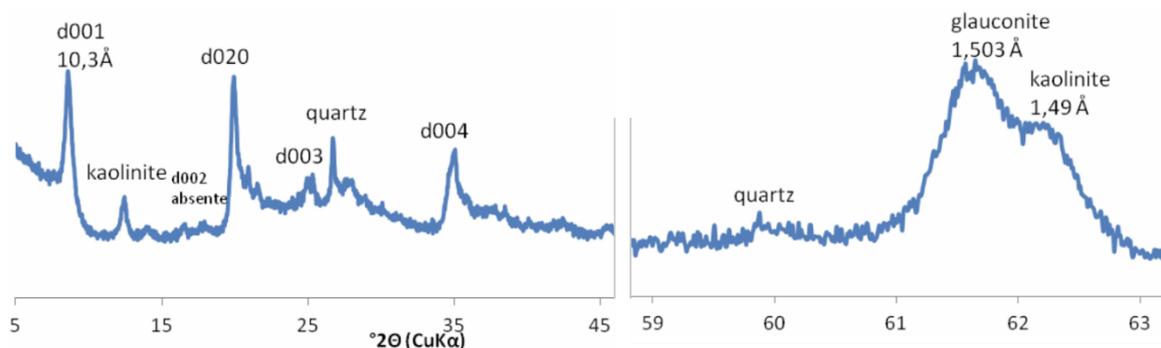
La glauconite a été identifiée dans plusieurs échantillons provenant du même niveau, dans la partie supérieure de la formation Ikansk. L'observation en microscopie électronique révèle une phase minérale dont l'habitus « en fins filaments » est associé à la smectite. Cette morphologie est caractéristique de la glauconite (**Figure II-13**).



**Figure II-13** : Observation en microscopie électronique d'un échantillon de sable du niveau à glauconite montrant l'association entre la smectite et les filaments fins de la glauconite (d'après Robin, 2013).

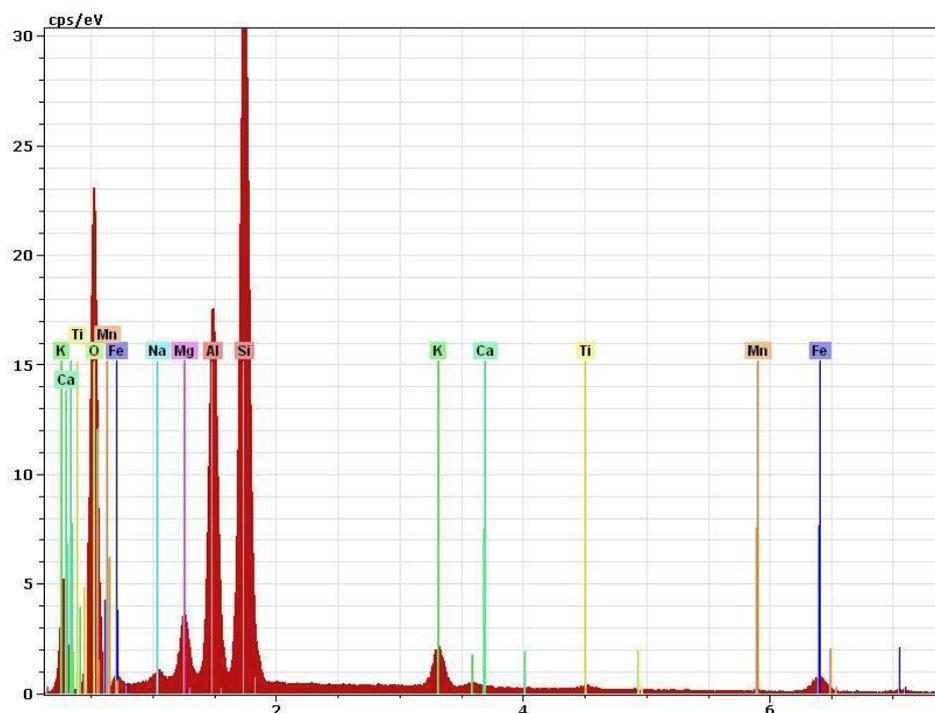
L'extraction de la fraction fine ( $< 10 \mu\text{m}$ ) pour la préparation de lames orientées ne permet d'observer que la raie  $d_{001}$  à  $10,4 \text{ \AA}$  de la glauconite (**Figure II-12 C1**). La saturation EG montre un léger déplacement de la  $d_{001}$  vers les bas angles, ce qui est caractéristique d'une interstratification avec la smectite. Dans les échantillons de ce niveau, la fraction  $0,2 - 0,05 \mu\text{m}$  est enrichie en glauconite par rapport aux autres phases. Elle a pu être ainsi concentrée pour la caractériser par diffraction de RX sur poudre désorientée (**Figure II-14**). Le diffractogramme RX ne montre pas la réflexion  $d_{002}$  et la réflexion  $d_{060}$  indique  $1,503 \text{ \AA}$ , ce qui est cohérent avec les données de référence sur la glauconite (Brindley et

Brown, 1980). Cependant les valeurs des réflexions ne correspondent pas à une glauconite pure et vont dans le sens d'un interstratifié entre smectite et glauconite.



**Figure II-14** : Diffractogrammes RX de poudres désorientées de la fraction enrichie en glauconite (0,2 – 0,05  $\mu\text{m}$ ) montrant les réflexions caractéristiques de la glauconite (d'après Robin, 2013).

La glauconite est un phyllosilicate potassique de type 2:1 avec une forte substitution en  $\text{Fe}^{3+}$ . Lors des observations en microscopie électronique de la fraction 0,2 - 0,05  $\mu\text{m}$ , les analyses chimiques par analyse dispersive en énergie (EDS) indiquent une teneur en fer et potassium qui se distingue des autres minéraux et confirme la compatibilité avec un minéral de type glauconite (**Figure II-15**).



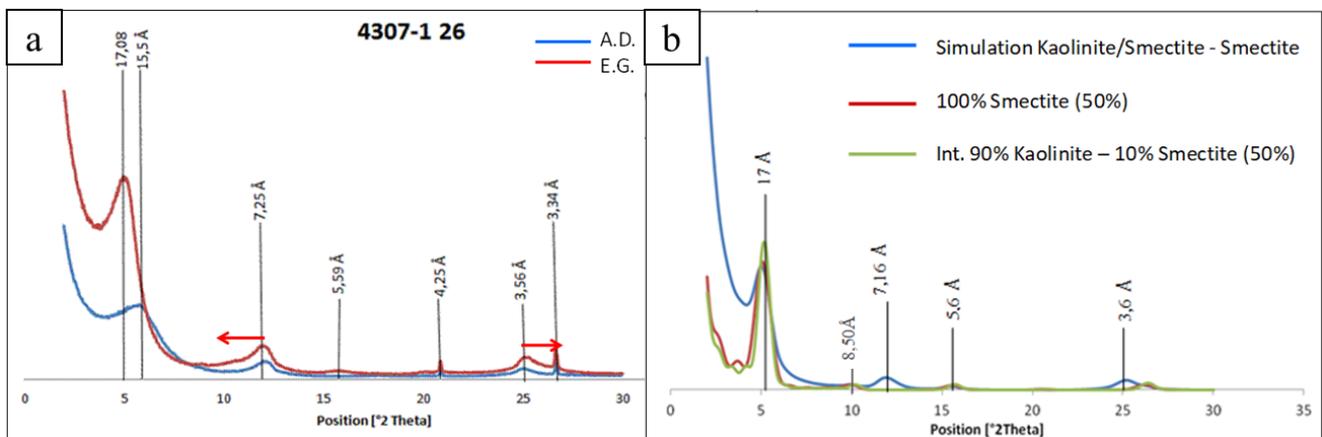
**Figure II-15** : Spectre EDS de la fraction 0,2 – 0,05  $\mu\text{m}$ , enrichie en glauconite (d'après Robin, 2013).

## 5.2. Les argilites à la base de l'Uyuk

Les diffractogramme RX des échantillons d'argilite constituant la semelle argileuse de la formation Uyuk présentent plusieurs particularités qui démontrent qu'ils contiennent des minéraux argileux, dont les propriétés cristallographiques sont différentes de celles des argiles des sables (**Figure II-16a**). Les pics observés se situent à proximité de ceux requis pour la smectite et la kaolinite mais leurs positions précises et leurs profils ne sont pas compatibles avec ces minéraux.

Les pics de la fraction la plus expansible se situent vers 15,5 Å et se déplacent à 17 Å après saturation EG. Les pics situés dans les domaines de la kaolinite (vers 7,2 Å et 3,6 Å) sont anormalement larges et changent de profil après saturation EG (avec une asymétrie prononcée). Ces diffractogrammes ont été simulés de manière satisfaisante, via le logiciel Newmod 2, par ceux d'un mélange de deux phases argileuses constituées respectivement de 50% de smectite pure et de 50% d'un interstratifié irrégulier kaolinite–smectite dont le pourcentage des deux composants a été estimé à 90% de kaolinite et 10% de smectite (**Figure II-16b**).

Il est intéressant de noter que malgré un pic très peu intense vers 7,16 Å cet interstratifié K-S constitue environ 50% de la proportion d'argile de l'échantillon.



**Figure II-16** : a) Diffractogrammes RX de lames orientées d'une argilite à la base de l'Uyuk. B) Simulation d'un diffractogramme composé de smectite et d'un interstratifié kaolinite-smectite (d'après Forestier, 2016).

## **6. En conclusion**

Dans l'ensemble des échantillons étudiés, provenant des trois compartiments du gisement (oxydé, minéralisé et réduit) et des formations Uyük et Ikansk du gîte 17Y, les observations pétrographiques, cristallographiques et chimiques montrent que :

- Les deux seuls minéraux argileux authigènes sont la smectite et la kaolinite, ils sont présents dans tous les échantillons. Ces minéraux argileux sont situés à la surface des pores, à l'interface avec les eaux souterraines. La coffinite est souvent associée à la smectite dans les niveaux minéralisés.
- La cristallographie de ces minéraux argileux, de même que leur cristalochimie, est constante dans les sables à l'échelle du roll-front. La smectite possède une composition de beidellite ferrifère dans tous les compartiments étudiés. Les variations observées concernent essentiellement les proportions de kaolinite et de beidellite au sein des échantillons.

La problématique argiles de ces sites miniers peut se résumer à des proportions variables de ces deux minéraux argileux, dont seule la smectite (beidellite) présente un fort potentiel de réactivité avec les solutions de lixiviation. La constance de la nature minéralogique de ces argiles constitue un critère très favorable pour aborder leur analyse quantitative à l'aide de méthodes de spectrométrie infrarouge de terrain.

## **Chapitre III**

### *Spectrométrie infrarouge et identification des minéraux argileux*

*La première sous partie de ce chapitre concernant la spectroscopie infra-rouge a été rédigée en anglais pour faciliter la diffusion de ces travaux aux partenaires d'Orano, notamment sa filiale KATCO au Kazakhstan.*

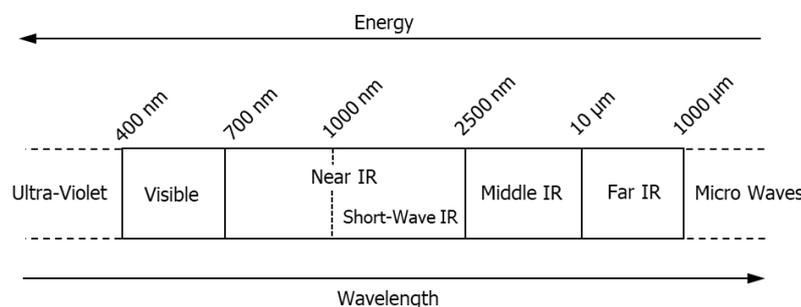
## 1. La spectrométrie infrarouge

*This section has been written with the help of two extensive books from Griffiths and De Haseh (2007) and Atkins and De Paula (2013).*

### 1.1. Defining infrared radiations

Infrared radiations were first discovered by the astronomer William Herschel in early 1800. While conducting sun light refraction with a prism, he noticed that the highest temperature recorded using a thermometer was located beyond the red part of the spectrum. He described these invisible radiations as “calorific rays” and were renamed “infrared” later in the 19th century (Rowan-Robinson, 2013).

Infrared radiations are part of the electromagnetic spectrum of light, included between the visible light and microwaves radiations (**Figure III-1**). They are divided into three parts: (i) Near Infrared (NIR) from 700 to 2500 nm, (ii) Middle Infrared (MIR) from 2500 nm to 10  $\mu\text{m}$  and (iii) Far Infrared (FIR) from 10  $\mu\text{m}$  to 1 mm. In literature related to remote sensing and hyperspectral imaging, the visible and near infrared regions are often subdivided in two parts: (i) the Visible to Near Infrared (VNIR) ranging from 400 to 1000 nm and (ii) the Short-Wave Infrared (SWIR) from 1000 to 2500 nm (Haest et al. 2012). Depending on the application and the studied range, commonly used units for wavelengths are expressed in  $\mu\text{m}/\text{nm}$  or as wavenumbers (i.e. reciprocal centimeters) expressed in  $\text{cm}^{-1}$ , and are easily convertible.



**Figure III-1:** Schematic partitioning of the electromagnetic spectrum of light, centered on visible and infrared domains.

Electromagnetic radiations can be expressed as one of three physical properties: energy  $E$ , frequency  $f$  and wavelength  $\lambda$  following the equations:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad ; \quad f = \frac{E}{h} \quad ; \quad \lambda = \frac{c}{f}$$

Where  $c$  is the speed of light and  $h$  is the Planck's constant ( $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J/s}$ ).

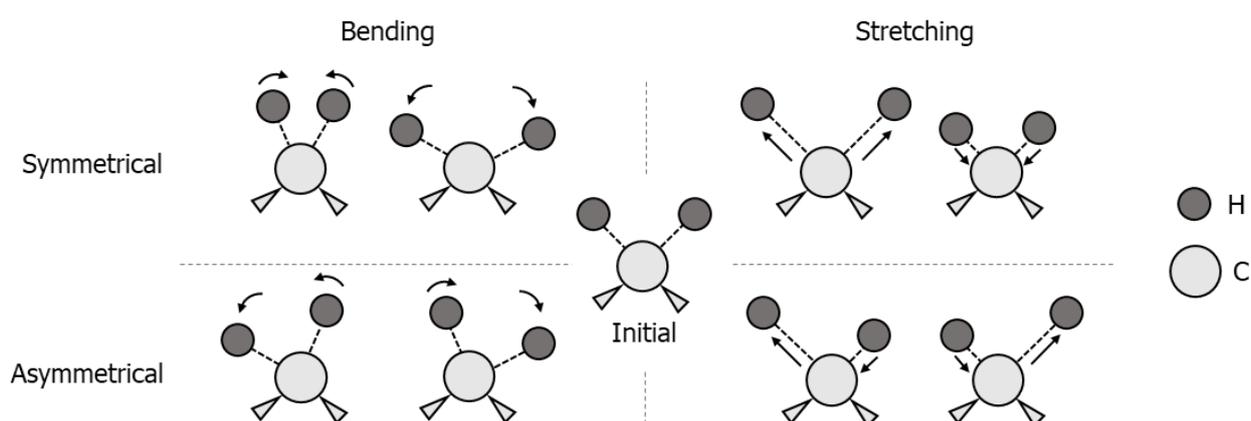
## 1.2. Interactions with matter

When subjecting matter to infrared radiations, a part of the radiation is reflected by the material surface, or scattered by penetrating, traveling through the material before being redirected to the surface. A part of the infrared radiation is also absorbed by the material constituents due to vibrational and electronic transitions.

### 1.2.1. Molecular vibrations

At the molecular scale, atoms of a functional group have periodic motions called molecular vibrations. These motions are divided in several modes, called vibrational modes. A molecule or functional group can have several vibrational modes that depends on the number of atoms composing them. Common vibrational modes are stretching and bending, resulting in a change of the bond length or the angle between atomic bonds. Such vibrational modes can be symmetric or asymmetric. Examples of these vibrational modes are represented **Figure III-2** for the functional group  $\text{CH}_2$ .

A periodic motion vibrates at a specific frequency called vibrational frequency, that depends on the local molecule configuration and the weight of the atoms. Thus, each vibrational mode has its own specific vibrational frequency.



**Figure III-2:** Schematic representation of bending and stretching vibrational modes for  $\text{CH}_2$  functional group. Hydrogen (dark grey) motions regarding to carbon (light grey) are highlighted with arrows.

For a given functional group or molecule, absorption of infrared radiations occurs when the absorbed radiation frequency equals the vibrational frequency of one of its vibrational

modes. Absorptions that excite a vibrational mode from ground state to its first excited state are called fundamental vibrational modes, shortened as “fundamental vibration” in common infrared spectroscopy papers from literature.

Vibrational modes of a given functional group or molecule have additional absorption cases, such as the absorption of radiation having twice the frequency of the vibrational mode, causing its excitation from ground state to the second excited state: the first overtone. These absorptions are commonly called “overtone vibrations”. The simultaneous excitation of two or more vibrational modes can also occur, giving rise to “combination vibrations”.

Frequencies of common organic molecular vibrations for functional groups or molecules range from 3000-300  $\text{cm}^{-1}$  and are thus covered by the infrared domain, making the infrared spectroscopy an ideal analytical technique for chemical identification. Most of inorganic functional groups absorb infrared radiations in the 8000-400  $\text{cm}^{-1}$  range. Their fundamental vibrations occur at frequencies contained in the middle infrared region while overtone and combination vibrations occur at frequencies from the near infrared region.

### **1.2.2. Electronic transition**

Infrared radiations are also absorbed by individual atoms through electronic transitions. Charge transfers and crystal field effects are electronic processes absorbing infrared radiations with matching frequencies. Required frequencies for absorption depend on the weight and the configuration of the absorbing atom within the crystal, such as iron configured in different oxy-hydroxides (Morris et al. 1985). The visible light and a part of the near infrared domain include frequencies absorbed by electronic transition processes (25000-8300  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **1.3. Principle of infrared spectroscopy**

The principle of spectroscopy is to measure the difference of intensity at every wavelength of a defined range before and after interaction with a sample. Infrared spectroscopy is the study of the interaction of infrared radiations with matter in function of the wavelength. Vibrational and electronic transitions absorb IR radiations when the wavelength equals their vibrational frequency. So regular measurements in a range of wavelength will result in a IR spectrum. Punctual decrease of intensity will be observed in the spectrum as IR radiations were absorbed by functional groups present in the sample and are commonly called “absorption bands” or “absorption features” in literature.

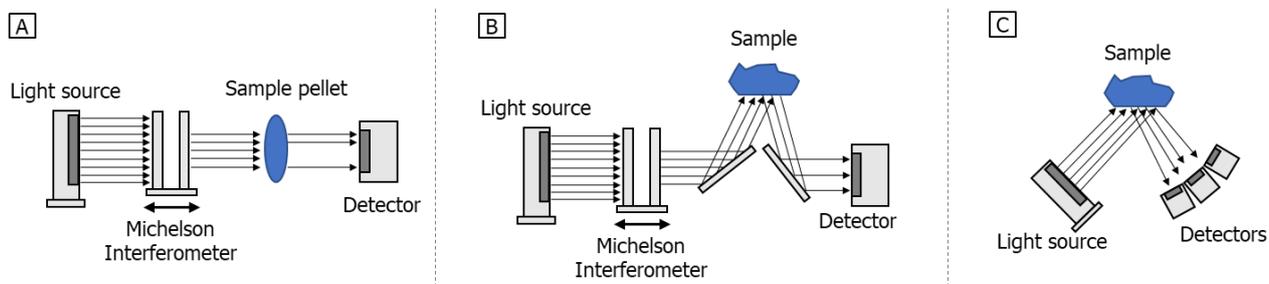
Typical infrared spectrum represents the light absorbance, transmittance or reflectance in function of the wavelength, instead of energies or frequencies.

### 1.3.1. Infrared spectra acquisition modes

#### 1.3.1.1. Transmission mode

Infrared spectrometers record spectra with two main acquisition modes: by transmission and reflection. In transmission acquisition mode, IR spectrometers include a light source and the sample is located between the light source and the detector (**Figure III-3A**).

When analyzing solid samples, the transmission acquisition mode requires to prepare the sample as a 12 mm diameter pellet, thin enough to let IR radiations travel through it and reach the detector in a straight line. Solid samples are reduced to a powder and then diluted into a neutral compound, non-absorbing in the studied range often called as “IR-transparent”. Liquid and gas samples are also diluted with such IR-transparent compounds. Transmittance acquisitions are performed in the Middle IR region ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), allowing the study of fundamental vibrational modes that provides most important information about the sample. The main disadvantage of this acquisition mode is the time required to prepare the solid samples.



**Figure III-3:** Schematic representations of IR spectrometer components and simplified paths of emitted radiations. Transmission acquisition mode (A) and reflection mode (B) and (C) are shown. Fourier Transform Infra-Red spectrometers (A and B) use a Michelson interferometer to progressively sweep the sample with only a portion of the total wavelength range (Griffiths and De Haseth 2007).

#### 1.3.1.2. Reflection mode

In reflection acquisition mode, emitted IR radiations are reflected, at the sample surface, to the detector with a certain angle (**Figure III-3B and C**).

When pointing a light source to a surface, reflected radiations can have specular and/or diffuse reflection. In case of a polished surface, most of radiations would be reflected with one main angle, the specular reflection. However, for natural solid (organic or inorganic samples), irregular surfaces induce multiple scattering and radiations would be reflected in many angles, the diffuse reflection. Consequently, IR spectrometers using the reflection acquisition mode are called “diffuse reflectance IR spectrometer” commonly shortened as “Reflectance spectrometer”.

The advantage of diffuse reflection is that the light does not need to be transmitted through the sample to reach the detector, meaning that it can be used on large samples and without additional preparation. Laboratory reflectance spectrometers propose analytical devices with a window on which sample of consequent sizes can be analyzed. However, diffuse reflection only concerns scattered radiation of the first hundreds of micrometers beneath the surface, consequently such diffuse reflectance IR spectrometers will only probe the surface of a sample.

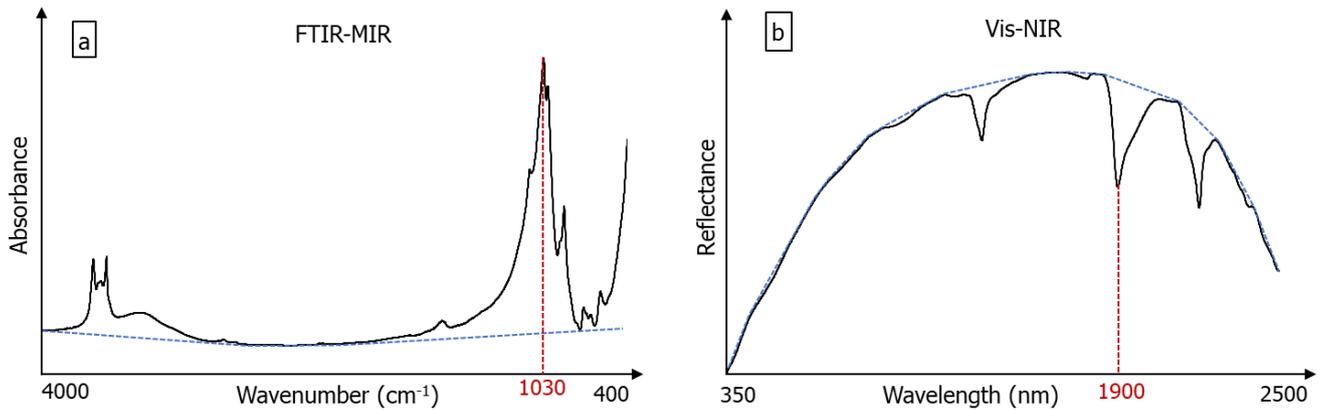
Reflectance acquisitions are commonly performed in a wavelength range covering the visible and near infrared domain ( $25000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) with some spectrometers also covering a part of the middle infrared ( $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ). The light source can either be included in the spectrometer or alternatively can be the sun light (i.e. spectro-radiometry). The ability of a spectrometer to use the sun light as a light source made it ideal for remote sensing.

### **1.3.2. Infrared spectrometers**

Infrared spectrometers do not record spectra by calculating the intensity ratio of received over emitted radiation for one wavelength at a time, as do common UV-spectrometers. Laboratory IR spectrometers use the Fourier Transformation, called as “Fourier Transform Infra-Red” (FTIR) to analyze a wide range of wavelength simultaneously.

A polychromatic light source provides all wavelengths at the same time. An optical mechanical device, the Michelson Interferometer (**Figure III-3A and B**), will allow only a portion of wavelengths to be emitted to the sample. The wavelength range of the emitted portion will change as the interferometer is translated or rotated, to cover the desired acquisition range. Infrared radiations are detected by one or more receivers depending on their operating capabilities. Common IR receivers are pyroelectric or photodiode detectors. Acquisition results in an interferogram that needs the use of a mathematical process called the Fourier transformation to obtain the final spectrum (**Figure III-4a**).

Simple and portable IR spectrometers without moving parts were developed for field applications. In such equipment, the entire range of wavelength is received by the acquisition device where radiations are split into several detectors, each covering a specific range of the final spectrum (**Figure III-4b**). FTIR spectrometers have a better resolution and are more sensible than portable equipment, resulting in more defined IR spectra.



**Figure III-4:** Infrared spectra obtained from a transmission FTIR MIR spectrometer (a) and from a portable Visible to NIR spectrometer (b). Baseline of each spectrum is represented by the blue dashed line. Examples of absorption peaks (a) and bands (b) in both regions are denoted with a red dashed line.

The baseline of a spectrum can be defined as the sum of absorption processes that are related to the sample, but not of interest (Clark and Roush 1984). Individual absorptions can be isolated by subtracting the baseline resulting in a baseline-removed spectrum, also called “Continuum” or “Hull” removed.

### 1.3.2.1. Ambient air contribution

IR spectra acquisitions are not commonly performed under vacuum, so the sample compartment air can contain molecules that absorb IR radiation (e.g. water, carbon dioxide). For laboratory spectrometers the air contained in the sample compartment can be purged. The air-purged IR spectrum, often called “background”, is recorded prior to acquire any sample. The background spectrum will be then automatically subtracted to the next recorded spectra.

Portable reflectance spectrometers use an external reflecting material called “white reference” for calibration. Radiations from the embedded light source are reflected on the reference and maximum receivable intensities are recorded for every wavelength. Absorptions from molecules contained in the air between the emitter, the reflecting material and the receiver are also considered during the background calibration.

### **1.3.2.2. Acquisition speed**

The acquisition of a spectrum requires a fraction of seconds using modern FTIR or portable spectrometer. However, to achieve a good and well-defined IR spectrum, the final spectrum acquired for a sample is the average of a sum of several tenths of individual spectra. Acquisition time generally range from 8 seconds to few minutes in real applications.

## **1.4. The use of infrared spectroscopy**

### **1.4.1. A characterization tool**

Infrared spectroscopy is a powerful tool for identification of molecules or functional groups that are contained in solid, liquid or gas samples. For a given functional group that have several vibrational modes, each of them absorbs at a specific frequency/wavelength with a different absorption intensity. With the development of infrared spectroscopy during the 20<sup>th</sup> century, it has been possible to establish an identification table of the most common functional groups.

However, IR spectroscopy only indicates the presence of functional groups present in the sample by interpretation of absorption bands observed in IR spectra.

Note that a single functional group can be contained in several minerals composing a same rock sample. In that case, the different minerals will absorb at the same wavelength resulting in a single absorption band. This leads to the common misinterpretation in terms of mineralogy because one functional group cannot be unambiguously attributed to only one mineral species.

Consequently, IR spectroscopy alone cannot be used as an accurate technique of mineral characterization. It has to be combined with others characterization techniques such as X-Rays Diffraction (XRD). In a rock sample, X-Rays Diffraction patterns will provide information the crystal structure of the different types of minerals composing the rock. IR spectroscopy will provide information about the functional groups and thus the chemical composition of these minerals.

### **1.4.2. Accuracy (MIR) versus portability (NIR)**

For a single rock sample, middle and near infrared will be two complementary approaches to the identification of the rock mineral chemistry. Middle IR measurement requires time for the sample preparation but is useful to identify the fundamental vibrational modes.

The presence of a functional group will be confirmed with the independent absorptions of its different vibrational modes. Moreover, a same functional group will absorb at slightly different wavelengths depending on the crystal structure and atom composition. This property allows to detect variation of chemistry, induced by recurrent atom substitutions, which cannot be seen on XRD patterns between two samples having the same crystal structure.

#### **1.4.2.1. Band overlap phenomenon**

NIR spectroscopy delivers less information than MIR as the range of wavelengths contained in the Near IR domain do not allows the detection of fundamental vibrational modes. Observed absorption bands in this domain only correspond to combination and overtone of fundamental vibrational modes, which decrease the efficiency of this spectroscopy for identification of functional groups.

As an example, the combination of two fundamental vibrational modes of a given functional group A could be nearly similar to the combination of two modes from another functional group B. Absorption bands from these two combinations A and B are said to be “overlapping” on the resulting NIR spectrum. Overlapping often results in absorption band broadening or the apparition of low intensity bands, called “shoulders” that bend the NIR profile of an apparently well know mineral. A mineral having many absorption bands can mask other mineral species that usually showed only few weak absorption bands. The risk of band overlapping is reduced with the use of MIR spectroscopy.

#### **1.4.2.2. Mineral identification strategy**

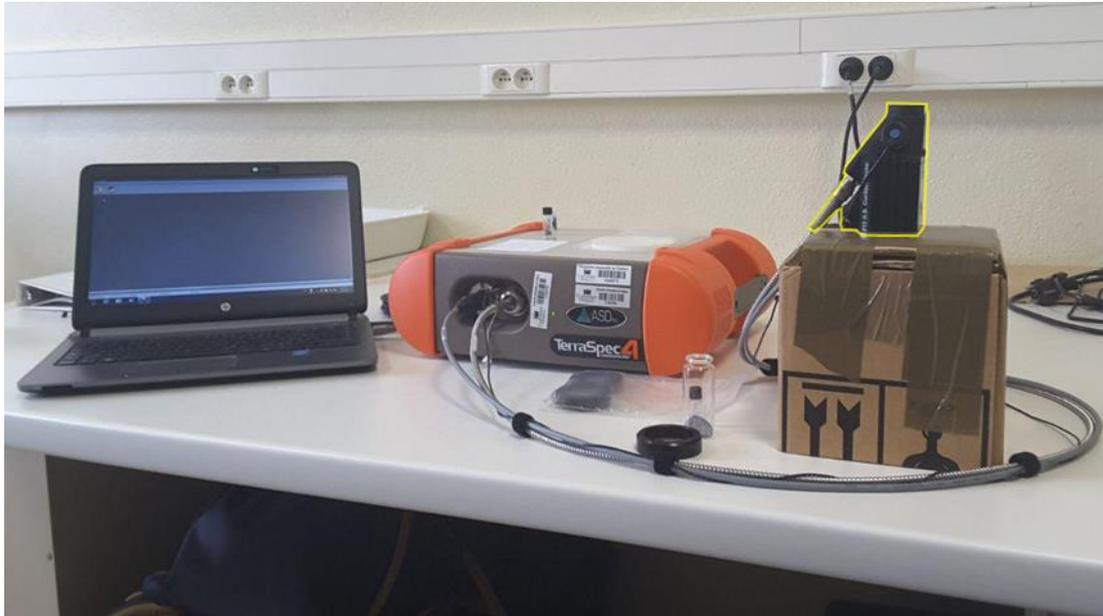
IR spectroscopy should be used to probe the crystal chemistry of a rock sample only when additional mineralogical data have been provided using another technique (e.g. XRD). Then MIR spectroscopy will provide information about the functional groups present in the sample, which can be distributed along the different minerals. NIR spectroscopy will be used as a shortcut to mineral identification at the field scale.

## **2. Le spectromètre portable TerraSpec4**

Le « TerraSpec 4 » est un spectromètre portable développé par la société ASD. Il est largement utilisé par les compagnies minières pour la caractérisation rapide de la minéralogie des roches directement sur le terrain, c’est notamment le cas d’Orano Mining

et de ses filiales. Cet outil a donc été utilisé dans le cadre de cette étude afin de mettre au point une méthode de caractérisation et de quantification.

L'ensemble se compose d'une unité principale, le spectromètre, relié par plusieurs câbles à l'outil d'acquisition, la sonde de contact (**Figure III-5**).



**Figure III-5** : Disposition du banc d'acquisition en visible et proche IR avec, de gauche à droite, l'ordinateur portable dédié à l'acquisition, le spectromètre et la sonde de contact (partie haute surligné jaune).

Le spectromètre utilise la réflectance diffuse pour analyser les échantillons dans le proche infrarouge. La sonde de contact possède son propre dispositif d'éclairage qui rayonne vers la surface d'analyse. Cette surface circulaire de 2cm de diamètre peut être apposée directement au contact de la surface des roches à analyser. Le rayonnement renvoyé par la surface de l'échantillon est transmis par fibre optique au spectromètre.

Un ordinateur portable est nécessaire à l'acquisition, la visualisation et l'enregistrement de spectres que le spectromètre communique par câble RJ45 ou via réseau wifi. Le lancement d'une acquisition peut être fait depuis l'ordinateur ou à l'aide d'un bouton déporté sur la sonde de contact. Il est en pratique possible, pour une personne, de porter le spectromètre et sa sonde ainsi qu'un ordinateur portable sur le terrain. Cet équipement peut également être utilisé pour des analyses d'échantillons de laboratoire.

### **2.1. Spécifications techniques**

Le spectromètre TerraSpec 4 traite les radiations reçues depuis la sonde de contact à l'aide de trois détecteurs distincts permettant de couvrir simultanément le domaine du visible et

celui du proche infrarouge (350nm – 2500 nm). Un détecteur pyroélectrique fixe en Silicium pour la plage de longueurs d'ondes de 350 à 1000 nm et deux détecteurs monochromateurs InGaAs couvrant les plages de 1000 – 1800 nm puis 1800-2500 nm. Des « sauts » d'intensité peuvent régulièrement être observés au niveau des spectres dans ces deux zones où interviennent les changements de détecteur. Le laboratoire IC2MP possède la version standard du TerraSpec 4, dite « Standard Res », avec des détecteurs assurant une résolution spectrale de 3 nm et 10 nm dans les plages 350-1000 nm et 1000-2500 nm respectivement.

## **2.2. Logiciel d'acquisition**

La société ASD Inc. fournit deux logiciels d'acquisition, « RS3 » et « Indico Pro » avec son spectromètre portable. Indico Pro a été utilisé pour configurer, calibrer et enregistrer les spectres IR. Il propose des fonctions de visualisation et d'identification de groupes fonctionnels utilisés pour le monde organique. A l'issue d'une acquisition le fichier peut être enregistré soit en format propriétaire « \*.asd » compatible notamment avec le logiciel de traitement des données « The Spectral Geologist » (*TSG<sup>TM</sup>*) qui est un outil standard d'interprétation minéralogique très utilisé en industrie minière soit dans un fichier \*.txt standard.

## **2.3. Conditions d'acquisition**

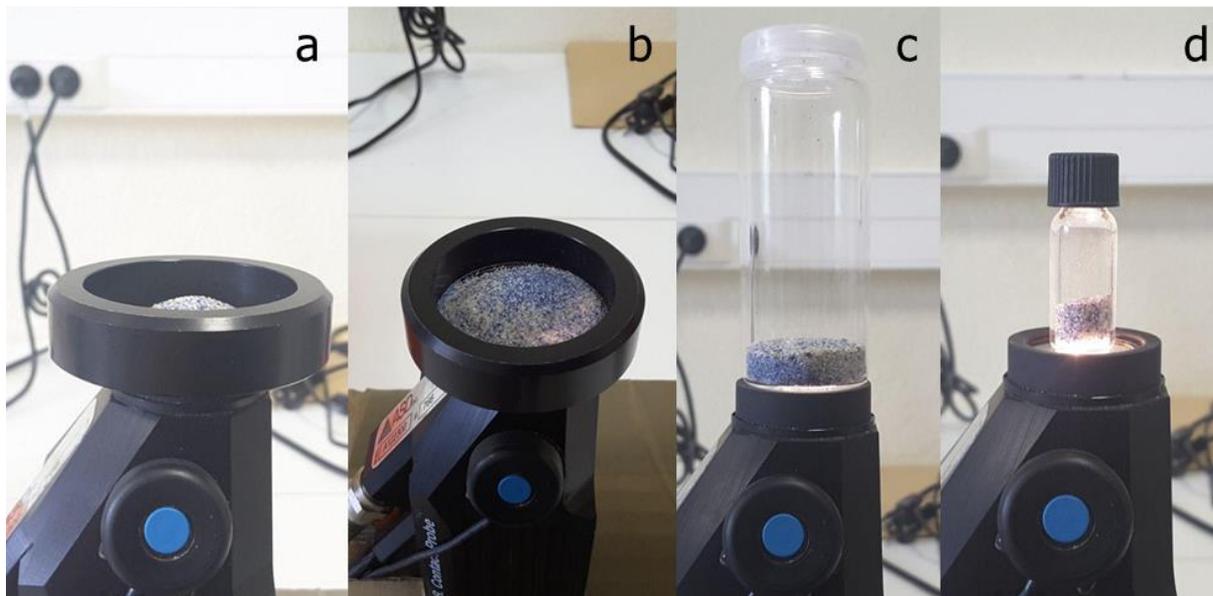
Une fois mis en route et la lampe de la sonde à main allumée, le spectromètre doit être calibré à l'aide d'un matériau de référence « Spectralon », fourni avec le TerraSpec 4. Le spectromètre définit alors l'intensité maximale recevable pour chaque longueur d'onde dans le cas d'un matériau réfléchissant tout le rayonnement émis par la lampe. La lampe de la sonde de contact et les détecteurs du spectromètre se stabilisent au bout de 30 minutes environ. La lampe et les détecteurs restent stable pendant plusieurs heures et une recalibration n'est nécessaire que toutes les 2 heures environ pour compenser les dérives instrumentales.

Dans le cadre de cette thèse, le spectromètre était systématiquement mis en route 30 minutes avant de commencer les analyses, pour assurer la bonne stabilité de la lampe. Une recalibration a été faite toutes les heures. Enfin le spectre final affiché à l'écran sur Indico Pro est une moyenne de l'acquisition de 50 spectres pour une durée totale de 8 secondes.

Dans tous les cas, la variation d'intensité des signatures spectrales pour plusieurs analyses consécutives faites à la même position d'un même échantillon, reste inférieure à 4%, assurant ainsi une très bonne reproductibilité des analyses.

## 2.4. Type de support d'échantillon

Les spectres des échantillons ont été acquis à l'aide de trois types de supports en fonction de la quantité de matière disponible (**Figure III-6**). Les échantillons naturels ont tous été analysés après avoir été versés dans une coupelle (*ASD Sampling Tray*) conçue pour une utilisation avec le TerraSpec (**Figure III-6a**). Il n'est pas nécessaire de remplir tout le support avec l'échantillon. Différents essais ont montré qu'il n'y a pas d'augmentation d'intensité des signatures spectrales au-delà d'une masse de 1,5 g (pour un échantillon de sable) avec ce premier support.



**Figure III-6** : Différents supports d'échantillon utilisés pour les analyses avec le TerraSpec4 : a) et b) vues du porte échantillon fourni avec le TerraSpec ; c) et d) bouteilles personnalisées pour les échantillons de sable reconstitué, dont le verre est transparent au rayonnement IR.

Les échantillons artificiels, « les sables reconstitués », ont été analysés dans des bouteilles dont le verre, dit « transparent », n'absorbe pas le rayonnement de la lampe et n'a donc pas d'influence sur l'intensité des signatures spectrales (**Figure III-6b et c**). Les bouteilles de plus petit format, ne recouvrant pas toute la zone d'analyse de la sonde de contact, ont été minutieusement placées à la même position (i.e. au centre) pour chaque échantillon.

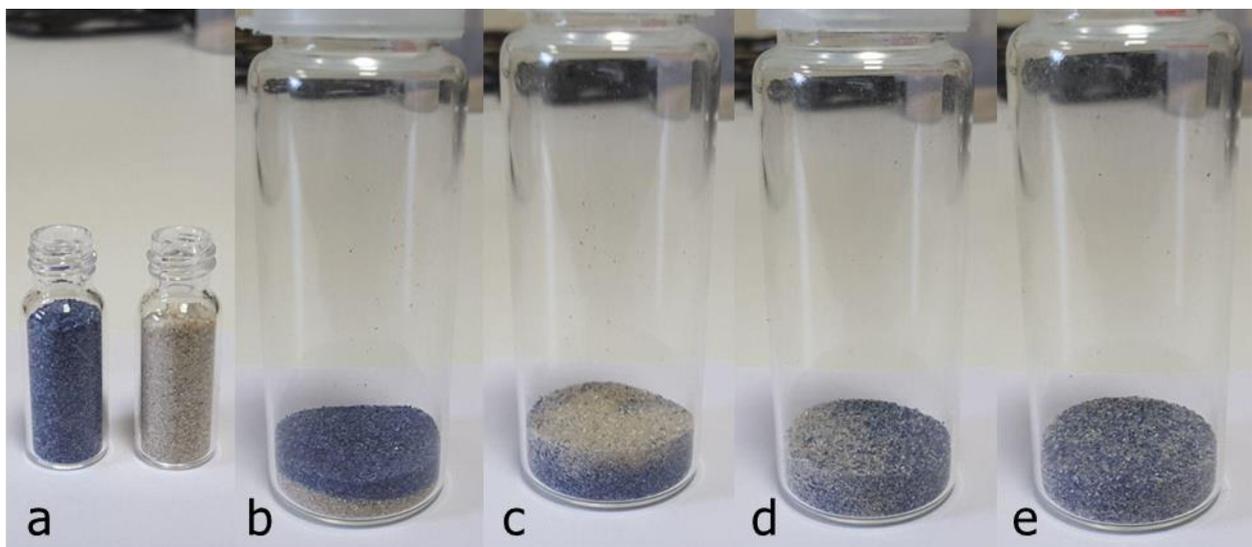
## 2.5. Procédure d'acquisition

La plupart des échantillons étudiés se présentaient dans l'état de sables non consolidés. Afin d'éviter une sélection involontaire et pour obtenir les spectres les plus représentatifs,

le contenu des sachets était mélangé mécaniquement avant d'en prélever la partie qui serait analysée.

Pour assurer l'homogénéité au sein même de la partie sélectionnée d'un échantillon, et notamment pour tous les sables reconstitués, un protocole spécifique a été mis en place : le remaniement des grains entre plusieurs analyses. En pratique le remaniement consiste en un renversement de la bouteille ou du déversement puis remplissage du support d'échantillon développé pour le TerraSpec4.

Une expérience empirique avec deux sables de même granulométrie mais de couleurs différentes montre qu'il n'est plus possible de voir une différence d'hétérogénéité du mélange de sables après 6 remaniements (**Figure III-7**). L'homogénéité est donc atteinte au bout de 6 remaniements pour un échange initialement hétérogène.



**Figure III-7** : Illustration du protocole d'homogénéisation par remaniement des grains à partir d'un échantillon hétérogène. a) sable original et coloré au bleu de méthylène ; b) disposition initiale des sables ; c) résultat après le premier renversement de la bouteille ; d) après le troisième renversement ; e) après le sixième renversement.

**Pour un même échantillon, le spectre final est la moyenne de 6 analyses individuelles, séparées par un remaniement des grains entre chaque mesure.**

Cette procédure requiert une étape de traitement informatique, pour obtenir le spectre moyen à partir des 6 acquisitions. L'utilisation de cette procédure sur les échantillons de sables des gîtes 17Y et 19Y qui présentent une bonne homogénéité minéralogique, permet de garantir un spectre le plus représentatif possible. Elle a également permis de garantir l'homogénéité des sables reconstitués après leur transport ou leur manipulation.

### 3. Identification minéralogique des phyllosilicates par spectrométrie Vis-NIR

L'ubiquité des phyllosilicates a été démontrée dans la partie précédente de ce mémoire et notamment par une étude minéralogique en DRX. Cette partie propose d'étudier les bandes d'absorption de ces minéraux argileux sur des exemples de spectres Visible - proche IR (Vis-NIR) provenant des faciès sableux de l'Ikansk et l'Uyuk. Au fil du projet de thèse, elle a été appliquée à une base de données de plus de 21000 spectres acquis lors du picking des échantillons sur site et mise à disposition par KATCO.

L'étude des spectres à l'échelle du gisement a été réalisée directement en utilisant The Spectral Geologist (*TSG<sup>TM</sup>*) et la base de données spectrale de Katco et celles réalisées pendant dans ces travaux. Les échantillons récupérés lors de l'échantillonnage des gîtes 19Y et 17Y ont permis de vérifier ponctuellement le signal Vis-NIR et la minéralogie associée par DRX. Les spectres Vis-NIR des associations minérales les plus représentées dans l'ensemble des échantillons sableux des gîtes 17Y et 19Y sont assemblés **Figure III-8** et **Figure III-9**.

Tout au long de mes travaux de thèse, j'ai utilisé la spectrométrie Vis-NIR sur des sables de formations sédimentaires dont la minéralogie a été vérifiée au préalable à l'aide de la diffraction RX et de l'analyse MEB-EDX pour développer des applications quantitatives.

La spectrométrie Vis-NIR va permettre d'identifier les groupes fonctionnels qui peuvent souvent être liés à une même famille de minéraux avec parfois la présence de bandes spécifiques à un minéral. C'est notamment le cas avec les minéraux argileux dont les sous-familles peuvent être identifiées à l'aide de deux régions spectrales d'intérêt :

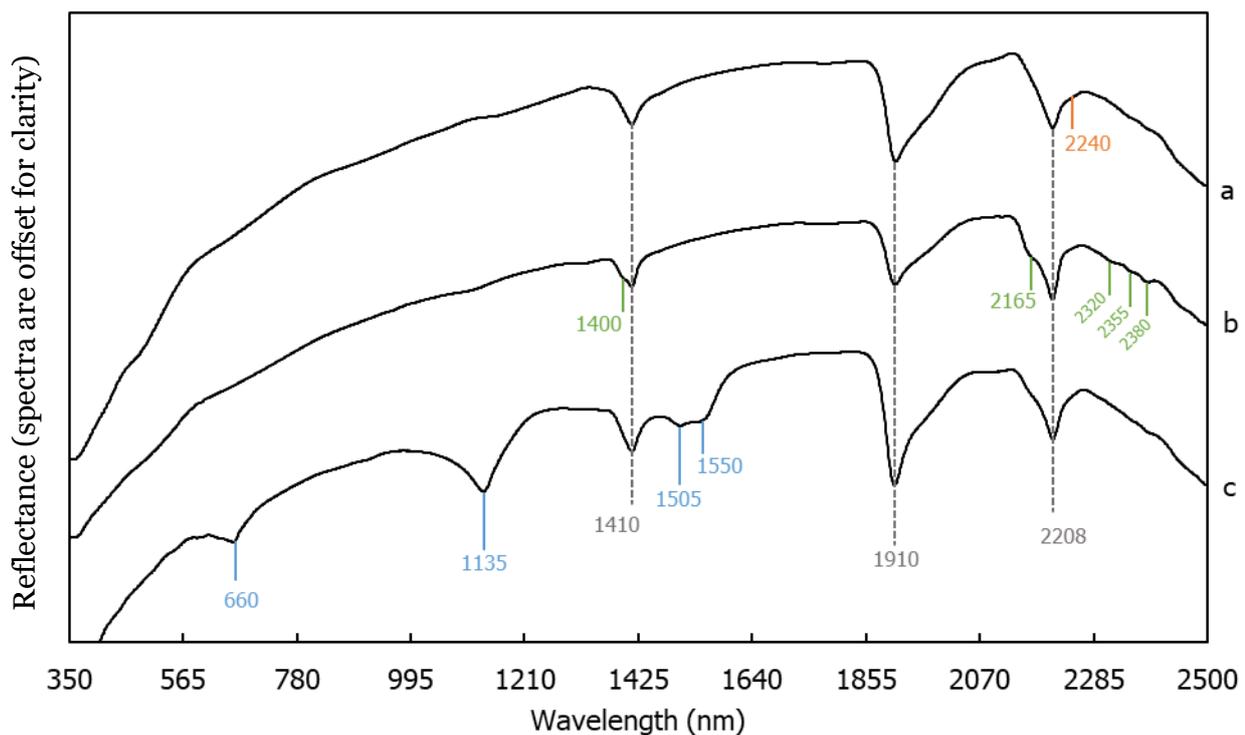
- La région des combinaisons «  $(\delta+\nu)$ -OH », de 2000 à 2500 nm, où les bandes résultent de la combinaison de deux modes vibratoires différents (étirement et déformation) du groupement OH.
- La région des harmoniques «  $2\nu$ -OH », de 1350 à 1470 nm qui contient les bandes des premières harmoniques des vibrations d'étirement du groupement OH.

Une bande d'absorption peut être également appelée « contribution » ou « signature spectrale » et l'ensemble de ces signatures sur une certaine portion du spectre est appelé « profil spectral ».

### 3.1. Bandes communes aux minéraux argileux

La totalité des spectres de la base de données KATCO présente des bandes d'absorption communes à 1410, 1910 et 2208 nm (**Figure III-8 et 9**). Les bandes à 2208 et 1410 nm sont attribuées respectivement aux modes  $(\delta+\nu)\text{Al}_2\text{-OH}$  et  $2\nu\text{Al}_2\text{-OH}$  de la famille des phyllosilicates alumineux dont smectite, kaolinite et muscovite (Post and Noble 1993; Petit et al. 2004; Bishop et al. 2008; Madejová et al. 2009). La large bande à 1910 nm correspond aux vibrations  $(\delta+\nu)\text{-H}_2\text{O}$  de l'eau adsorbée dans l'échantillon entier et ne peut pas être attribuée à un minéral en particulier (Petit et al. 1999; Madejová et al. 2009).

Les deux principaux minéraux détritiques qui constituent tous les échantillons, le quartz et les feldspaths, absorbent très peu le rayonnement dans les domaines du visible ou celui du proche IR (Hunt and Salisbury 1970; Anbalagan et al. 2009), ce qui facilite l'identification des autres minéraux détritiques ou authigènes.



**Figure III-8 :** Exemple de trois spectres Vis-NIR en réflectance les plus représentés parmi les échantillons de la base de données spectrale. Les positions indiquées correspondent aux bandes spécifiques de la kaolinite (b) et de la coffinite (c). Le fer contenu dans les smectites est à l'origine de la bande à 2240 nm (a).

Ces trois bandes à 1410, 1910 et 2208 nm (**Figure III-8a**) sont systématiquement observées dans la totalité des spectres de la base de données d'exploration minière. En fonction des spécificités minéralogiques de certains échantillons, des bandes

supplémentaires peuvent apparaître dans des régions où elles peuvent se surimposer aux bandes d'absorption des minéraux argileux. Ceci va se traduire par une modification de l'intensité et/ou du profil de certaines bandes considérées comme caractéristiques des minéraux argileux.

La suite de cette partie va être consacrée aux bandes d'absorption caractéristiques des principaux minéraux des sables qui absorbent dans le domaine Vis-NIR.

La smectite est le seul minéral argileux qui ne présente pas de bande spécifique permettant son identification précise dans les domaines du Vis-NIR. Tous les spectres de la base de données indiquent donc, au minimum, la présence de smectite. Une bande d'intensité variable est souvent observée à 2240 nm (**Figure III-8a**). Elle est attribuée à la combinaison de vibrations  $(\delta+v)AlFe^{3+}-OH$  (Bishop et al. 2008) qui se rencontrent dans la smectite et la kaolinite, et peut permettre d'estimer des variations de teneur en fer dans leurs structures.

### 3.2. Smectite et kaolinite

Par rapport au spectre le plus commun (**Figure III-8a**), plusieurs bandes supplémentaires sont observables sur le spectre **III-8b**. On distingue un épaulement à 2165 nm de la bande à 2208 nm, un triplé de bandes de faible intensité à 2320, 2355 et 2380 nm ainsi qu'un épaulement à 1400 nm. Ces bandes sont attribuées aux vibrations de la kaolinite :  $(\delta+v)Al_2-OH$  pour la bande à 2165 nm et  $2vAl_2-OH$  pour la bande à 1400 nm (Petit et al. 1999). Le triplé observé autour de 2355 nm est attribué à une combinaison de vibrations d'étirement et de déformation du réseau de la kaolinite (Hunt and Salisbury 1970; Hunt et al. 1973). La smectite et la kaolinite partagent les bandes à 1410 et 2208 nm (Hunt and Salisbury 1970), on parle de superposition des bandes. La bande spécifique de la kaolinite pour ce contexte géologique est celle située à 2165 nm, elle permet d'identifier la kaolinite en cas de superposition avec un autre minéral comme la smectite.

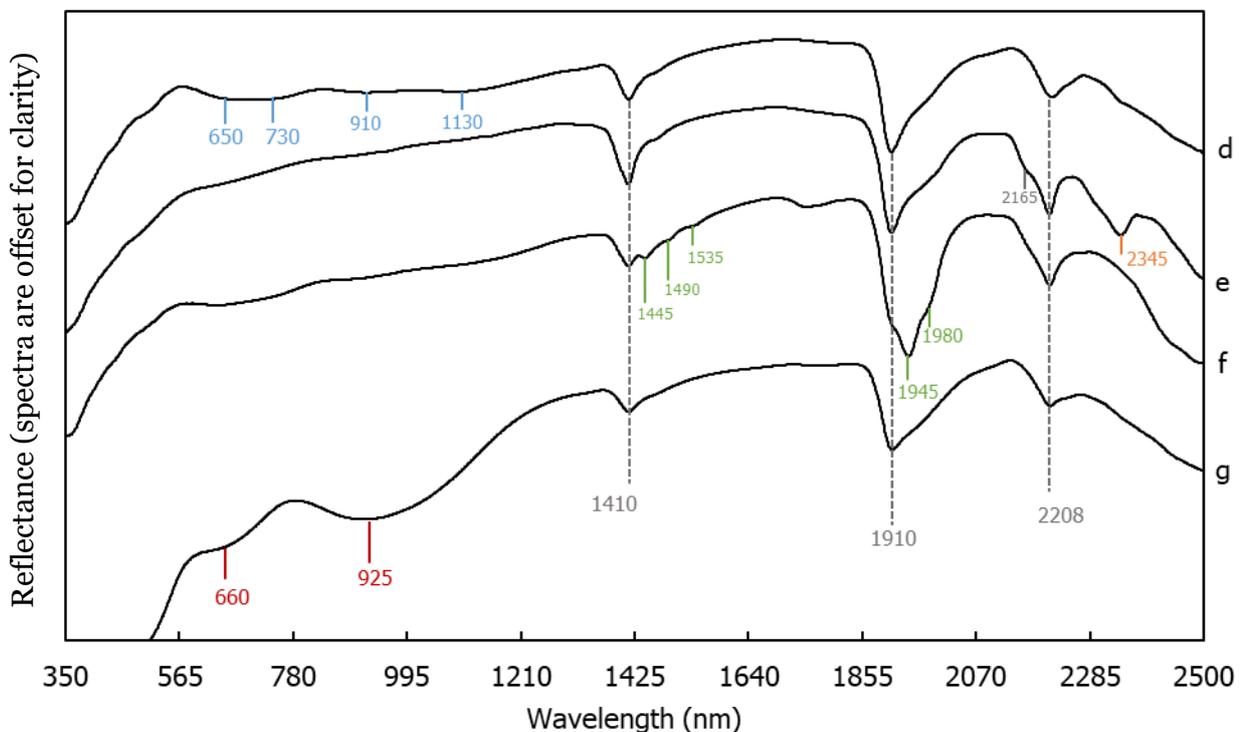
D'après les études minéralogiques en DRX, chaque échantillon des gîtes 17Y et 19Y contiennent à la fois de la smectite et de la kaolinite, dans des proportions variables. Les spectres **III-8a** et **III-8b** illustrent cette variation de proportion entre ces deux minéraux argileux. Ainsi le spectre **III-8a** caractérise un échantillon contenant très peu de kaolinite et le spectre **III-8b** caractérise un échantillon qui contient beaucoup plus de kaolinite. La détermination de la proportion relative entre smectite et kaolinite peut être estimée à partir d'une étude fine du profil des bandes d'absorption. Ceci fait l'objet d'une méthodologie qui sera détaillée dans la suite de ce mémoire.

### 3.3. Coffinite

Les spectres montrant des bandes additionnelles à 660, 1135, 1505 et 1550 nm sont uniquement rencontrés dans les sables minéralisés (**Figure III-8c**). Ces bandes sont attribuées à la présence de coffinite  $U(SiO_4)$  dans les échantillons minéralisés. Ces quatre bandes d'absorption correspondent aux transitions électroniques d' $U^{4+}$  en configuration octaédrique dans une structure de type zircon qui caractérisent les minéraux de la solution solide coffinite – uranothorite (Mackey et al. 1975; Zhang et al. 2003; Baron et al. 2014). Le seuil de détection et la quantification de la coffinite à l'aide du TerraSpec a fait l'objet d'une publication scientifique qui sera exposée ultérieurement dans ce mémoire.

### 3.4. Minéraux associés

Ces trois spectres **III-8a, b et c** représentent la très grande majorité des spectres d'échantillons sableux observés à l'échelle des gîtes 17Y et 19Y. La variation d'un échantillon à l'autre concerne l'intensité des différentes bandes liées à la smectite, la kaolinite et la coffinite. La contribution d'autres minéraux est cependant souvent observée, les spectres de la **Figure III-9** présentant les cas les plus courants qui correspondent à la présence de phyllosilicates ferromagnésien (chlorites, glauconite), de muscovite, de gypse et/ou de goethite.



**Figure III-9 :** Spectres Vis-NIR en réflectance montrant les minéraux complémentaires les plus représentés parmi les échantillons de la base de données spectrale. Les positions

indiquées correspondent aux bandes spécifiques de phyllosilicates porteurs de fer (d), de la muscovite (e), du gypse (f) et de la goethite (g).

### 3.4.1. Phyllosilicates ferromagnésiens

L'aspect du spectre **III-9d** semble aplati entre 350 et 1400 nm par rapport aux spectres précédents (**Figure III-8**). Deux contributions principales sont observées à 650 et 730 nm, complétées par deux autres de moindre intensité à 910 et 1130 nm. Ce phénomène d'aplatissement du spectre dans le domaine du visible, accompagné de ces signatures spectrales très larges et peu intenses, est dû à l'absorption du rayonnement par des transitions électroniques dans les atomes de fer (Hunt et al. 1973; Burns 1993).

Les spectres qui présentent ce type de contributions sont observés de façon systématique dans le compartiment réduit du roll-front et principalement dans les formations Ikansk et Intymak. Ces contributions spectrales sont aussi observées dans les sables réduits de l'Uyuk associées aux signatures de goethite. La présence d'oxy-hydroxydes de fer étant peu probable dans le compartiment réduit, ces signatures spectrales liées au fer peuvent être attribuées aux phyllosilicates porteurs de fer de type chlorite ou glauconite (Bishop et al. 2008). Malheureusement, la similitude entre les spectres de ces phyllosilicates dans le domaine du visible et la faible intensité des bandes observées dans la région du proche IR limite l'attribution précise à un minéral de ces contributions.

Les sulfures de fer, régulièrement retrouvés dans ces faciès réduits (pyrite, marcassite), ont une très faible signature spectrale dans le visible et qui n'est pas similaire à celles observées sur le spectre **III-9d** (Clark et al. 1993; Bolin and Moon 2003). Il est important de noter que ces sulfures peuvent modifier l'aspect des spectres, dans ce travail il n'a cependant pas été défini de seuil à partir duquel cet effet se manifeste.

### 3.4.2. Muscovite

La bande d'absorption à 2345 nm du spectre **III-9e**, qui peut être intense mais assez rarement observée dans les échantillons, est attribuée à une combinaison de vibrations  $(\delta+\nu)\text{Al}_2\text{-OH}$  liée à la structure de la muscovite (Hunt and Ashley 1979) ; Madejova et al., 2012). Il s'agit de la bande d'absorption spécifique à la muscovite dans ce contexte géologique.

Dans cet exemple de spectre, la bande spécifique à la muscovite se superpose et masque le triplé de bandes de la kaolinite dans la région autour de 2300 nm (**Figure III-8b**). Malgré ce phénomène de superposition, l'identification de kaolinite sur ce spectre est toujours possible à l'aide de sa bande spécifique à 2165 nm.

### 3.4.3. Gypse

Le spectre **III-9f** présente de multiples bandes avec notamment deux contributions dans la zone autour de 1910 nm (1945 et 1980 nm) et un triplé autour de 1400 nm (1445, 1490 et 1535 nm). Ces bandes sont attribuées aux vibrations de l'eau présente dans la structure du gypse (Hunt 1977). Le gypse contribue également aux absorptions autour de 2208 nm avec une bande à 2165 nm qui se superpose avec la bande spécifique de la kaolinite. La présence de gypse, bien que rare dans les échantillons étudiés, est marquée par une nette déformation du profil habituellement observé autour de 1910 nm.

### 3.4.4. Goethite

Les échantillons qui montrent cet aspect déformé du spectre **III-9g** dans le domaine du visible sont systématiquement rencontrés dans les compartiments oxydés. Les deux contributions à 660 et 925 nm correspondent à des absorptions dues à des transitions électroniques des atomes de fer et sont attribuées à la goethite (Cudahy and Ramanaidou 1997). La spectroscopie dans le Vis-NIR est une technique particulièrement adaptée à l'étude des oxy-hydroxydes de fer (Hunt 1970; Morris et al. 1985).

## 3.5. Guide d'identification des minéraux

Le **Tableau III-1** récapitule l'ensemble des bandes d'absorption observées dans les spectres IR des sables naturels des gîtes 17Y et 19Y de Tortkuduk et la minéralogie attribuée. L'identification de la minéralogie globale par spectrométrie Vis-NIR est limitée par le phénomène de superposition des bandes et l'absence d'absorption de certains minéraux (les tectosilicates notamment) mais elle permet d'identifier les minéraux argileux (et notamment la smectite et la kaolinite) dans tous les échantillons ainsi que les minéraux associés qui peuvent avoir un impact pour l'analyse quantitative des minéraux argileux majeurs à partir de leur spectres VIS-NIR.

**Tableau III-1 :** Compilation des bandes d'absorption permettant l'identification des minéraux présents dans les échantillons des gîtes 17Y et 19Y à partir des spectres Vis-NIR.

Minéral	Bandes observées (nm)	Bande(s) spécifique(s) (nm)
Smectite	1410, 2208, 2240	
Kaolinite	1410, 2208	1400, <b>2165</b> , 2320, 2355, 2380
Muscovite	1410, 2208	<b>2345</b>
Chlorite		650, 730, 910, 1130
Glauconite		
Coffinite	660,1505,1550	1135
Gypse	1445,1490,1535,2165	<b>1945</b> , 1980
Goethite		660, <b>925</b>



## ***Chapitre IV***

### *Développement de méthodes de quantification par spectrométrie Vis-NIR*

Le chapitre précédent a permis d'identifier les bandes d'absorption caractéristiques de chaque espèce minérale visible sur les spectres Vis-NIR des échantillons de sables des sites 17Y et 19Y. Compte tenu de l'homogénéité qualitative de la composition minéralogique des sables des aquifères Uyük et Ikansk étudiés jusqu'à présent (75 des échantillons analysés) on peut raisonnablement utiliser ces bandes caractéristiques pour étendre l'analyse de la minéralogie des argiles et des minéraux associés de ces aquifères sableux à l'échelle régionale. Nous nous situons donc dans des conditions très favorables pour utiliser la spectrométrie Vis-NIR plutôt comme techniques d'analyses minéralogique de terrain au lieu des méthodes conventionnelles (i.e. DRX) qui demandent des préparations d'échantillon et des temps d'analyse conséquents en laboratoire.

L'intensité d'absorption ou l'absorbance d'une bande IR étant proportionnelle à la quantité de liaisons absorbantes contenues dans l'échantillon d'après la loi de Beer-Lambert (Dahm et Dahm, 2001) il est théoriquement possible d'obtenir des informations quantitatives à partir des bandes d'absorptions caractéristiques des minéraux identifiées dans les spectres Vis-NIR. Cependant, dans la pratique, l'aspect textural des échantillons peut invalider la relation linéaire entre absorbance et quantité de matière absorbante établie par la loi de Beer-Lambert (Gobrecht et al., 2015). Cet aspect sera détaillé lors de la calibration des méthodes quantitatives. Il reste cependant possible, dans certaines conditions, d'obtenir des valeurs quantitatives à partir d'un spectre.

Ce chapitre détaillera la mise en place des méthodes qui permettent : i) l'estimation de la quantité totale d'argiles, « l'argilosité » et ii) l'estimation des proportions relatives de smectite et kaolinite d'un échantillon à partir d'un seul spectre Vis-NIR. Le couplage de ces deux données permet la détermination des quantités respectives de kaolinite et de smectite de chaque échantillon analysé par cette technique de spectrométrie vibrationnelle.

## **1. Quelques exemples de méthodes quantitatives**

Les diverses méthodes de quantification de minéraux à partir de la spectrométrie Vis-NIR se basent sur la comparaison des spectres cibles avec ceux d'échantillons caractérisés au préalable en DRX et par analyse chimique dans le même contexte géologique. L'étalonnage des méthodes peut aussi être réalisé à l'aide d'échantillons synthétiques. Ces méthodes de quantifications doivent être définies, calibrées et utilisées pour chaque type de contexte géologique étudié. En effet il n'est pas possible de transposer une méthode quantitative

d'un minéral, définie pour un contexte vers un autre, si la nature et les propriétés cristallographiques des minéraux absorbants ne sont pas les mêmes. Cette variabilité de l'absorption IR en fonction de la cristallographie des minéraux a été utilisée pour obtenir des informations chimiques à partir des spectres Vis-NIR des roches. Par exemple, cela a été le cas pour l'estimation de la teneur en fer et aluminium des gisements de fer (Channel Iron Deposits) de la région du Bassin de Hamersley, en Australie de l'ouest, à partir des signatures des oxy-hydroxydes de fer et des minéraux argileux observables en spectrométrie Vis-NIR (Haest et al., 2012 ; Cudahy et al., 2016). Mustard (1992) a proposé une méthode pour quantifier le rapport Fe/Mg d'une série d'échantillon provenant d'une solution solide trémolite-actinote. Sunshine et Pieters (1993) a proposé une méthode similaire pour une série de pyroxènes.

La littérature ne propose actuellement pas de méthodes permettant la quantification de smectite et kaolinite à partir de spectres Vis-NIR dans un contexte sédimentaire.

Les méthodes développées pour la quantification des minéraux argileux sont peu nombreuses dans la littérature. Une méthode d'estimation des proportions relatives de smectite et kaolinite a été proposée par Joussein et al. (2001) en utilisant la spectrométrie dans le domaine de l'infrarouge moyen (MIR), mais elle n'est pas applicable sur le terrain. Rousseau (1990) a proposé une méthode pour estimer la quantité de kaolinite dans des sédiments à partir du MIR. La quantification de la smectite par spectrométrie Vis-NIR a été tentée par Mulder (2013) sans obtenir de résultats satisfaisants, en effet la variabilité chimique de la smectite complexifie sa quantification dans cette étude. Enfin selon Entezari et al. (2017), les teneurs en argiles sont quantifiables dans le domaine de l'infrarouge lointain (FIR).

## **2. Inventaire des paramètres spectraux**

Les quelques méthodes citées dans la partie précédente utilisent des informations directement tirées des spectres, par l'intermédiaire de « paramètres spectraux ». Ces paramètres spectraux incluent entre autres : l'intensité, la position, la surface d'une bande d'absorption ainsi que les paramètres numériques liés aux courbes gaussiennes utilisées pour la déconvolution des spectres. Pour pouvoir proposer une valeur quantitative, la variation de la valeur de ces paramètres spectraux est corrélée à des données chimiques ou minéralogiques acquises à l'aide de méthodes indépendantes.

D'autres méthodes comparent les spectres acquis avec ceux d'une base de données de spectres de référence, dont la composition minéralogique ou chimique est connue, afin d'estimer des quantités de minéraux ou éléments. Ces méthodes incluent les systèmes Tetracorder (Clark et al., 2003), CRISM Analysis Tool (Flahaut et al., 2012) et notamment « The Spectral Assistant », un module de prédiction minéralogique intégré à The Spectral Geologist (Berman et al., 1999). Pour ce qui concerne les minéraux argileux, ces bases de données sont adaptées pour des analyses qualitatives, en revanche elles sont encore beaucoup trop incomplètes pour permettre leur utilisation à des fins quantitatives (Hauff, 2008).

### **2.1. Spectres en réflectance**

A partir du simple spectre Vis-NIR en réflectance (**Figure IV-1a**), la seule information disponible pour une bande d'absorption Vis-NIR donnée est sa position en longueur d'onde. La position d'une bande est une donnée très importante pour distinguer deux minéraux de composition proche, ou estimer la proportion relative d'un minéral par rapport à un autre. Cette dernière approche est très utilisée dans le domaine du visible notamment pour les oxyhydroxydes de fer (Cudahy et Ramanaidou, 1997 ; Haest et al., 2012) ou les pyroxènes (Sunshine et al., 1990, 1993). Pour déterminer la part de goethite par rapport à celle d'hématite à partir des spectres Vis-NIR, Cudahy et Ramanaidou (1997) utilisent la position de la signature spectrale entre 850 et 920 nm comme paramètre spectral. Cette approche ne permet pas de quantifier la goethite et l'hématite dans les échantillons mais d'obtenir leurs proportions relatives et ainsi effectuer un classement du minerai selon des classes minéralogiques.

Ce paramètre de position n'a pas d'application pour les échantillons de Tortkuduk, la nature et la cristallographie des minéraux argileux étant stables dans ce contexte géologique. La variation observée entre les spectres des gîtes 17Y et 19Y concerne uniquement l'intensité de l'absorption des signatures spectrales.

### **2.2. Spectres en réflectance (après soustraction de la ligne de base)**

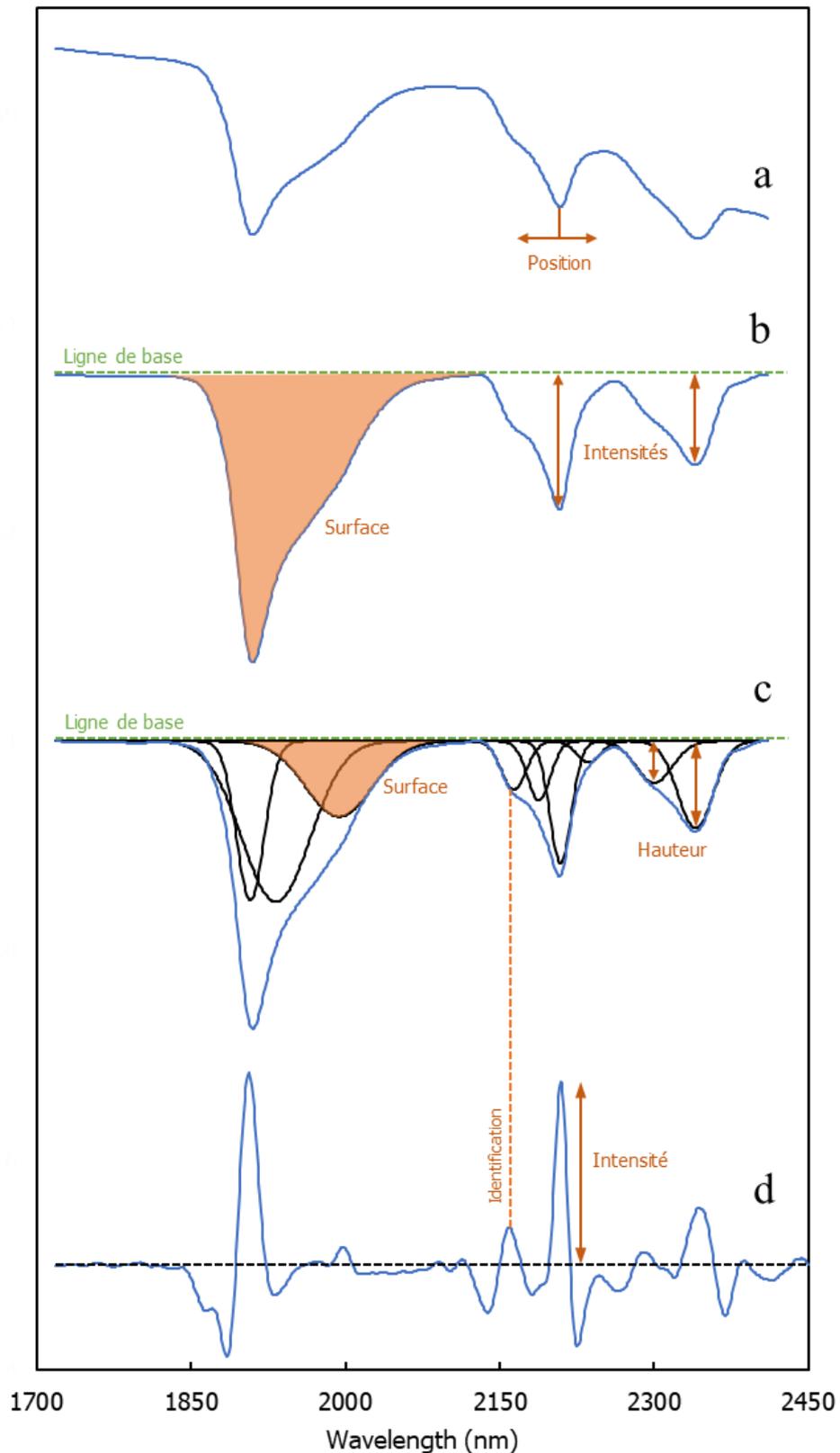
Afin d'extraire plus d'informations et d'établir des paramètres spectraux supplémentaires, Clark et Roush (1984) proposent de séparer les absorptions propres à l'équipement d'acquisition pour isoler les bandes spécifiques aux minéraux en retirant la ligne de base des spectres (aussi appelé « continuum » dans la littérature). Le retrait de la ligne de base

permet de comparer les bandes d'absorption entre elles (e.g. profondeur, surface, largeur à mi-hauteur, symétrie ; **Figure IV-1b et 1c**).

On peut estimer les proportions relatives de deux minéraux d'un même échantillon à partir des intensités de leurs bandes caractéristiques à condition que les bandes d'absorption caractéristiques soit bien distinctes les unes des autres en termes de position. Le retrait de la ligne de base permet également de calculer les surfaces situées entre la ligne de base et le spectre.

Une vaste étude propose une bibliothèque de positions et intensités des bandes d'absorption comme paramètres spectraux pour identifier la minéralogie (kaolinite, micas, smectites, carbonates et oxy-hydroxydes de fer) à partir d'une base de données de 74000 spectres Vis-NIR (Heast et al., 2012).

Le résultat de la combinaison de plusieurs paramètres spectraux (e.g. intensités) pour effectuer un paramètre calculé (par exemple un rapport d'intensité) est également appelé « paramètre spectral » par raccourci. Ainsi dans la partie méthodologique de ce chapitre, un paramètre spectral peut être le résultat d'un calcul qui utilise plusieurs paramètres spectraux issus du spectre. Les rapports d'intensité, à partir des spectres en réflectance dont la ligne de base a été retirée, forment le paramètre spectral le plus répandu pour la quantification.



**Figure IV-1** : Inventaire des paramètres spectraux qui peuvent être extraits à partir d'un spectre Vis-NIR en fonction du mode de traitement. a) : spectre non traité (réflectance). b) : spectre sans ligne de base. c) : spectre sans ligne de base et déconvolué (gaussiennes). d) : représentation de la dérivée seconde du spectre en réflectance.

### 2.3. Déconvolution des spectres en réflectance (ligne de base retirée)

Un profil d'absorption est défini comme la somme des absorptions dans un intervalle de longueur d'onde donné. La **Figure IV-1** représente les profils d'absorption des spectres de 1720 à 2450 nm, on pourrait également parler du profil d'absorption sur un intervalle plus restreint (e.g. 2100-2300 nm). Lorsque les bandes caractéristiques des minéraux d'intérêt absorbent à des longueurs d'onde très proches (e.g. 2290 et 2345 nm sur la **Figure IV-1c**), il est nécessaire de décomposer le profil selon les contributions de chaque minéral pour permettre leur quantification.

L'ensemble des phénomènes physiques qui constituent la bande d'absorption d'une vibration peut être assimilé à une distribution gaussienne (Morris et al., 1982 ; Sunshine et Pieters, 1993 ; Sunshine et al., 1990 ; Mustard, 1992). Un profil d'absorption IR peut donc être décomposé en une multitude de courbes gaussiennes (i.e. déconvolution).

Certaines études proposent d'utiliser des gaussiennes qui peuvent être asymétriques pour répondre à des problèmes plus spécifiques où une gaussienne ne permet pas un ajustement optimal (Sunshine et Pieters, 1993 ; Mulder et al., 2013). La déconvolution permet d'accéder individuellement à tous les paramètres des gaussiennes (e.g. surface, hauteur, largeur à mi-hauteur) qui peuvent alors servir de paramètres spectraux à leur tour (**Figure IV-1c**).

La surface d'une gaussienne n'est pas uniquement proportionnelle à sa hauteur. Utiliser la surface d'une gaussienne au lieu de la hauteur comme paramètre spectral permet de rester plus proche de la distribution des phénomènes physiques de l'absorption d'une vibration.

### 2.4. Représentation de la dérivée seconde (réflectance)

L'observation d'un spectre en dérivée seconde, calculé à partir du spectre en réflectance, permet d'identifier les contributions qui provoquent les points d'inflexions sur le profil IR (**Figure IV-1d**). L'intensité d'un pic en dérivée seconde, correspondant à une bande caractéristique, peut être utilisée comme paramètre spectral pour l'identification voire même dans certain cas la quantification d'un minéral (Mathian et al., 2017).

### 3. Traitement numérique

Les spectres Vis-NIR acquis à l'aide du spectromètre de terrain TerraSpec utilisé durant ce travail de thèse ont été traités numériquement grâce à l'utilisation de deux logiciels : The Spectral Geologist et The Spectral Swagger, pour mieux visualiser les spectres, choisir les paramètres spectraux et en extraire les valeurs numériques importantes pour la démarche de quantification.

#### 3.1. The Spectral Geologist

The Spectral Geologist (TSG Core v7.1) est un puissant logiciel de gestion de spectres, développé et commercialisé par le Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) pour l'exploration minière. Son utilisation pour la mine est associée à l'utilisation des bancs d'analyse type « HyLogger » mais aussi des spectromètres portables conçus par ASD dont il supporte nativement les fichiers numériques des spectres. Ces derniers peuvent être combinés afin de créer une base de données spectrale dans laquelle chaque spectre Vis-NIR est associé à tous les paramètres souhaités (e.g. coordonnées GPS, lithologie, image de la carotte, concentrations en éléments etc.). Seules les fonctionnalités qui ont été utiles à l'exploitation de la base de données spectrale lors de cette thèse seront détaillées dans la suite de cette partie.

##### 3.1.1. La vue « Log »

La fenêtre principale de TSG propose plusieurs modes de visualisation des données dont le mode « Log ». Ce mode permet de naviguer dans la base de données spectrale. Chaque ligne représente un échantillon avec son spectre Vis-NIR auxquelles sont associés, par colonnes, des paramètres de cet échantillon (**Figure IV-2**).

Dans la base de données spectrale élaborée par KATCO, les paramètres sont tirés des logs de carotte de forage avec par exemple : la profondeur réelle, la lithologie, la formation, et sont complétés par des informations obtenues à l'aide d'autres techniques analytiques comme la teneur en uranium par fluorescence RX portable. L'ajout de ces paramètres est réalisé via import de fichiers de type « .csv ».

En plus des paramètres ajoutés par l'utilisateur pour chaque échantillon, TSG propose une fonctionnalité aux multiples utilisations : les « scalars ». Un scalar est une fonction qui peut permettre de trier ou masquer les échantillons selon un paramètre, de réaliser des opérations arithmétiques entre les eux. Le résultat d'un scalar peut être affiché dans une colonne et devient un paramètre supplémentaire pour chaque échantillon.

Un type de scalar prédéfini permet d'extraire la valeur numérique d'un paramètre spectral configurable, qui pourra ensuite être appliqué automatiquement à la totalité de la base de données.



Parmi les paramètres spectraux importants on peut obtenir la position, la profondeur, la surface d'une ou plusieurs bandes en travaillant dans un intervalle donné, et avec le traitement spectral de son choix (e.g. réflectance, sans ligne de base, dérivée seconde). Cette fonction permet d'obtenir les valeurs de ces paramètres spectraux en quelques secondes pour une base de données de plus de 21000 spectres. Les résultats sont exportables pour travailler sur un autre logiciel de traitement de données type classeur Microsoft Excel.

La fenêtre flottante permet la visualisation des spectres pendant le défilement des échantillons depuis la base de données, pour vérifier l'aspect d'un spectre en fonction de la valeur obtenue d'un paramètre spectral. Les spectres peuvent y être notamment visualisés en réflectance avec la ligne de base retirée (i.e. Hull Quotient) ou en dérivée seconde. L'ajout de repères sous forme de lignes verticales paramétrables permet de suivre l'évolution d'une bande ou signature pendant le défilement des échantillons.

### **3.1.2. La vue « Scatter »**

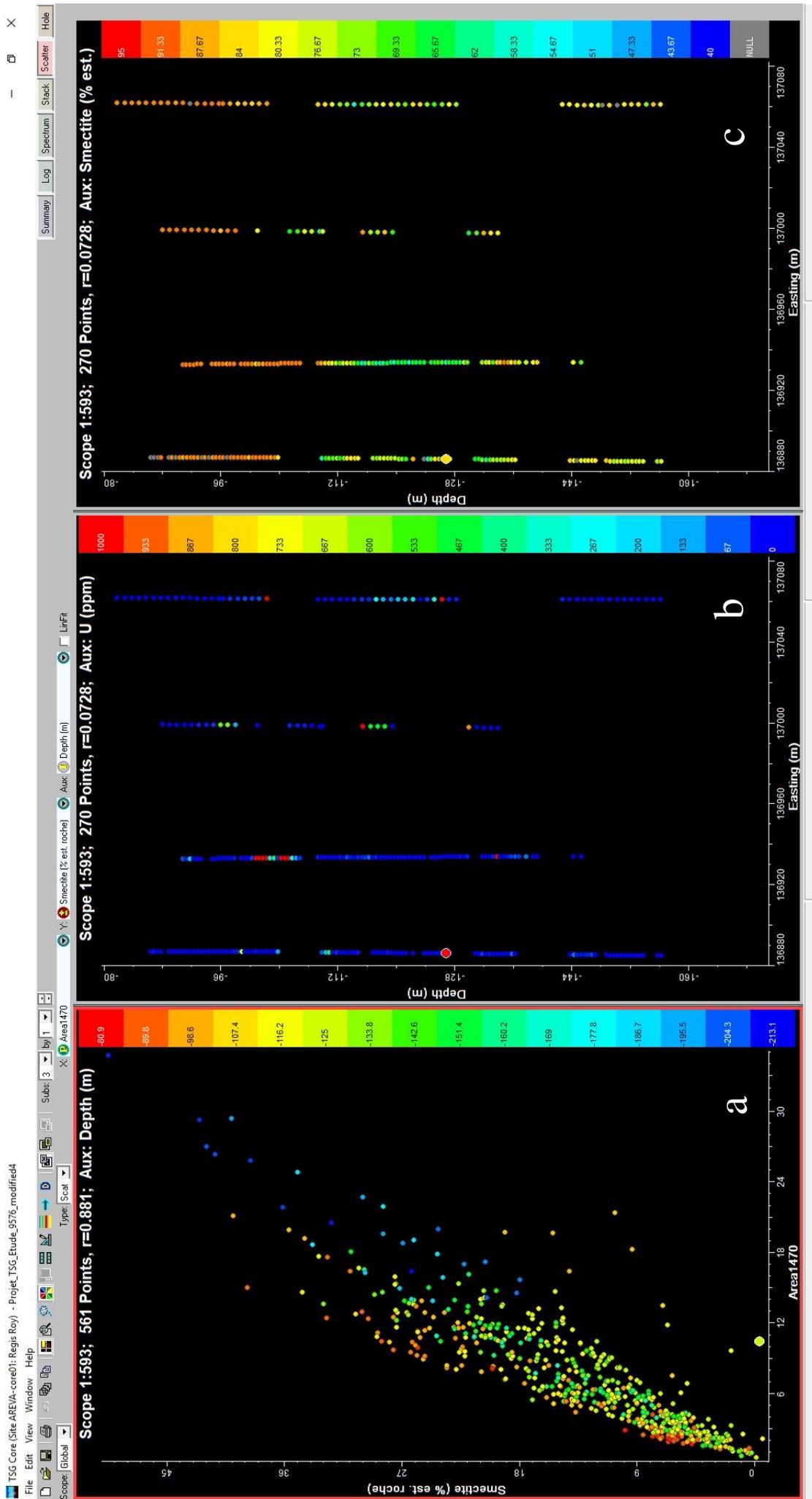
Ce mode permet de visualiser les différents paramètres des spectres selon des projections X, Y. La projection peut être notamment réalisée de sorte à obtenir une vue similaire au profil de forage du gîte 19Y. Le faible écartement entre les puits et la densité d'échantillons analysés lors de la procédure de picking permettent de couvrir une importante surface spatiale. Pour chaque échantillon, un troisième paramètre, appelé auxiliaire, peut être représenté sur les projections, sous la forme d'un cercle dont le remplissage se fait selon une échelle de couleur configurable (**Figure IV-3**).

Ce mode de visualisation des données peut représenter plusieurs projections côte à côte pour permettre de visualiser à la fois la teneur en uranium et la lithologie des échantillons par exemple. Les projections peuvent aussi permettre d'estimer rapidement la qualité d'une corrélation entre deux paramètres sans avoir à exporter les données vers un tableur.

### **3.1.3. Limitations par rapport aux minéraux argileux**

Les spectres de smectite et de kaolinite, qui font l'objet de la problématique argiles du gisement de Tortkuduk, ont la plupart de leurs bandes d'absorption dans des régions spectrales suffisamment proches pour qu'elles apparaissent en superposition sur le spectre Vis-NIR. Par exemple, la bande caractéristique de la kaolinite (2165 nm) est située à

proximité de la bande partagée entre kaolinite et smectite (2208 nm). Une approche quantitative de ces deux minéraux nécessite donc de décomposer le profil IR pour distinguer leurs composantes gaussiennes propres.



**Figure IV-3 :** The Spectral Geologist (vue « Scatter »). Exemples de projection (a) entre les valeurs de deux scalars pour chaque échantillon. Représentation similaire à un profil de 4 forages avec (b) la teneur en uranium et (c) les proportions relatives smectite-kaolinite, en fonction de la profondeur.

Avec TSG, les paramètres spectraux accessibles à l'aide des scalars sont : (i) la surface d'une bande ou d'un profil et (ii) l'intensité des pics observés en dérivée seconde. Mais TSG ne permet pas de déconvoluer ou simuler un profil à l'aide de plusieurs courbes gaussiennes.

La déconvolution des spectres IR a été prise en charge dans un premier temps à l'aide d'un logiciel couramment utilisé pour les diffractogrammes RX : Fityk (Wojdyr, 2010), puis à l'aide d'une macro développée par mes soins dans le cadre de la thèse notamment pour l'automatisation du processus : The Spectral Swagger.

### **3.2. The Spectral Swagger**

The Spectral Swagger (TSS alpha v2.1) est un programme de traitement de spectres Vis-NIR et MIR, incorporé sous la forme d'une macro fonctionnant directement sous Microsoft Excel (compatible à partir de la version Office 2013). TSS a été développé pour proposer un moyen de déconvolution – simulation des profils de spectre, à la manière de Fityk, pour traiter une multitude de spectres de façon autonome. Son interface utilisateur permet de visualiser les spectres, sélectionner un intervalle de travail, retirer la ligne de base, simuler le profil avec jusqu'à 10 courbes gaussiennes et calculer leurs surfaces pour fournir des valeurs numériques de paramètres spectraux.

*La description du fonctionnement du Spectral Swagger qui suit a été rédigée en anglais pour faciliter sa diffusion auprès des utilisateurs de la société Orano et de ses partenaires.*

The Spectral Swagger was developed to combine: (i) the baseline removing feature from TSG and (ii) the handy curve fitting feature with configurable gaussian curves of Fityk. Both features are applied automatically to sets of up to 1500 Vis-NIR spectra, for a faster processing than using TSG and Fityk separately.

TSS works on a three-worksheets Excel file. The first worksheet holds the database where reflectance spectra are added and stored. In this database, samples share the same "Wavelength" X-axis column and are then added as a single "Reflectance" column for each new sample. The second worksheet acts as the main view of the program (**Figure IV-4**), where spectra can be displayed, and processing parameter settings chosen. The third worksheet acts as a result window where calculated integrated areas and sample names are assembled as a result table.

Enregistrement automatique | Fichier | Accueil | Insérer | Mise en page | Formules | Données | Révision | Affichage | Développement | Dites-nous ce que vous voulez faire | TSS\_alpha20.201sm - Excel | Benoît HEBERT

**Gaussians' parameters**

- Sharp
- Broad
- All free
- Centres locked
- Centres and HWHM locked
- parameter: 0,9

**Area calculation**

Continuum removing:  Subtract  Divide

Slope decrease: 0,0005

Slope increase: 0,05

Enable deconvolution

**Scan for samples**

From: 1719 To: 2410

Reverse X axis

**Table of Gaussian Parameters (c):**

Band	Position	HWHM	Area	Total Area
Band1	2208	12,3	3,161	36,225
Band2	2190	12,9	1,604	
Band3	2240	13,2	0,589	
Band4	2165	13,9	1,417	
Band5	1910	15,9	5,271	
Band6	1960	38,9	12,852	
Band7	1990	38,1	5,892	
Band8	2300	20,9	1,798	
Band9	2339,2	20,2	3,641	
Band10			0	

**Plot (d):** Simulated spectrum with 9 Gaussians. The x-axis represents wavenumber (cm⁻¹) from 1709 to 2409. The y-axis represents intensity from 0 to 0,25. The plot shows a blue line for the original spectrum and several red lines representing individual Gaussian components.

**Figure IV-4 :** The Spectral Swagger (main view) : example of a 9-gaussians profile simulation with all gaussian parameters unlocked. a) : sample overview and region selection. b) : calculated baseline in the selected region. c) : Gaussians setting zone with position and HWHM (not required). d) : simulated profile of the baseline-removed spectrum. E) : calculated gaussian surfaces results zone.

### 3.2.1. Baseline

The TSG manual does not provide information about its baseline removing process. Several attempts were made to understand and reproduce it. Very good results were obtained with a developed empirical method detailed hereafter (**Figure IV-5**).

For a given reflectance spectrum and considering that the spectral region to be baseline-removed ranges from a minimum  $x_{\min}$  and a maximum wavelength  $x_{\max}$ , the data point having the highest reflectance value (Y axis) is first located (named “A<sub>1</sub>” on **Figure IV-5a**). The spectrum will be processed in two parts separately, (i) from  $x_{\min}$  to A<sub>1</sub> and (ii) from A<sub>1</sub> to  $x_{\max}$ .

*The baseline processing is detailed here only for the part between A<sub>1</sub> and  $x_{\max}$ .*

The point B is placed at  $x_{\max}$  (**Figure IV-5b**), its reflectance value equals A<sub>1</sub> at first. A virtual line is drawn between A<sub>1</sub> and B. The reflectance value of B will gradually decrease by a value  $S_{dn}$  (-0.05% reflectance by default) until one of the data points between A<sub>1</sub> and  $x_{\max}$  cross the line where the point A<sub>2</sub> is placed. A new virtual line is created between A<sub>2</sub> and B (**Figure IV-5c**). Note that the reflectance value of B is greatly increased by a value  $S_{up}$  (+5% reflectance by default) each time the line crosses the data points (**Figure IV-5c**) prior to decrease again in the next step.

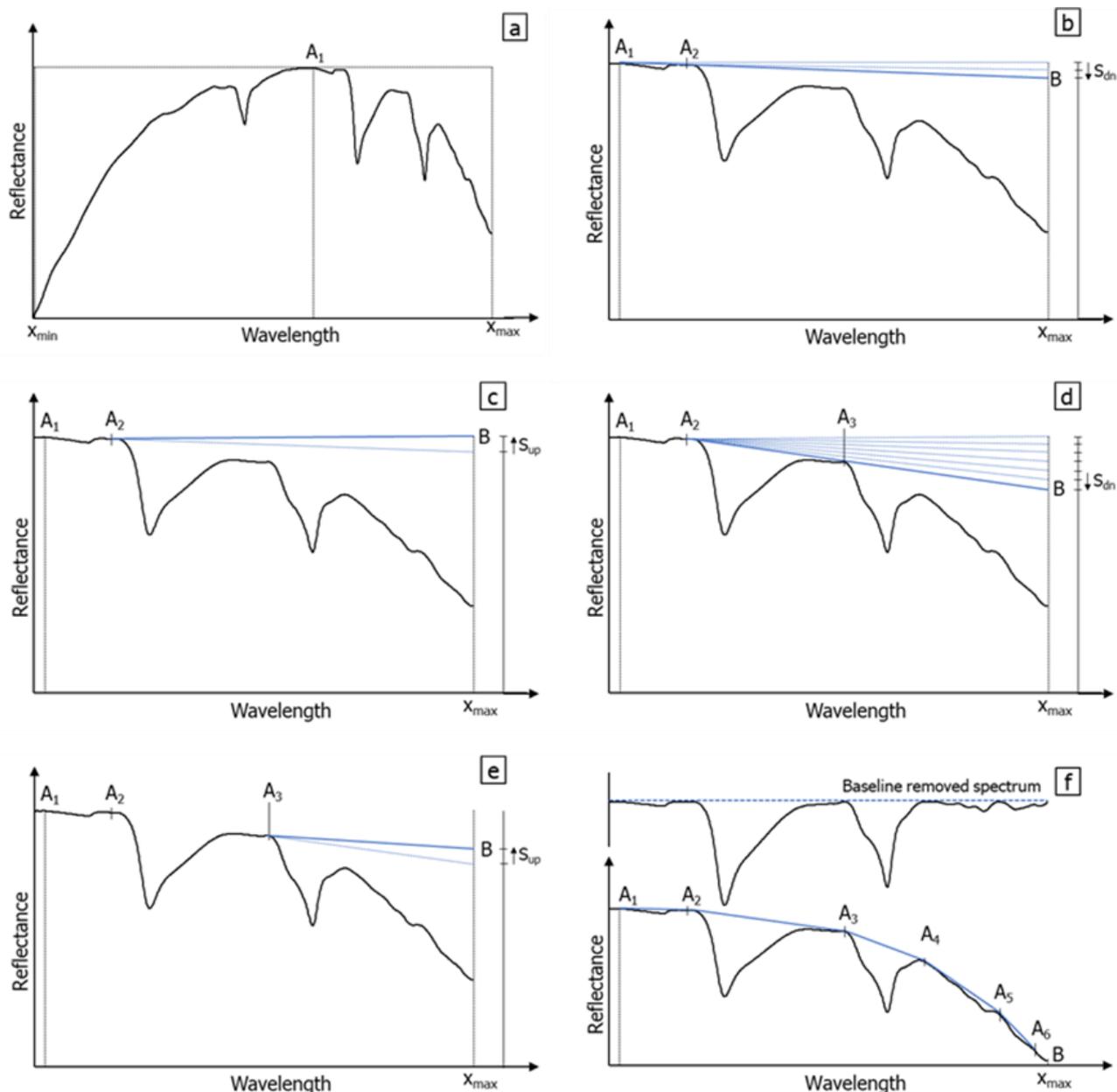
*TSS main interface allows the user to configure the slope values  $S_{dn}$  and  $S_{up}$  to increase or decrease the time required for the baseline-removing process. Note that a decrease of the time allowed for calculation will also lower the baseline “accuracy”.*

The reflectance value of B then decreases gradually with the same step until the A<sub>2</sub>B line cross one of the data points to create the point A<sub>3</sub> (**Figure IV-5d**). The new line A<sub>3</sub>B is virtually drawn (**Figure IV-5e**) with a slope increase  $S_{up}$ .

As for the A<sub>2</sub>B line, the slope of the A<sub>3</sub>B line will gradually decrease by a  $S_{dn}$  step until it crosses the data point to create a new A<sub>i</sub> point and its new line A<sub>i</sub>B. This process will be repeated until the wavelength value of A<sub>i</sub> equals  $x_{\max}$ .

This spectral processing results in a series of crossing points (**Figure IV-5f**) in the A<sub>1</sub> to  $x_{\max}$  wavelength region. The same process is also applied to the  $x_{\min}$  to A<sub>1</sub> region, resulting in its own series of crossing points. The baseline of the given reflectance spectrum can be then deduced by joining all the crossing points together.

The baseline removed spectrum can be obtained by dividing the reflectance value of each data point over the reflectance value of the baseline, for each wavelength (**Figure IV-5f**). Note that the Y axis of a baseline-removed spectrum has no units and is often called “intensity”.

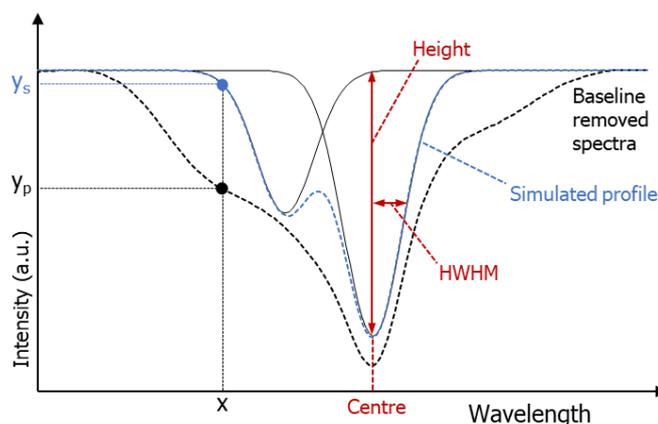


**Figure IV-5** : Principle of the baseline removing function in The Spectral Swagger

The validity of this empirical method was tested by removing the baseline of a spectrum using TSG and TSS separately. The two-resulting baseline-removed spectra were overlapping (data not shown). The integrated area (between the baseline and the data points) were calculated for the two baseline-removed spectra. A difference of 0.5% was observed between the integrated area given for the TSS-treated spectrum and the integrated area given for the TSG-treated sample.

### 3.2.2. Profile simulation

TSS simulates baseline-removed data profiles in a desired range with the use of gaussian curves and a least-square curve fitting. It allowed profile simulation with a maximum of 10 individual bands. Before curve fitting, the user must provide initial parameters about desired gaussian curves to initialize the simulated profile (**Figure IV-6**).



**Figure IV-6 :** Example of the initialisation of a simulated profile before curve fitting with two gaussian curves and their parameters.

The user must specify the centre wavelength (called “positions”) at which each gaussian will be added. The user can also provide a half width at half maximum (HWHM) value for each gaussian curve, easing the curve fitting. When not provided manually by the user, the initial HWHM of the gaussians is configured with a “width” parameter that equals either 3 times (“sharp”) or 9 times (“broad”) the resolution of the spectrum. The same width parameter is applied to all gaussian curves when a HWHM value is not provided. Note that this “sharp” width parameter was added to extend the curve fitting to application with MIR spectra or XRD patterns that show sharper features than Vis-NIR reflectance spectra. The height parameter is automatically deduced from the baseline-removed spectra, its initial height equals 90% of the Y-axis value of the baseline-removed spectra at the gaussian centre wavelength.

The simulated profile is the sum of all gaussian curves. The quality of the fit is verified with the weighted profile R-factor ( $R_{wp}$ ) commonly used in Rietveld refinements (Toby, 2006). A  $R_{wp}$  value near 0 indicates the best fit between the simulated profile and the observed profile, it is defined by the equation:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_{x=i} (y_{p,i} - y_{s,i})^2}{\sum_{x=i} (y_{p,i})^2}$$

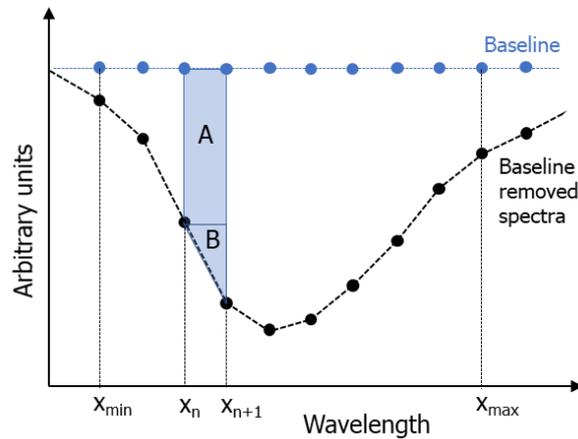
With  $y_s$ , the simulated profile intensity and  $y_p$ , the baseline-spectra intensity at  $x$  (**Figure IV-6**). TSS uses the Solver feature included in Microsoft Excel to minimize the  $R_{wp}$  value by modifying some of the gaussian curve parameters with the Generalized Reduced Gradient (GRG) algorithm. The user can configure which parameter will be allowed to change. Note that the configuration applies to all gaussian curves, individual tuning is not supported in TSS. Three configurations are available: “All Free”, “Centre locked” and “Centre and HWHM locked” where (i) all parameters, (ii) HWHM and height, and (iii) only the height, can be modified by the GRG algorithm respectively. TSS demonstrated very good curve fitting capabilities (**Figure IV-4**).

### 3.2.3. Integrated area calculation

The main function of TSS is to calculate the integrated area of (i) a desired range of wavelengths or (ii) individual gaussian curves. **Figure IV-7** shows how TSS calculated integrated areas of baseline-removed spectra. For each couple of data point  $x_n$  and  $x_{n+1}$  in range specified, the area of rectangle A and triangle B is calculated. Note that a line is assumed between two data points. The total integrated area is the sum of A and B for every couple of data points in the range of calculation. The same process is used when calculating the area of individual gaussian curves. Also note that in TSS the baseline removing region and the calculated area have the same range.

Results from this calculation method were compared to those obtained with the embedded area calculation feature in TSG. For an identical set of 90 spectra and in the same wavelength range, the integrated areas were calculated with TSS and TSG separately. Comparison of the results showed a linear correlation, with a coefficient of determination ( $R^2$ ) of 0.993 (data not shown). Integrated areas calculated with TSS are constantly higher (+30% a.u. in average) than those calculated with TSG. This result confirmed the ability of

TSS to calculate areas in accordance with TSG by using the simple method showed in **Figure IV-7**.



**Figure IV-7** : Principle of the integrated area calculation in TSS for a baseline removed spectra.

### 3.3. Conclusion sur l'utilisation des logiciels

Les deux logiciels TSG et TSS ont été utilisés tout le long de la thèse. Dans la phase initiale du projet de thèse, l'utilisation de TSG avec la base de données spectrale construite par KATCO a permis de réaliser l'échantillonnage des gîtes 17Y et 19Y. La sélection des échantillons de picking étant largement facilitée par les fonctions de filtrage couplées à la visualisation des spectres.

Les méthodes d'identification et de quantification ont été développées en utilisant à la fois TSG et TSS en fonction de leurs capacités propres. L'objectif de quantification des phases argileuses de la thèse passe par l'élaboration de méthodes qui seront à intégrer directement sur TSG, pour une application immédiate à la base de données.

Le développement et l'utilisation de TSS ont permis d'explorer les capacités de la simulation de profils à des fins quantitatives. Les méthodes développées à partir de TSS ont ensuite été adaptées sur TSG à l'aide des outils disponibles.

## **4. Méthodes développées pour la quantification des minéraux argileux**

### **4.1. Cahier des charges**

Pour répondre aux problématiques argiles de l'exploitation par ISR des roll-fronts de Tortkuduk, la donnée la plus intéressante pour en optimiser le fonctionnement est la quantité de smectite présente dans les sables, et particulièrement ceux des compartiments minéralisés car la smectite constitue l'essentiel de la fraction minérale réactive aux solutions acides injectées. De par ses propriétés d'échange cationiques ( $>100\text{meq}/100\text{g}$ ) et sa très grande surface spécifique ( $<800\text{m}^2/\text{g}$ ) la smectite exerce un fort effet tampon sur le pH local. Elle constitue un puit d'acide par échange avec les solutions acides injectées et présente un fort potentiel de rétention des protons  $\text{H}^+$  après l'arrêt de l'exploitation des blocs (Robin et al., 2015 et 2016). De la quantité de ce minéral argileux présent dans le sable dépendra la quantité d'acide nécessaire pour lixivier l'uranium par ISR et l'estimation du potentiel d'auto-remédiation des sables de l'aquifère dans le cycle post-minier.

Dans l'idéal, la méthode de quantification de la smectite devrait être synchrone de la phase de caractérisation des carottes de forage au niveau du site. La méthode développée doit être la plus précise possible mais l'objectif industriel est de permettre à l'exploitant de classer les sables des différents blocs d'exploitation selon leur quantité de smectite. Il était alors question de quelques classes de teneur smectite : 0-2% ; 2-4% ; 4-6% ; >6%.

L'utilisation de la spectrométrie Vis-NIR apparaît toute indiquée étant donné la base de données spectrale déjà disponible, et qui va continuer de s'étoffer au cours de l'exploration du gisement. Qui plus est, c'est la seule méthode qui permet de quantifier la smectite dans un contexte minier en moins de 10 secondes à partir du seul traitement numérique du spectre.

Dans le cadre de l'exploitation ISR de Tortkuduk, les échantillons concernés par la méthode quantitative sont les sables des formations Ikansk et Uyük, dont la constance de la nature des minéraux et de leur chimie a été exposée dans les chapitres précédents.

L'établissement d'une méthode quantitative à destination d'un certain contexte requiert une étape de calibration à partir de standards caractérisés et provenant du même contexte. L'approche choisie dans ce travail de thèse pour étalonner les méthodes de quantification par spectrométrie Vis-NIR est basée sur la fabrication de bibliothèque de spectres Vis-NIR de références obtenues par l'analyse de sables artificiels (encore appelés sables

reconstitués) dont les proportions minérales, et plus particulièrement les concentrations en smectite et kaolinite, sont strictement contrôlées.

#### **4.2. Les sables reconstitués**

Les sables reconstitués sont un ensemble d'échantillons réalisés en laboratoire dont les différents constituants ont été introduits de façon contrôlée. Ces sables reconstitués vont permettre de simuler une large gamme de compositions minéralogiques puis d'acquérir leurs spectres Vis-NIR pour en étudier l'évolution des signatures spectrales les plus caractéristiques. Cette approche est largement utilisée dans la littérature pour répondre à des problématiques quantitatives (Hauff, 2008 ; Sunshine et al., 1990, 1993).

Les sables artificiels réalisés dans cette étude ont pour but d'imiter convenablement les sables naturels, de par leurs minéraux susceptibles d'absorber dans le domaine spectral Vis-NIR et de par leurs classes granulométriques. Pour simuler les sables naturels des formations Ikansk et Uyük de Tortkuduk, il est donc nécessaire de concevoir des sables quartzeux auxquels seront ajoutés les principaux minéraux argileux : smectite et kaolinite ; ainsi que des minéraux complémentaires : coffinite, gypse et muscovite parfois présents dans les sables naturels et qui peuvent avoir une incidence sur la quantification des argiles du fait de la superposition de certaines de leurs bandes d'absorption IR. La muscovite et le gypse utilisés dans cette étude proviennent d'échantillons macroscopiques massifs réduits en poudre. Les constituants et la préparation des sables artificiels incluant la coffinite synthétique font l'objet du prochain chapitre.

##### **4.2.1. Les sables**

Les minéraux détritiques (i.e. quartz, feldspaths) représentent la majorité des minéraux qui composent les sables de l'Ikansk et de l'Uyük. L'un des défis de l'imitation est d'être capable de prendre en compte la granulométrie variable des sables de Tortkuduk. Les différents faciès lithologiques des formations Ikansk et Uyük font état de sables fins (< 250  $\mu\text{m}$ ), moyens (250-500 $\mu\text{m}$ ) et grossiers (500-1000  $\mu\text{m}$ ).

Si l'utilisation des sables, purifiés des minéraux argileux, provenant de Tortkuduk semble évidente, la pratique ne permet pas de se constituer une réserve de sable suffisante avec les échantillons de picking prélevés. La plupart de ces échantillons ont une masse totale inférieure à 30 g, et en sachant qu'ils sont les seuls représentants restants de carotte de forage, leur utilisation à des fins de calibration par mélange a paru inadaptée.

Le broyage des sables (naturels et reconstitués) est un moyen de répondre à cette variation de granulométrie à l'échelle des aquifères, mais pour utiliser les méthodes de

quantification, cette solution demanderait alors de broyer les échantillons lors de la procédure de picking, ce qui n'est actuellement pas mis en place. D'autre part le broyage va produire des fragments de grains dont les propriétés texturales vont être très différentes des grains détritiques des sédiments sableux.

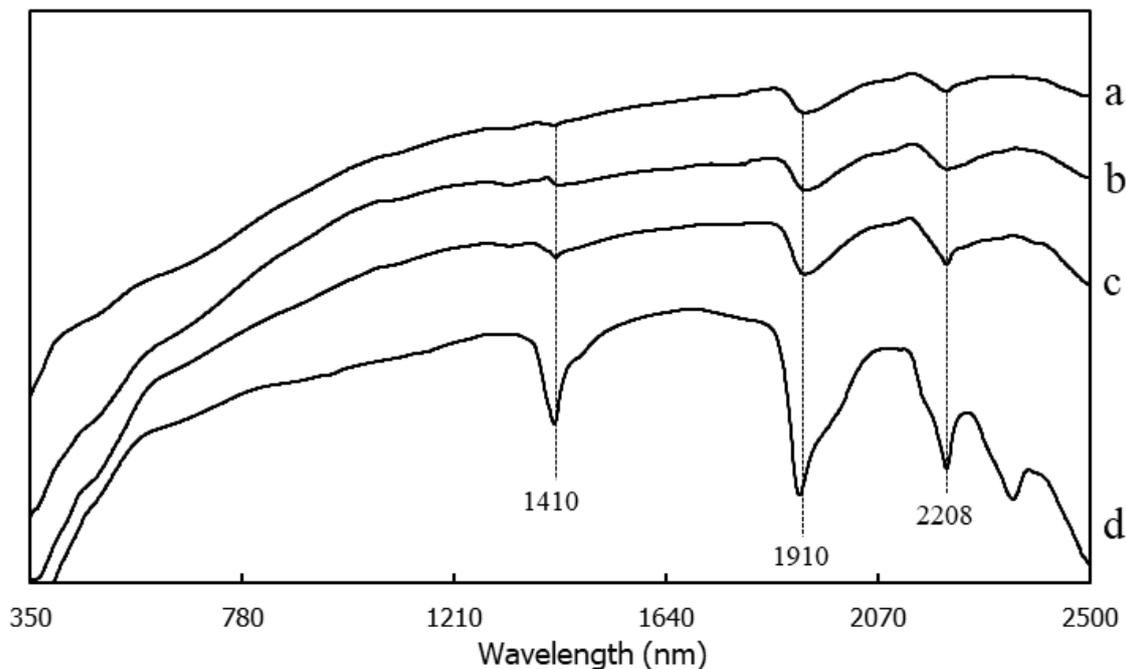
Deux sables ont été sélectionnés pour répondre à ces contraintes de minéralogie et de granulométrie : le sable de Fontainebleau « NE34 » et un sable prélevé à Montmou dans le sud de la France.

Le sable de Fontainebleau a une minéralogie arénitique très pure, >98% SiO<sub>2</sub>, (Delfosse-Ribay et al., 2004) et la granulométrie d'un sable fin (< 250 µm). Le sable de la Carrière de Montmou actuellement exploitée par la société Véolia dont la composition minéralogique est similaire au sable de Fontainebleau a permis d'obtenir par tamisage les trois fractions granulométriques : fine, moyenne et grossière, en quantités suffisantes pour réaliser les séries de sables reconstitués de cette étude.

#### **4.2.1.1. Pureté des sables**

Les sables de Montmou, de Fontainebleau, ainsi qu'un sable du gîte 17Y, ont été séparés de leur fraction fine par une succession de lavage et dispersion par ultrasons sous eau. Une portion de chaque sable, de granulométrie moyenne similaire, a été analysée par spectrométrie Vis-NIR afin de comparer l'intensité des signatures argileuses après nettoyage (**Figure IV-8**). Le spectre d'un échantillon de sable non purifié du gîte 17Y est présenté en perspective.

Un « indice de pureté » de ces sables a été défini par la surface totale des signatures observées sur les intervalles correspondants aux bandes d'absorption des argiles : 1250-1640 nm et 2133-2267 nm. Pour les trois sables, des signatures de faible intensité sont visibles à 1410, 1910 et 2208 nm, elles correspondent à de très faibles quantités de minéraux argileux incrustés dans les grains de quartz (French et Worden, 2013). Les sables nettoyés présentent donc toujours une très faible signature de minéraux argileux (smectite et kaolinite). Les surfaces totales des signatures de ces minéraux argileux, calculées pour chaque échantillon à l'aide de TSS et données en unités arbitraires, sont résumées dans le **Tableau IV-1**.



**Figure IV-8** : Spectres Vis-NIR en réflectance de trois sables nettoyés : (a) sable du gîte 17Y, (b) sable de Fontainebleau, (c) sable de Montmou et (d) d'un autre échantillon de sable du gîte 17Y non nettoyé.

Echantillon	Gîte 17Y_1	Fontainebleau	Valréas	Gîte 17Y_2
Etat	nettoyé	nettoyé	nettoyé	naturel
Surface argiles (u.a.)	3,7	4,4	7,6	20,6

**Tableau IV-1** : Surface des signatures argileuses calculées par TSS d'après les spectres Vis-NIR de trois échantillons de sable nettoyés et un échantillon naturel (Gîte 17Y\_2).

Idéalement, le sable utilisé pour réaliser les sables reconstitués devrait avoir les mêmes signatures spectrales et la même intensité qu'un sable naturel du site, une fois nettoyé de ses argiles. Nous observons que :

- Les sables de Fontainebleau et de Montmou ont des signatures spectrales proches de celles des sables du site.
- Le sable de Fontainebleau ne permet d'obtenir qu'une fraction fine.
- Le sable de Montmou permet d'obtenir chacune des trois fractions granulométriques retrouvées dans les sables naturels du site de Tortkuduk mais possède des signatures spectrales des argiles légèrement plus intenses.

Le sable de Montmou a donc été retenu pour servir à la préparation des sables reconstitués. L'excès d'intensité des signatures argileuses liées au sable sera compensé par le retranchement d'une valeur d'aire de 4 unités arbitraires. Le sable de Fontainebleau a été retenu pour comparer des résultats avec la fraction fine du sable de Montmou.

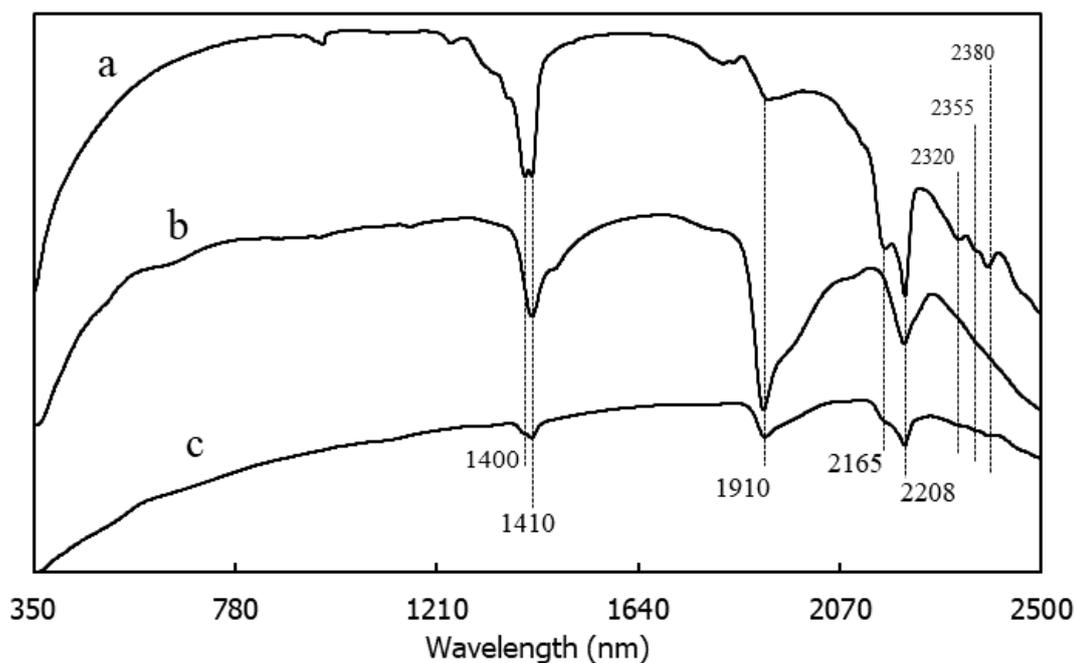
#### **4.2.2. Les minéraux argileux**

La smectite et la kaolinite des sables de Tortkuduk ne sont pas récupérables à l'état purifié depuis les échantillons naturels par des méthodes de séparations minérales conventionnelles.

Pour réaliser les sables reconstitués, ce sont les minéraux argileux de la collection des minéraux de référence proposés par la Clay Mineral Society qui ont été utilisés. La smectite (de type montmorillonite) et la kaolinite portent les références « SWy-2 » et « KGa-1b » respectivement, et ont été choisies sur la base de leurs faibles cristallinités qui caractérisent également les argiles du site de Tortkuduk (Robin et al., 2015). Ces deux minéraux sont livrés en poudres non purifiées et peuvent contenir chacun jusqu'à 5% d'impuretés de quartz. Ils ont été utilisés tels quels pour la conception des sables reconstitués.

La caractérisation de la smectite de Tortkuduk (voir Chapitre 2) indique que celle-ci se compose d'un mélange de beidellite et montmorillonite dans lequel la beidellite prédomine. En pratique, les spectres Vis-NIR acquis sur le site par KATCO ou au laboratoire à l'aide du spectromètre TerraSpec, montrent des signatures spectrales plus proches de la montmorillonite que de la beidellite. La signature montmorillonitique n'exclut pas la présence de beidellite mais semble masquer ses signatures du fait de la superposition des bandes d'absorption. Par simplification, la smectite utilisée pour la réalisation des sables reconstitués de cette étude est une montmorillonite pure.

Les spectres Vis-NIR des deux minéraux argileux de références, ainsi qu'un échantillon naturel contenant kaolinite et smectite, sont présentés **Figure IV-9**. Les spectres **IV-9a** et **IV-9b** montrent des bandes d'absorption très intenses et l'on distingue toutes les contributions de la kaolinite et la smectite qui sont en accord avec les descriptions de spectre du chapitre précédent.



**Figure IV-9 :** Spectres Vis-NIR en réflectance de deux argiles de références : (a) la kaolinite KGa-1b, (b) la smectite SWy-2 et (c) un échantillon de Tortkuduk contenant kaolinite et smectite.

#### 4.2.3. Préparation des sables reconstitués

Les sables reconstitués sont des mélanges mécaniques de plusieurs phases minérales « pures » et non broyées. Ils sont préparés intégralement dans un mortier où sont ajoutées les quantités préalablement pesées des principaux constituants pour atteindre une masse totale de solide de 1500 mg.

L'homogénéisation des sables reconstitués est faite en deux temps : d'abord dans le mortier à l'aide du pilon, où les différents constituants sont mélangés en appliquant le moins de pression possible pour limiter le broyage. Cette préparation est ensuite placée dans une bouteille constituée de verre transparent au rayonnement IR qui est mise en rotation pendant une journée. L'acquisition des spectres Vis-NIR du sable est réalisée directement dans la bouteille selon la procédure d'analyse et la disposition détaillée dans le chapitre précédent (c.f. paragraphe 2.5).

#### **4.2.4. Inventaire des séries de sables reconstitués**

Les méthodes de quantification qui vont être détaillées dans la partie suivante concernent : (i) les proportions relatives entre smectite et kaolinite, et (ii) la quantité totale d'argiles. Ces méthodes ont nécessité la réalisation de plusieurs séries de sables reconstitués, dont les compositions varient selon les configurations suivantes :

- (i) La quantité de fraction argileuse dans les échantillons est fixe. Seules les proportions relatives entre kaolinite et smectite au sein de la fraction argileuse varient.
- (ii) Les proportions relatives entre smectite et kaolinite sont fixes. Seule la quantité de fraction argileuse au sein de l'échantillon varie.

Une série de 11 sables reconstitués a été réalisée à l'aide du sable de Fontainebleau. La quantité de fraction argileuse y est fixée à 4%. Les proportions relatives de smectite et kaolinite dans la fraction argileuse évoluent de 0 à 100% et de 100 à 0% respectivement avec un pas de 10%. Ces quantités d'argiles sont considérées comme représentatives des teneurs estimées dans les sables de Tortkuduk.

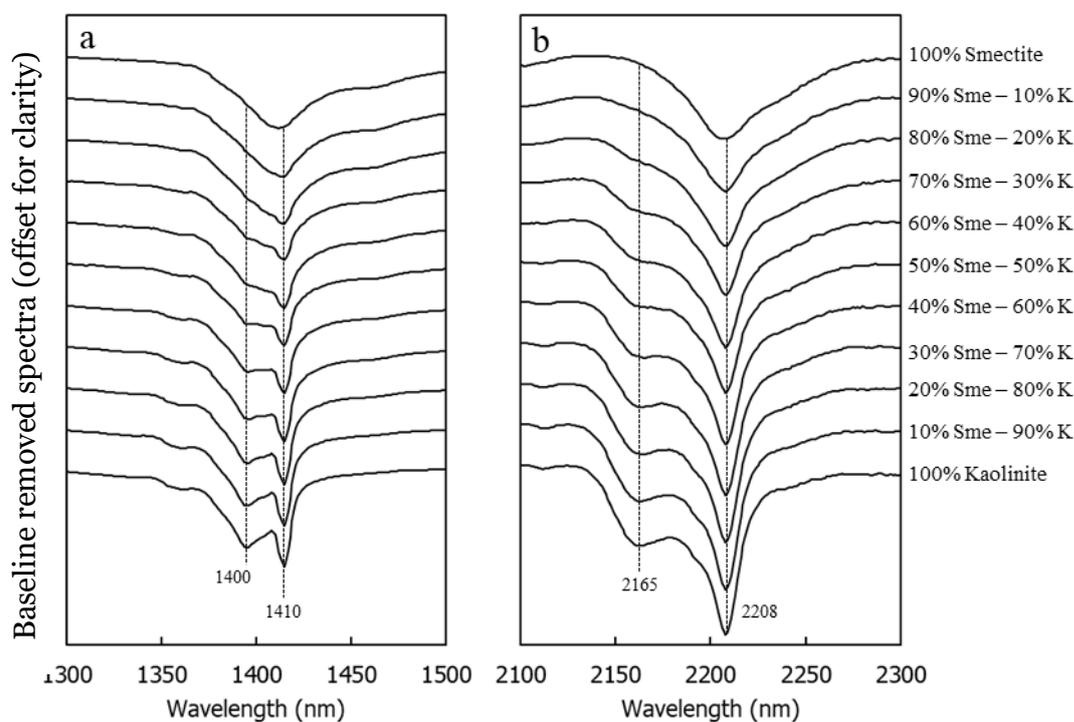
Trois séries de 20 sables reconstitués ont été réalisées à l'aide du sable de Montmou. Dans chaque série la quantité de fraction argileuse évolue de 1 à 20% et les proportions relatives sont fixées à 70% smectite et 30% kaolinite. Chaque série est réalisée avec une des fractions granulométriques disponibles pour le sable de Montmou.

De petites séries de sables reconstitués ont également été réalisées pour observer l'influence du gypse et de la muscovite sur l'estimation des argiles par la méthode proposée. Elles ont été réalisées au début du projet, avant la prise en compte des phénomènes liés à la granulométrie du sable, et utilisent donc le sable de Fontainebleau, et sont composées de 4% de fraction argileuse dont 70% de smectite et 30% de kaolinite. La muscovite et le gypse sont ajoutés, chacun dans une série séparée de 5 sables reconstitués. Les quantités de muscovite et gypse varient de 1 à 5%.

#### **4.3. Proportions relatives de smectite et kaolinite**

Les variations minéralogiques des argiles observées dans les sables des formations Ikansk et Uyük des trois compartiments du gisement de type roll-front de Tortkuduk concernent essentiellement la quantité totale d'argile et les proportions de kaolinite et de smectite.

Une première méthode d'analyse spectrale a été mise en place pour déterminer les proportions relatives de smectite et de kaolinite à partir des spectres Vis-NIR.



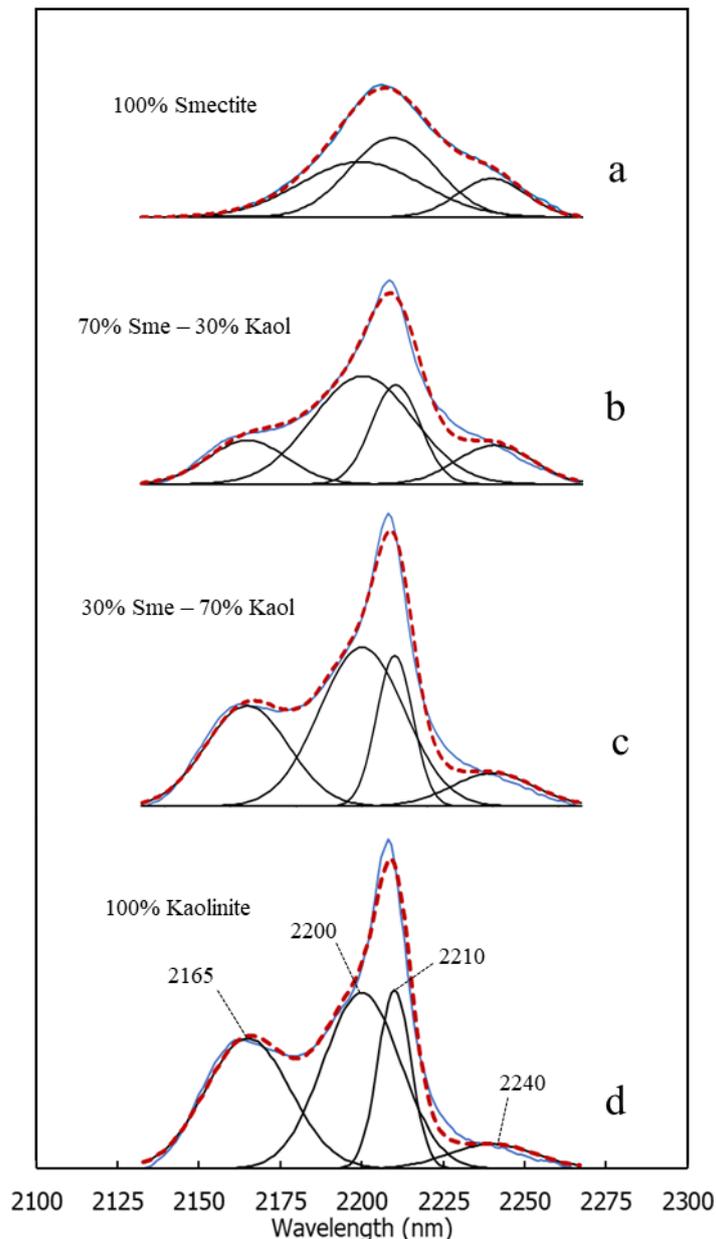
**Figure IV-10** : Spectres Vis-NIR, ligne de base retirée, de la série de sable reconstitués dont les proportions relatives de smectite et kaolinite évoluent inversement dans un sable reconstitué avec une masse d'argile de 4%.

Comme vu précédemment, la kaolinite montre deux bandes d'absorption caractéristiques à 1400 nm et à 2165 nm dont l'absorption s'intensifie avec sa proportion dans la fraction argileuse des sables reconstitués (**Figure IV-10**). Elles sont cependant très proches des bandes à 1410 nm et 2208 nm, qui correspondent à des bandes que la kaolinite partage avec la smectite. Le suivi de la variation de l'intensité de ces bandes peut être réalisé en simulant le profil d'absorption dans l'intervalle allant de 2133 à 2267 nm.

Le suivi de la variation pourrait aussi être réalisé dans l'intervalle allant de 1300 à 1500 nm. Cependant la simulation du profil dans cette région est plus complexe que dans le premier intervalle du fait de son profil fin et allongé. De plus, l'extension du profil généralement observée vers les 1550 nm requiert l'emploi de gaussiennes supplémentaires, impactant sur la vitesse de la simulation.

Les profils de chaque sable reconstitué ont été simulés à l'aide de quatre courbes gaussiennes dans l'intervalle allant de 2133 à 2267 nm (**Figure IV-11**). Le choix de quatre

composantes gaussiennes est basé sur le fait que les données de la littérature identifient quatre bandes d'absorption principales dans le cas d'un mélange entre smectite et kaolinite, (Post, 1993 ; Petit et al., 1999). Les simulations des profils ont donc été réalisées en utilisant quatre courbes gaussiennes positionnées à 2165, 2200, 2210 et 2240 nm. La position de ces gaussienne était imposée pendant la simulation des profils. TSS ne pouvait alors faire varier que l'intensité et la largeur à mi-hauteur des gaussiennes pour trouver l'assemblage le plus en adéquation avec le profil spectral dans l'intervalle étudié.



**Figure IV-11** : Simulation de profils Vis-NIR avec ligne de base retiré à l'aide de quatre gaussiennes de sables reconstitués de la série dont les proportions relatives de smectite et kaolinite évoluent inversement dans la fraction argileuse. Le profil d'absorption est en bleu et le profil simulé en rouge pointillé.

Ces simulations, avec position des gaussiennes fixée, permet d'observer l'évolution de la contribution de la kaolinite au profil d'absorption de la smectite en fonction de sa proportion dans la fraction argileuse.

Une conséquence de l'augmentation de la contribution de la kaolinite au profil est l'augmentation de la surface de ses bandes constituantes sur l'intervalle 2133 – 2267 nm. Les sommes des aires absorbées sur les deux intervalles 1250-1640 nm et 2133-2267 nm pour chaque sable reconstitué de la série sont présentées **Tableau IV-2**. La surface des bandes d'absorption est un paramètre clef dans l'estimation de la quantité totale d'argile qui fait l'objet de la méthode suivante.

Proportion de kaolinite (%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Surface totale (u.a.)	17,9	19,6	20,4	19,5	20,8	19,8	21,3	22,8	23,2	23,3	22,8
Facteur correctif		1	1	1	1	1	0,9	0,85	0,85	0,85	

**Tableau IV-2** : Evolution de la surface (TSS) totale des intervalles 1250-1640 nm et 2133-2267 nm pour les sables reconstitués en fonction de la proportion de kaolinite dans la fraction argileuse et les facteurs correctifs empiriques proposés.

L'augmentation de la surface totale n'est pas significative pour des sables reconstitués qui contiennent une proportion de kaolinite située entre 10 et 50%. Au-delà de 50% de kaolinite, la valeur de surface calculée à partir de la méthode d'estimation de la quantité totale d'argile (partie suivante) devra être multipliée par le facteur correctif, appelé « Correction\_Kaolinite », proposé dans le **Tableau IV-2** afin de diminuer l'impact de la proportion de kaolinite dans la fraction argileuse. Pour les valeurs intermédiaires entre 50 et 60%, utiliser 0,9 ; entre 60 et 70%, utiliser 0,85. Au-delà de 70% de kaolinite, utiliser systématiquement 0,85 comme facteur correctif.

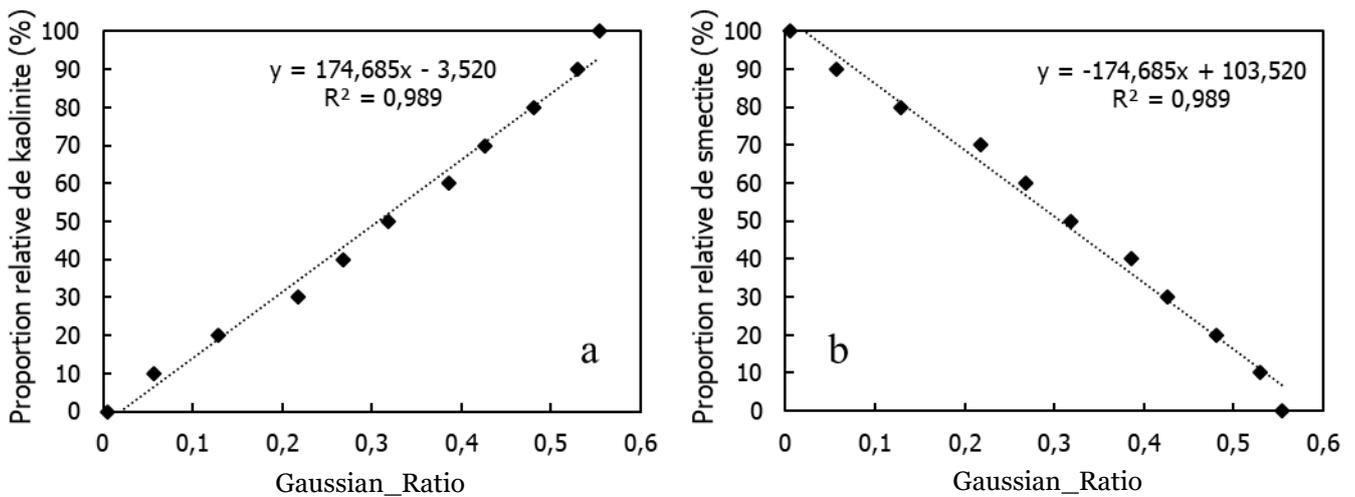
#### 4.3.1. Paramètre spectral et calibration (TSS)

Les profils simulés (**Figure IV-11**) ont mis en évidence l'augmentation de la surface de la bande caractéristique à la kaolinite à 2165 nm par rapport aux bandes à 2200 et 2210 qu'elle partage avec la smectite.

Le paramètre spectral « Gaussian\_Ratio », proposé dans cette étude pour estimer la proportion de kaolinite dans la fraction argileuse d'un sable reconstitué, est défini par la surface de la gaussienne centrée à 2165 nm sur la somme des surfaces des gaussiennes à 2200 et 2210 nm (équation 1) :

$$\text{Gaussian\_Ratio} = \text{SurfaceG2165} / (\text{SurfaceG2200} + \text{SurfaceG2210}) \quad (1)$$

Une corrélation linéaire est alors observée entre la valeur de ce paramètre spectral et les proportions en kaolinite (**Figure IV-12a**) et en smectite (**Figure IV-12b**) dans la fraction argileuse des sables reconstitués. La répartition des points autour de la droite de corrélation témoigne de la précision de la méthode à estimer les proportions entre smectite et kaolinite à l'aide de ce paramètre spectral.



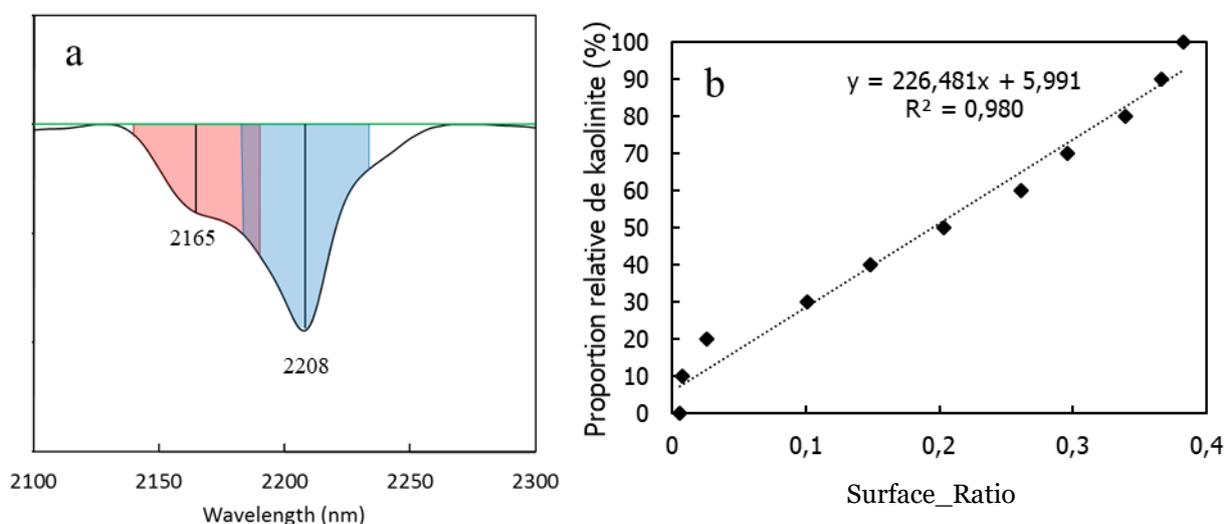
**Figure IV-12 :** Corrélations entre le paramètre spectral reposant sur le rapport de surfaces et les proportions relatives de (a) kaolinite et (b) smectite dans la fraction argileuse des sables reconstitués.

#### 4.3.2. Paramètre spectral et calibration (TSG)

TSG ne propose pas cette possibilité de simulation du profil à l'aide de plusieurs courbes gaussiennes. Une adaptation de la méthode développée avec TSS a été mise en place par Roy et Pouradier (2014) pour permettre une utilisation sur TSG. La surface d'une gaussienne est approchée par un calcul de surface entre le profil d'absorption et la ligne de base dans un intervalle de 50 nm centrés sur 2165 et 2208 nm (**Figure IV-13a**). La surface autour de 2165 nm représente la contribution de la kaolinite tandis que la surface autour de 2208 nm représente à la fois la contribution de kaolinite et de la smectite. Le paramètre spectral « Surface\_Ratio » est défini par le rapport de ces deux surfaces (équation 2) :

$$\text{Surface\_Ratio} = \text{Surface2165} / \text{Surface2208} \quad (2)$$

Cette adaptation montre une corrélation partiellement linéaire entre le paramètre spectral et les proportions relatives de smectite et kaolinite (**Figure IV-13b**). Les points sont cependant répartis de manière moins linéaire lorsque l'on se rapproche des pôles. Cette adaptation manque de précision pour distinguer la contribution de la kaolinite dans les échantillons les plus riches en smectite, mais permet une estimation tout aussi correcte que la méthode avec TSS sur le reste de la gamme de proportions possibles (i.e. entre 30 et 80% de kaolinite).



**Figure IV-13 :** Adaptation de la méthode des gaussiennes sur TSG pour l'estimation des proportions relatives de smectite et de kaolinite. a) : l'aire des gaussiennes est approximée par les surfaces rouge et bleu. b) : corrélation entre le paramètre spectral et la proportion relative de kaolinite dans la fraction argileuse.

#### 4.3.3. Utilisation de la méthode

Les spectres Vis-NIR des échantillons de Tortkuduk ont, en règle générale, des profils d'absorption très semblables à ceux des sables reconstitués dans l'intervalle 2133-2267 nm. Ponctuellement, les échantillons peuvent contenir des minéraux (i.e. gypse et muscovite) qui absorbent également dans cet intervalle. Ces minéraux apportant une contribution à l'aire absorbée qui peut impacter la valeur du paramètre spectral attribué aux minéraux argileux, leur détection sera abordée dans le prochain chapitre.

Dans tous les autres cas, on peut raisonnablement utiliser l'une des deux méthodes pour déterminer les proportions relatives de smectite et de kaolinite dans la fraction argileuse

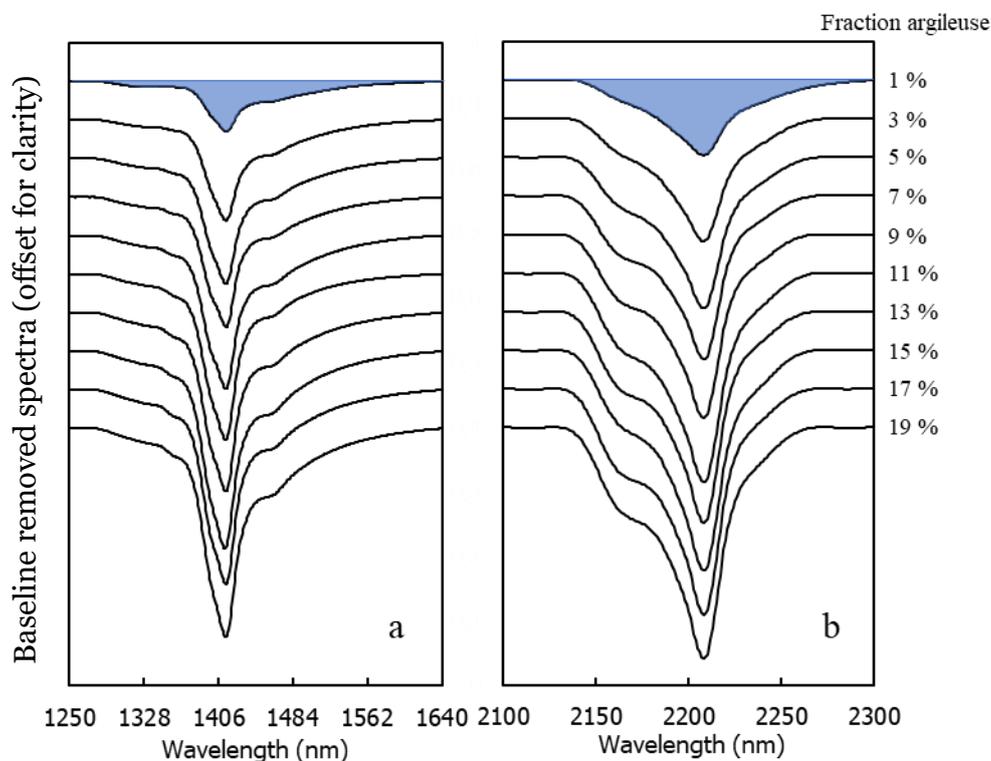
des sables de Tortkuduk. Des exemples d'application de cette méthode de minéralogie quantitative aux argiles des sables de Tortkuduk seront présentés dans le chapitre 6.

#### 4.4. Quantité de fraction argileuse dans les sables

Le chapitre précédent a permis de constater et démontrer que l'ensemble des signatures spectrales des minéraux argileux se situent dans deux intervalles, qui s'étendent de 1250 à 1640 nm puis de 2133 à 2267 nm. D'après la loi de Beer-Lambert, on peut définir une relation de proportionnalité entre la quantité de minéraux argileux au sein de l'échantillon et l'intensité de leurs signatures spectrales dans ces deux intervalles (Dahm et Dahm, 2001).

Les sables reconstitués confirment cette relation en montrant une augmentation simultanée de l'intensité des signatures spectrales des minéraux argileux en même temps qu'augmente leur quantité (**Figure IV-14**).

**Figure IV-14** : Spectres Vis-NIR, ligne de base retirée, d'une série de sables reconstitués dont la quantité de fraction argileuse varie. Les proportions relatives de smectite et



kaolinite sont fixes (70% smectite – 30% kaolinite). Les surfaces bleues représentent le paramètre spectral pour chaque intervalle.

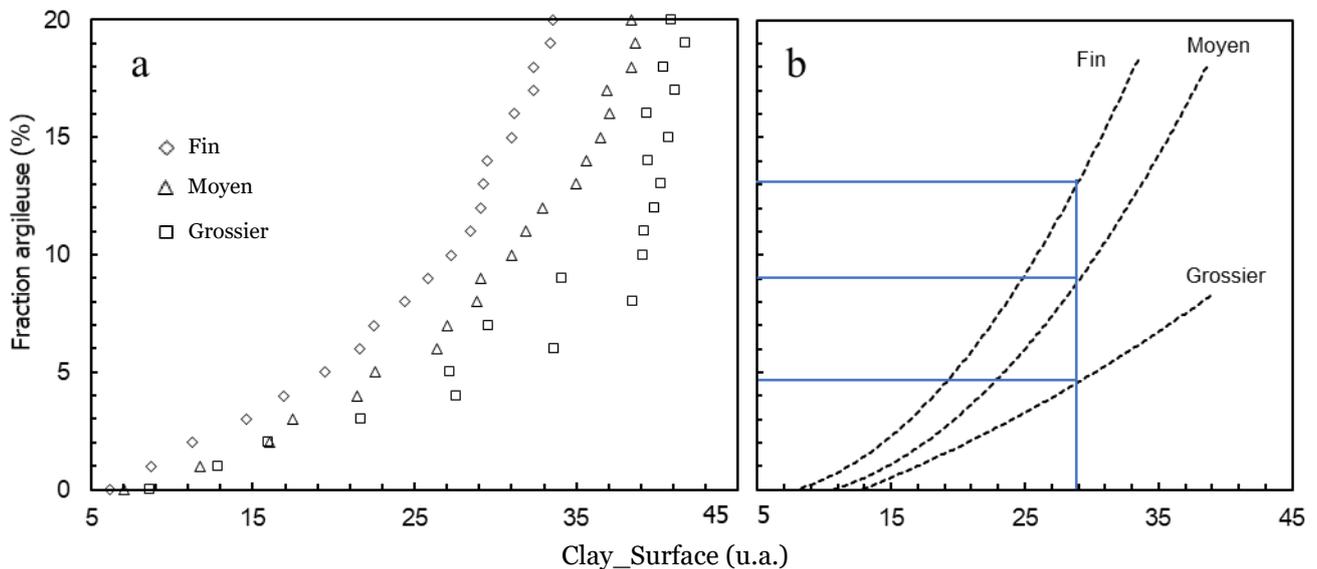
La surface cumulée de ces signatures peut alors servir de paramètre spectral pour la quantification de l'argilosité des sables des formations Uyük et Ikansk. Il s'agit ici de quantifier la fraction argileuse des sables de Tortkuduk qui est essentiellement constituée de smectite et de kaolinite.

Le paramètre spectral « Clay\_Surface », défini pour cette méthode est la somme des surfaces des bandes d'absorption dans les deux intervalles de longueur d'onde (équation 3) :

$$\text{Clay\_Surface} = \text{Surface}_{1250 \text{ nm}-1640 \text{ nm}} + \text{Surface}_{2100 \text{ nm}-2300 \text{ nm}} \quad (3)$$

Ce paramètre spectral a été calculé directement sur TSG pour les trois séries de sables reconstitués dont nous avons fait varier la granulométrie et la masse de la fraction argileuse (kaolinite et smectite) contenue. La valeur de surface qui correspond à la « contribution argileuse » très faible du sable de Montmou est retranchée à tous les paramètres (**Tableau IV-1**). Ils sont ensuite présentés en fonction de la quantité de fraction argileuse contenue dans ces sables (**Figure IV-15**).

**Figure IV-15 :** Corrélations entre (i) le paramètre spectral reposant sur la surface des signatures spectrales argileuses et (ii) la quantité de fraction argileuse dans les sables reconstitués. Taille de fraction : losanges : fine (< 125 µm) ; triangles : moyenne (250 –



500 µm) ; carrés : grossière (500 -1000 µm). b) : domaines d'application de la quantification à partir des sables reconstitués.

Une bonne corrélation peut être observée entre le paramètre spectral et la quantité de fraction argileuse pour les séries de sables reconstitués qui utilisent les sables fins et

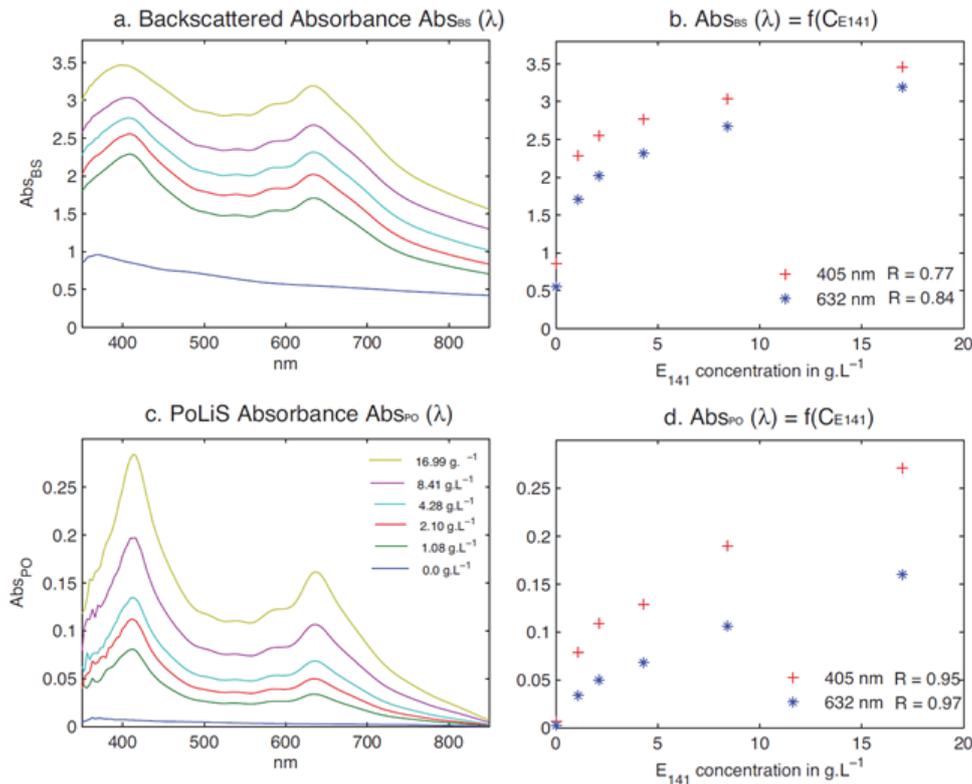
moyens (**Figure IV-15a**). Ces corrélations ont été établies pour des quantités d'argiles variant de 1% et jusqu'à 20% dans les sables. On se rend compte de l'importance de la prise en compte de la granulométrie dans la réalisation de sables reconstitués : pour un échantillon dans lequel le paramètre spectral vaut 27, la quantité en fraction argileuse estimée peut être de 5, 8 ou 13 % en fonction de la granulométrie du sable (**Figure IV-15b**).

Les équations proposées pour ces trois courbes de corrélation sont indiquées dans une partie suivante qui concerne la procédure d'utilisation proposée (partie 4.6). Ces équations ne sont très probablement pas les meilleures et sont données dans ce manuscrit à titre d'exemple, libre à l'exploitant de faire passer la courbe de tendance qu'il souhaite et d'en utiliser l'équation associée.

#### **4.4.1. Limites physiques de la quantification à l'aide du TerraSpec**

On s'aperçoit que les corrélations ne sont pas linéaires et tendent chacune vers une valeur de surface (i.e. paramètre spectral), au-delà de laquelle il n'est plus possible de distinguer les quantités de fraction argileuse à partir du paramètre spectral actuel (Dahm et Dahm, 2001).

Gobrecht et al. (2015) expliquent que la corrélation courbe obtenue est due à un ensemble de phénomènes de diffusion et réfraction de la lumière dans le milieu analysé, qui annule les conditions de bon fonctionnement de la loi de Beer-Lambert. Les spectromètres à réflectance comme le TerraSpec sont très susceptibles de rencontrer ces problèmes de diffusion du milieu. Un milieu mélangeant des particules de taille trop différente provoque ces phénomènes diffusifs et ne permet plus la quantification sans traitement mathématique ou équipement additionnel. Dans leurs travaux, Gobrecht et al. illustrent ce phénomène en mélangeant un colorant (< 50 $\mu\text{m}$ ) dans du sable de Fontainebleau (< 250  $\mu\text{m}$ ) et en mesurant l'absorbance du colorant dans le domaine du visible (**Figure IV-16**).



**Figure IV-16** : Spectres d'absorption dans le domaine du visible d'une série de mélanges de sable de Fontainebleau et d'un colorant (E141). a) spectres acquis en réflectance diffuse à l'aide d'un spectromètre à lumière polarisée (PoLiS), b) corrélation entre concentration en colorant et absorbance. c) spectres acquis en réflectance polarisée et d) corrélations entre absorbance et concentration (d'après Gobrecht et al, 2015).

Gobrecht et al. (2015) proposent d'ajouter un dispositif permettant de polariser la lumière émise par la sonde et celle reçue par les détecteurs pour se séparer des phénomènes de diffusion et réfraction. La polarisation sélectionne les photons les moins diffractés et permet une plus grande résolution des spectres. Ainsi la relation entre absorbance et concentration suivent la loi de Beer-Lambert malgré les phénomènes de multi-diffusion du milieu. Cette optimisation n'est pas compatible avec le TerraSpec et requiert l'utilisation d'un spectromètre différent.

Dans le cas des sables reconstitués, la non linéarité de la relation entre surface et concentration est due à l'ajout de particules fines contenues dans la fraction argileuse, provoquant progressivement ces phénomènes de multi-diffusion.

L'utilisation de grains trop gros par rapport à la surface d'analyse provoque la dispersion observée pour les sables reconstitués utilisant la fraction grossière du sable de Montmou.

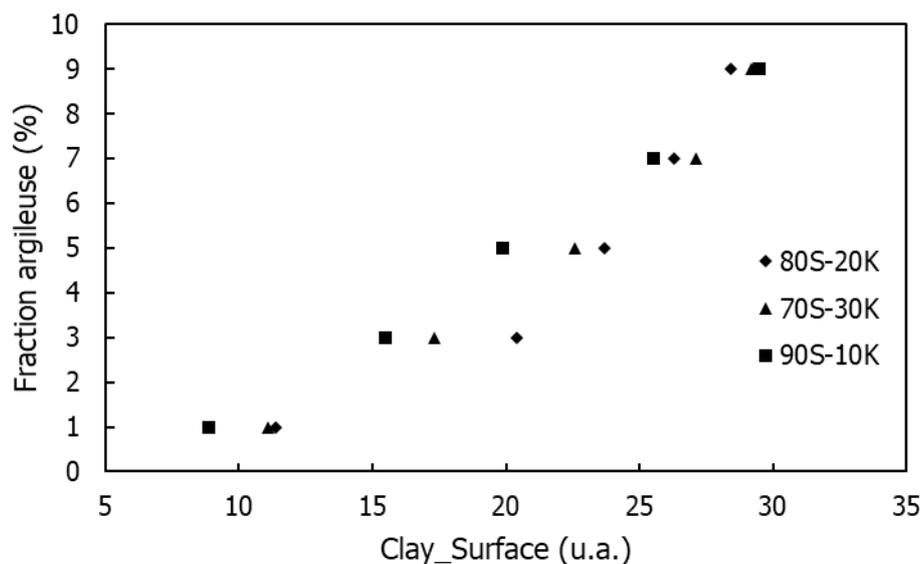
Dans cette série l'ajout de fraction argileuse provoque la dispersion des points dès 5%, au-delà de 8%, le milieu devient trop diffusif et empêche la quantification dans les sables grossiers.

L'apparition de ces phénomènes est une limite technique de l'équipement. Le TerraSpec ne peut pas permettre de quantifier précisément les échantillons trop argileux ou trop grossiers. Son utilisation pour la quantification des minéraux argileux est cependant valable pour des échantillons de granulométrie fine ou moyenne.

#### 4.4.2. Impact des proportions relatives de smectite et kaolinite sur la quantification

Trois séries de 5 sables reconstitués ont été réalisées en utilisant un sable de même granulométrie, chacune en utilisant des proportions différentes de smectite et de kaolinite dans la fraction argileuse. Ces séries permettent d'estimer si les proportions relatives de smectite et de kaolinite ont un impact sur les surfaces utilisées pour quantifier la fraction argileuse dans les sables.

Il s'agit ici de tester les proportions les plus couramment observées dans les sables de Tortkuduk, bien en dessous de celles où une correction d'aire doit être appliquée due à la forte présence de kaolinite (proportion relative de kaolinite >60%). Trois compositions ont été testées : 90% smectite – 10% kaolinite ; 80% smectite – 20% kaolinite et 70% smectite – 30% kaolinite (**Figure IV-17**).



**Figure IV-17 :** Corrélations entre la quantité de fraction argileuse et la surface totale calculées par TSS pour la méthode d'estimation de la fraction argileuse. La fraction granulométrique du sable est fixe et les proportions relatives des minéraux dans la fraction

argileuse sont variables (80S-20K signifie 80% de smectite et 20% de kaolinite dans la fraction argileuse).

Dans l'intervalle de fraction argileuse étudiée, de 1 à 9%, les proportions relatives des deux constituants de la fraction argileuse n'ont pas d'impact significatif sur la surface des bandes des minéraux argileux. La dispersion observée pour les points à 3% de fraction argileuse est due à la préparation des échantillons avec une faible teneur en argiles.

#### **4.5. Conditions d'utilisation de ces méthodes**

Il est bien évident que ces méthodes de quantifications ne sont applicables que dans le contexte de Tortkuduk où la constance de la minéralogie des argiles à l'échelle du gisement a été vérifiée. Ces méthodes développées à l'aide de sables doivent être appliquées sur des échantillons naturels sableux. Elles ne peuvent pas s'appliquer sur des échantillons trop fins ou des argilites. Les sables reconstitués ont été conçus pour ce contexte particulier et permettent de simuler une large gamme d'échantillons naturels retrouvés dans les formations Ikansk et Uyük.

Cependant dans le contexte naturel, des oxydes de fer, de faibles quantités de chlorite ou de sulfures de fer peuvent altérer le spectre, notamment en « le déformant » dans le domaine du visible, et leur impact sur ces méthodes de quantification n'a pas encore été exploré. Cet effet de déformation est notamment présent dans le domaine du visible et moins marqué dans le proche IR.

La contribution éventuelle de minéraux complémentaires tels que la muscovite et le gypse, peut avoir un impact sur les estimations quantitatives. En contribuant aux intervalles utilisés par les méthodes, ils peuvent induire des surfaces plus grandes et donc des quantités estimées en minéraux argileux plus grandes. L'impact de ces minéraux, dit « pénalisants », sur l'estimation des quantités d'argiles sera détaillé dans le chapitre 6 qui concerne les applications.

Les signatures de la coffinite sont régulièrement rencontrées sur les spectres des échantillons prélevés dans les niveaux minéralisés. La détection de la coffinite à l'aide du TerraSpec ainsi que l'estimation de sa contribution à la teneur en uranium des échantillons minéralisés sera détaillée dans le prochain chapitre.

#### **4.5.1. Combinaison des méthodes**

Les deux méthodes décrites précédemment permettent d'obtenir à l'aide du seul spectre Vis-NIR d'un échantillon de sable des aquifères minéralisés de Tortkuduk : (i) les proportions relatives de smectite et de kaolinite et (ii) la quantité de fraction argileuse dans ce sable. Pour obtenir une estimation de la quantité de smectite ou de kaolinite contenue dans l'échantillon, il est alors possible de combiner les résultats des deux méthodes. Ainsi une estimation de quantité de smectite dans un échantillon de sable de Tortkuduk peut être réalisée en multipliant la quantité de fraction argileuse à la proportion relative que représente la smectite dans cette fraction argileuse.

#### **4.6. Procédure d'utilisation**

Les différentes séries de sables reconstitués ont permis de vérifier la capacité des paramètres spectraux à servir de paramètre quantitatif. Les droites ou courbes de corrélations obtenues pendant l'étalonnage des méthodes vont permettre de donner des estimations de proportions relatives et de quantité à partir de leurs équations. Les valeurs des paramètres spectraux extraits des spectres Vis-NIR des sables naturels peuvent être injectées dans les équations pour en déduire des proportions et des quantités d'argiles.

**Attention, cette procédure ne tient pas compte de la correction à appliquer en cas de présence de coffinite, qui sera abordée dans le chapitre 6.**

Ainsi pour chaque échantillon sableux, provenant de la formation Ikansk ou Uyük et du gîte 17Y ou 19Y, le traitement de son spectre Vis-NIR sur TSG va permettre de calculer :

- Le rapport de surfaces entre contribution de la kaolinite et celle de la smectite dans l'intervalle 2133 nm -2267 nm (i.e. Surface\_Ratio, Equation 2).
- La somme des surfaces des contributions des minéraux argileux dans les deux intervalles 1250-1640 nm et 2133 et 2267 nm (i.e. Clay\_Surface, équation 3).

Le Surface\_Ratio va permettre de déduire les proportions relatives de smectite et kaolinite dans la fraction argileuse à l'aide des équations 4 et 5 :

$$\text{Proportion relative kaolinite} = 226,48 * \text{Surface\_Ratio} + 5,99 \quad (4)$$

$$\text{Proportion relative smectite} = 100 - \text{Proportion relative kaolinite} \quad (5)$$

La somme des surfaces est ensuite corrigée de l'éventuelle trop forte contribution de kaolinite par un facteur correctif correspondant à la proportion relative de kaolinite (i.e. Correction\_Kaolinite, **Tableau IV-2**) par :

$$\text{Clay\_Surface} = \text{Clay\_Surface} * \text{Correction\_Kaolinite} \quad (6)$$

En présence de coffinite, la correction à appliquer se ferait ensuite à cette étape.

Finalement la somme des surfaces, corrigée de la kaolinite et de la coffinite les cas échéants, est ensuite utilisée dans l'équation correspondant à la granulométrie de l'échantillon sableux analysé pour obtenir sa quantité de fraction argileuse (i.e. équations 7, 8 ou 9). Il est important de noter que la granulométrie utilisée déterminée

Si granulométrie **fine** (<125 µm) :

$$\text{Fraction argileuse} = 0,0232 * (\text{Clay\_Surface})^2 - 0,0563 * \text{Clay\_Surface} \quad (7)$$

Si granulométrie **moyenne** (250 – 500 µm) :

$$\text{Fraction argileuse} = 0,0179 * (\text{Clay\_Surface})^2 - 0,0967 * \text{Clay\_Surface} \quad (8)$$

Si granulométrie **grossière** (500 – 1000 µm) :

$$\text{Fraction argileuse} = 0,0034 * (\text{Clay\_Surface})^2 - 0,1209 * \text{Clay\_Surface} \quad (9)$$

Les quantités de kaolinite et de smectite peuvent ensuite être déduites à l'aide de la combinaison des méthodes selon les équations 10 et 11 :

$$\text{Quantité de kaolinite (\%)} = \text{Fraction argileuse} * \text{Proportion Relative Kaolinite} / 100 \quad (10)$$

$$\text{Quantité de smectite (\%)} = \text{Fraction argileuse} * \text{Proportion Relative Smectite} / 100 \quad (11)$$

Le travail de développement méthodologique réalisé dans le cadre de cette thèse a notamment permis la mise en place de :

- la création d'une application informatique, The Spectral Swagger, permettant l'extraction et la numérisation des paramètres spectraux (i.e. simulation spectrale à l'aide de gaussiennes) nécessaires pour la quantification des argiles à partir d'une base de données de spectres Vis-NIR acquis par le spectromètre Terraspec.
- l'équation de la corrélation linéaire qui existe entre (i) les proportions relatives de smectite et de kaolinite dans la fraction argileuse et (ii) leur paramètre spectral calculé (i.e. rapport de surfaces).
- l'établissement des équations des corrélations non linéaires entre concentration globale en argiles (fraction argileuse contenant smectite + kaolinite) et la sommes des aires de bandes d'absorptions sélectionnées dans le spectre Vis-NIR, pour trois fractions granulométriques correspondant à celles des grès/sables fins, moyen et grossiers.



## ***Chapitre V***

### ***Quantification de la coffinite par spectrométrie Vis-NIR***

**Quantification of coffinite (USiO<sub>4</sub>) in roll-front uranium deposits using visible to near infrared (Vis-NIR) portable field spectroscopy**

Benoit HEBERT<sup>1, \*</sup>, Fabien BARON<sup>2</sup>, Karl LELIEVRE<sup>1</sup>, Valentin ROBIN<sup>3</sup>, Nicolas DACHEUX<sup>4</sup>, Stéphanie SZENKNECT<sup>4</sup>, Adel MESBAH<sup>4</sup>, Adrien POURADIER<sup>5</sup>, Ruslan JIKIBAYEV<sup>5</sup>, Régis ROY<sup>6</sup> and Daniel BEAUFORT<sup>1</sup>

1 – Université de Poitiers, CNRS UMR 7285 IC2MP, HydrASA Bât. B35, 6 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9, France

2 – Université de Nantes - CNRS UMR 6112 Laboratoire de Planétologie et Géodynamique (LPG), 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France

3 – Université de Limoges, Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), 123 Avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

4 – ICSM, UMR 5257, CEA, CNRS, ENSCM, Univ. Montpellier, Site de Marcoule – Bât. 426, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

5 – KATCO, 282 Ave Dostyk, 050020 Almaty, Kazakhstan

6 – AREVA Resources Canada Inc., P.O. Box 9204, 810 – 45th Street West, Saskatoon, SK S7K 3X5, Canada

\* Corresponding author.

E-mail address: benoit.hebert@univ-poitiers.fr

**Abstract:**

Coffinite ( $\text{USiO}_4$ ) is a common uranium-bearing mineral of roll-front uranium deposits. This mineral can be identified by the visible near infrared (Vis-NIR) portable field spectrometers used in mining exploration. However, due to the low detection limits and associated errors, the quantification of coffinite abundance in the mineralized sandstones or sandy sediments of roll-front uranium deposits using Vis-NIR spectrometry requires a specific methodological development.

In this study, the 1135 nm absorption band area is used to quantify the abundance of coffinite. This absorption feature does not interfere with NIR absorption bands of any other minerals present in natural sands or sandstones of uranium roll-front deposits. The correlation between the 1135 nm band area and coffinite content was determined from a series of spectra measured from prepared mineral mixtures. The samples were prepared with a range of weighted amounts of arenitic sands and synthetic coffinite simulating the range of uranium concentration encountered in roll-front uranium deposits.

The methodology presented in this study provides the quantification of the coffinite content present in sands between 0.03 wt% to 1 wt% coffinite with a detection limit as low as 0.005 wt%. The integrated area of the 1135 nm band is positively correlated with the coffinite content of the sand in this range, showing that the method is efficient to quantify coffinite concentrations typical of roll-front uranium deposits. The regression equation defined in this study was then used as a reference to predict the amount of natural coffinite in a set of mineralized samples from the Tortkuduk uranium roll-front deposit (South Kazakhstan).

**Key Words:** near infrared, portable field spectroscopy, coffinite, roll-front deposits, ore exploration, mineral quantification

## 1. Introduction

Field-based visible near infrared (Vis-NIR) reflectance spectroscopy has been routinely used in mining exploration for over 30 years. It is a robust and low-cost technique that can be applied in the field to identify minerals with absorption features between 350 and 2500 nm. This technique can also be used to semi-quantify the abundance of the main minerals that are encountered in the alteration halos surrounding the ore deposits. Several publications have discussed the use of Vis-NIR spectroscopy to characterize ore (Ramanaidou et al., 2015; Dill 2016), to map the distribution of minerals associated with ore deposits through airborne or space-borne hyperspectral sensors (Kruse et al., 2003) and to identify *in situ* gangue minerals and associated alteration halos during mining exploration phases (Hunt and Ashley 1979; Pontual et al., 1997; Herrmann et al., 2001; Hauff 2008). This technique has been recently used for the exploration of volcanic-type uranium deposits (Xu et al., 2017) and unconformity-type uranium deposits (Mathieu et al., 2017). In both cases, the identification of alteration mineral zones has been used as proxies for uranium ore.

In addition, recent developments in the synthesis of uraniferous minerals (Clavier et al., 2014; Mesbah et al., 2015) and in Vis-NIR spectroscopy (Baron et al., 2014) have showed that this field technique is an efficient tool to identify minor amounts of U<sup>4+</sup> bearing minerals within the coffinite-uranothorite series in rocks surrounding uranium deposits. Moreover, the determination of a spectral feature, which i) did not interfere with any other Vis-NIR bands of most rock-forming minerals that occur with coffinite, and ii) remains unaffected by compositional variation of the coffinite-thorite solid solution series (Baron et al., 2014), offers new opportunities for a quantitative approach (Andrews et al., 2017).

The goal of this study is to use the 1135 nm absorption band area in order to: i) determine the detection limit of coffinite in artificial sands made of mixtures of known proportions of quartz and synthetic coffinite (which simulate the sandy formations hosting the uranium within the roll-front); ii) determine a regression equation between the area of the 1135 nm absorption band and the amount of synthetic coffinite mixed with quartz in sands mixtures; iii) use this linear regression equation as a reference to quantify natural coffinite abundances in a set of mineralized samples of the Tortkuduk uranium roll-front deposit (South Kazakhstan); and iv) discuss the validity of the obtained quantification method using the mineralogical data of the Tortkuduk uranium ore deposits.

## **2. Geological context**

The Tortkuduk uranium roll-front deposit belongs to the Muyunkum mining district, one of the major uranium deposit of the Shu Saryssu basin located in the South Kazakhstan (Yazikov 2002; Dahlkamp 2013). Such uranium deposits are characterized by low-grade and high tonnage of reduced uranium mineralization hosted in roughly consolidated sand or sandstones. Roll-front deposits are typically divided in two compartments named after the redox condition prevailing in the sandy formations, mineralization occurs at the redox front. Reduced compartments are located ahead of the current roll-front deposit. Oxidized compartments are located behind and are typically depleted in uranium as the redox front progresses toward reduced formations. Both the geology and the mineralogical characteristics of the sandy formation, which host the roll-front uranium deposits of Tortkuduk, are reported by Mathieu et al. (2015). According to these authors, Tortkuduk uranium mineralization is dominated by very fine-grained coffinite minerals ( $<1\mu\text{m}$ ) associated with sulphides (*e.g.* pyrite, marcasite) and organic matter. The uranium mineralization is hosted in a thick middle Eocene sand reservoir

composed of sand channel accumulations in a coastal environment. The sandy formations constitute the reservoir. They vary from a relatively simple arenitic to arkosic mineralogical composition. Most of the uranium mineralization is hosted in fine-grained to very coarse-grained horizons of unconsolidated and highly permeable sands.

### **3. Materials and methods**

#### **3.1. Natural sands from the Tortkuduk uranium roll-front deposit**

A total of 37 representative mineralized sand samples were collected from 14 drill-cores which intersected the sandy reservoir of the Tortkuduk deposit. The uranium content measured by X-ray fluorescence (XRF) ranges from 200 to 6200 ppm.

The average mineralogy of the selected samples comprise 65 to 74 wt% quartz, 9.5 to 19 wt% alkali feldspars (*e.g.* microcline and minor albite), 5 wt% micas (*e.g.* muscovite, biotite), 5-9 wt% clay minerals (*e.g.* smectite and kaolinite) and less than 1 wt% accessory minerals which include coffinite, pyrite, marcasite, anatase, tourmaline, ilmenite, zircon and calcite (Ben Simon et al., 2009; Mathieu et al., 2015; Robin et al., 2015). Minor gypsum and goethite also occur in the oxidized compartments of the roll-front deposits (Munara 2012). According to their grain size, these sands range from fine to medium-grained (*i.e.* 125 to 500  $\mu\text{m}$ ). The mean chemical analysis of a representative column of mineralized sand from this reservoir has been determined as follows: 87.07 %  $\text{SiO}_2$ ; 5.97 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1.28 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0.15 %  $\text{FeO}$ ; 0.01 %  $\text{MnO}$ ; 0.26 %  $\text{MgO}$ ; 0.23 %  $\text{CaO}$ ; 0.56 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 1.45 %  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0.20 %  $\text{TiO}_2$ ; 0.10 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0.18 %  $\text{U}$ ; 0.23 %  $\text{S}$  (Ben Simon et al., 2009).

Coffinite is the most common type of uranium-bearing mineral in all the samples. Uraninite (pitchblende) and uranium-bearing alteration products of primary titaniferous minerals locally complete the uranium mineralization (Mathieu et al., 2015). Coffinite was only identified in the

highly mineralized samples using X-ray diffraction (XRD), whereas it was detected in each sample by scanning electron microscope observations coupled with energy dispersive X-ray analyses (SEM/EDS).

### **3.2. X-Rays Fluorescence measurements**

Chemical measurements were provided by the mining company, KATCO. The uranium content of natural sands was measured using the Innov-X Omega hand held XRF analyzer manufactured by Innov-X-Systems. The XRF readings were conducted in soil mode (*i.e.* a two-beam mode employing an internal Compton Normalization calibration). Each analysis lasted four minutes in total with 150 seconds using beam 1 conditions (heavy elements) and 90 seconds using beam 2 (light and transition elements).

### **3.3. Mineralogical sand mixtures**

The sand mixtures consist of known amounts of quartz and coffinite and were designed to simulate arenitic sands containing from 0.005 wt% up to 1 wt% of coffinite in addition to quartz. To remain close to the field conditions, the sand mixtures were not ground at any stage of the preparation.

The source of quartz for the preparation of the sand mixtures was Fontainebleau sand NE34, a fine-grained natural arenitic sand (< 250  $\mu\text{m}$ ) containing more than 98 %  $\text{SiO}_2$  (Delfosse-Ribay et al., 2004).

A purified synthetic coffinite with a chemical composition of the ideal, end-member coffinite ( $\text{USiO}_4$ ) was provided by the Institute for Chemical Separation of Marcoule (ICSM, France) for the preparation of sand mixtures. It consists of purified and well characterized aggregates of individual 80 nm-long crystals having the zircon structure type (tetragonal,  $I4_1/amd$ ) (Mesbah et al., 2015; Szenknect et al., 2016). In natural samples of the Tortkuduk uranium roll-front deposit, coffinite also consists of very fine-grained particles (*i.e.* less than 1  $\mu\text{m}$ ).

Eight mixtures of coffinite sands were prepared for this study: seven of which had a total mass of 2.5 g and a coffinite proportion of 1, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, and 0.03 wt% respectively; and one with a total mass of 20 g and a coffinite proportion of 0.005 wt%. The proportion of Fontainebleau sand used for the mixtures corresponds to the difference between the total mass and the coffinite proportion. The uranium content for each sand mixture was calculated based on the wt% of purified coffinite in each sample (Table 1).

The control of the sample homogeneity was decisive considering the very low amounts of coffinite added to the Fontainebleau sand for the preparation of the sand mixtures. The obtained reflectance data in the Vis-NIR domain, which were collected from a surface analysis, are representative of the whole sample only if the three-dimensional homogeneity of the sample is verified. The small crystal size of the synthetic coffinite facilitated its dissemination in the quartz grain material even with very low coffinite amounts. The mixtures were made by slowly stirring the vials (30 revolutions per minute) for 2 days prior to the analysis. Special attention was paid to the handling of the sand mixtures to prevent them from shaking, in order to limit the settling of coffinite grains toward the bottom of the vials due to the high density of coffinite crystals ( $d = 5.1 \text{ g/cm}^3$ ).

Sample	Fontainebleau sand (mg)	Coffinite (mg)	Coffinite (wt%)	Uranium (ppm)
SF-Co_0.0005	19999.00	1.00	0.005	36
SF-Co_0.03	2499.25	0.75	0.030	216
SF-Co_0.05	2498.75	1.25	0.050	360
SF-Co_0.10	2497.50	2.50	0.100	720
SF-Co_0.25	2493.75	6.25	0.250	1800
SF-Co_0.50	2487.50	12.50	0.500	3600
SF-Co_0.75	2481.25	18.75	0.750	5400
SF-Co_1.00	2475.00	25.00	1.000	7200

**Table 1:** Composition of sand mixtures and their calculated uranium content.

### 3.4. Reflectance measurements

The reflectance spectra were acquired using the ASD TerraSpec<sup>®</sup> 4 Standard-Res field spectrometer and the Indico<sup>®</sup> Pro software. The spectrometer includes: i) a fixed diffraction grating silicon (Si) array for the 350 to 1000 nm spectral region, and ii) two oscillating diffraction grating monochromators with cooled single element indium gallium arsenide (InGaAs) detectors for the 1000 to 2500 nm spectral region.

The spectral resolution of the detectors is 3 nm in the 350 - 1000 nm range and 10 nm in the 1000 - 2500 nm range. A contact probe that contains both the artificial lighting source (*e.g.* halogen lamp) and the optic fiber was used to analyze the samples.

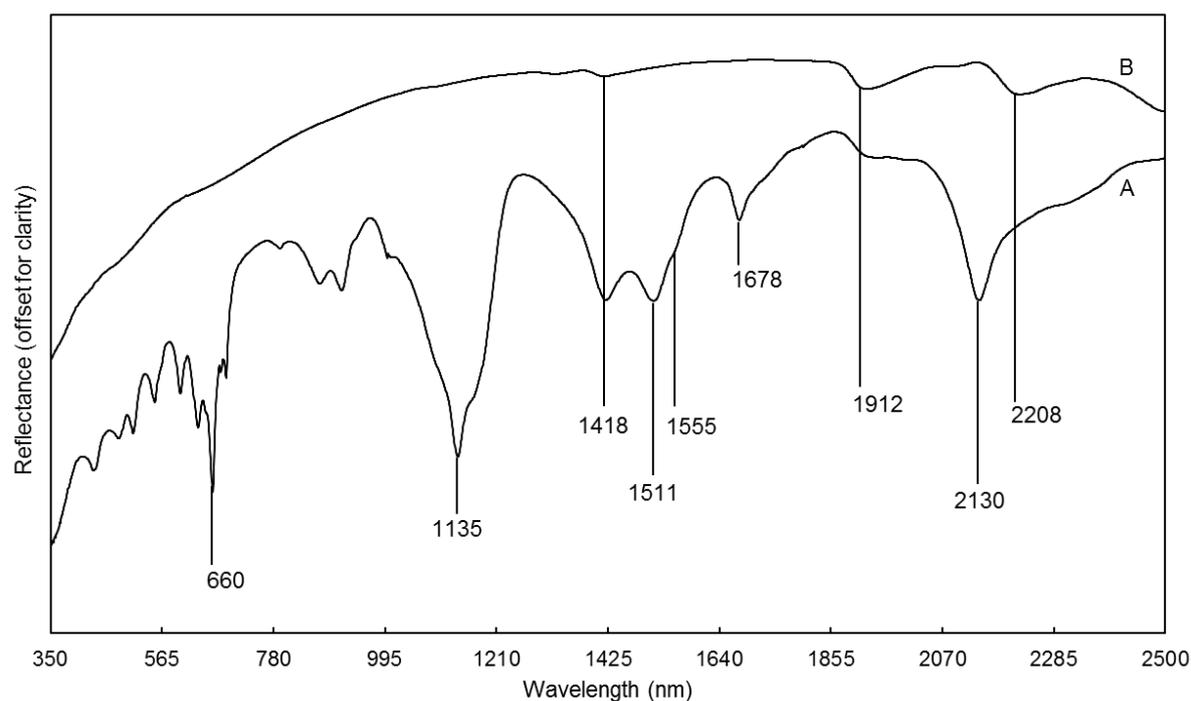
The spectrometer and the contact probe were switch on 30 minutes prior the calibration and the acquisitions to ensure the stabilization of both the detectors and the halogen lamp. Each sample spectrum corresponds to the average of 50 stacked spectra acquired in about 7 seconds.

The samples were analyzed in two IR-transparent sample holders: i) sampling trays from the ASD Muglight accessory and ii) small glass vials. Natural samples were also introduced into the sample trays and measured without any preparation, as it is done in the field. The sand mixtures were prepared and analyzed in the same vials. Reproducibility tests were performed to ensure the homogeneity of the sand mixtures. The final Vis-NIR spectrum of each sample was the average of 6 individual measurements, the vial was turned over between each reading to rearrange the sand mixtures. The number of 6 measurements was chosen as the addition of more spectra do not impact significantly the final averaged spectrum (from experiment). The high reproducibility of the Vis-NIR acquisitions validates the preparation procedure of the prepared sands. The Spectral Geologist<sup>™</sup> (TSG<sup>™</sup>) software developed by the CSIRO (CSIRO, 2017) was used in this study to visualize and analyze the spectral signature of samples.

## 4. Results and Discussion

### 4.1. Vis-NIR reflectance spectra of sand mixtures

The Vis-NIR spectrum of the synthetic coffinite in sand mixtures is characterized by a series of absorptions bands at 1135 nm, 1418 nm, 1511 nm, 1678 nm and 2130 nm (Fig. 1A). The absorption features occurring under 1800 nm are attributed to the electronic transitions of the  $U^{4+}$  in the octahedral position of minerals which crystal structure belong to the zircon-type group (*e.g.* zircon ( $ZrSiO_4$ ), thorite ( $ThSiO_4$ ), coffinite ( $USiO_4$ )) and minerals of the thorite–coffinite solid solution series reported as uranothorite (Mackey et al., 1975; Zhang et al., 2003, 2009; Baron et al., 2014). To our knowledge, the multiple unusual sharp features observed between 350 and 700 nm are not described in the literature.



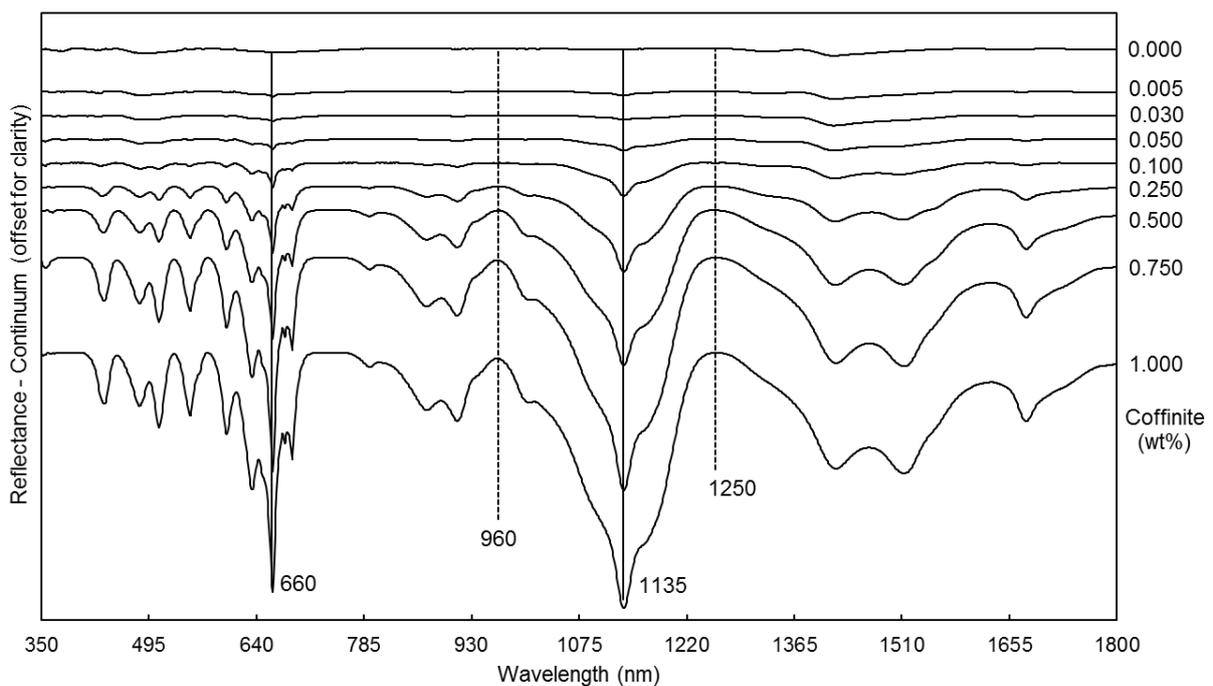
**Figure 1:** Vis-NIR reflectance spectra of both pure coffinite (A) and Fontainebleau sand (B) samples. The vertical lines show the wavelength position of the major absorption features and are discussed in the text.

Quartz is a spectrally transparent mineral in the Vis-NIR spectral range (Hunt and Salisbury 1970). However, spectra of pure Fontainebleau sand revealed the presence of weak absorption

bands at 1418 nm, 1912 nm and 2208 nm (Fig. 1B). These features are due to very small amounts of phyllosilicates (< 0.1 wt%) within the quartz grains (French and Worden 2013). These bands are attributed to the combination modes of OH vibrations of water molecules at 1912 nm (Madejová et al., 2009) and to the first overtone and the combination modes of OH vibrations of phyllosilicates near 1418 nm and 2208 nm respectively (Post and Crawford 2014).

#### 4.2. Quantification of coffinite in sand mixtures

The diagnostic absorption features of coffinite (*i.e.* 660 nm, 1135 nm, 1418 nm, 1511 nm, 1678 nm and 2130 nm absorption bands described in Fig. 1) are observed in the Vis-NIR spectra of 8 sand mixtures in which the proportion of this mineral varies from 0.005 to 1 wt% (Fig. 2).



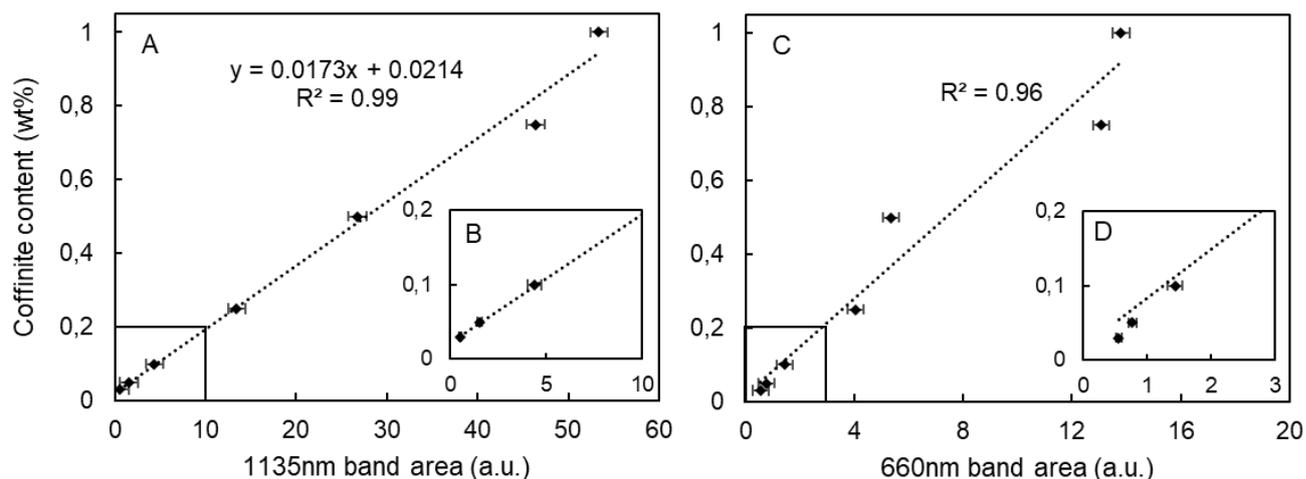
**Figure 2:** Vis-NIR reflectance spectra of the sand mixtures. Continuum removal has been applied to enhance differences in shape between spectra. The coffinite content is indicated in the side of each sample spectrum. The vertical dash lines indicate the wavelength range used to integrate the area of the 1135 nm band.

Coffinite can be detected in the reflectance spectrum of the sand mixtures from 0.005 wt%. For low coffinite contents, two features can be observed in the spectra at 660 nm and 1135 nm. The continuum removed spectra enhance the identification of these two spectral features in Figure 2, in particular for coffinite contents of 0.005 and 0.03 wt%.

Under TSG<sup>TM</sup>, two specific spectral parameters (or scalars) were created to quantify the amount of coffinite from the 1135 nm and the 660 nm absorption bands.

Parameters were defined by isolating these bands from the overall shape of the spectrum using the standard "continuum removal" (Clark and Roush 1984), also referred as "hull quotient" in TSG<sup>TM</sup>. Relative absorption areas were integrated from: i) 960 nm to 1250 nm (*i.e.* the center wavelength was set to 1105 nm and the search radius to 145 nm) and ii) from 575 nm to 750 nm, for the 1135 nm and the 660 nm features respectively.

Figure 3A and 3C shows positive linear correlations between the coffinite content and the 1135 nm and the 660 nm band area. The absorption feature at 1135 nm can be observed unambiguously with coffinite contents of 0.05 wt% or higher in sand mixtures (Fig. 3B). A positive linear correlation between the 660 nm and the 1135 nm band areas is logically deduced as the coffinite content increase in the sand mixtures. Both bands could be used as a spectral parameter to estimate the coffinite amount. However, for the same coffinite content, the 1135 nm band absorbs more than the 660 nm band. Natural sands usually contain a low coffinite amount resulting in the use of the band that absorbs the most for coffinite content estimations. The average 1135 nm area (arbitrary unit, a.u.) and the standard deviation calculated for 6 individual spectral readings per sample are synthesized in Table 2.



**Figure 3:** Linear regressions between the integrated area of the 1135 nm band, the 660 nm band and the coffinite content of the sand mixtures.

The main factor of uncertainty for this method is due to the surface of the band, that slightly differs between the spectral readings conducted on the same sample. However, their standard deviation results showed an average area error of  $\pm 8\%$  arbitrary units. Such low variations will not have a significant impact on its ability to estimate the coffinite content using Vis-NIR spectra.

Unlike the absorption bands near 1420 nm, the 1135 nm feature of coffinite does not interfere with any other band of a mineral occurring in natural sands (*e.g.* phyllosilicates features observed in Fig. 4) and is a reliable marker of the coffinite content in the mineral mixtures. According to the Beer-Lambert law, the absorbance of a chemical bond is linearly related to its concentration in the structure of minerals composing a sample (Dahm and Dahm 2001). The use of diffuse reflectance spectrometers, such as the TerraSpec<sup>®</sup> 4 Standard-Res, may give rise to a non-linearity of the absorbance-concentration relation due to scattering effects (Gobrecht et al., 2015).

The 1135 nm integrated area values for the sand mixtures containing 0.005 and 0.03 wt% coffinite using the aforementioned method are significantly higher than that measured for the pure Fontainebleau sand. However, the difference between the two values obtained for sand mixtures containing 0.005 and 0.03 wt% coffinite are not significantly different (Table 2). Such results suggest that coffinite can be detected but not quantified with the TerraSpec® 4 Standard-Res spectrometer when its content in the sand mixture is lower than 0.03 wt%.

Sample	Average Area 1135 nm (a.u.)	Standard Deviation	Coffinite (wt%)	Uranium (ppm)
Pure sand	0.07	0.03	0.000	0
SF-Co_0.0005	0.47	0.05	0.005	36
SF-Co_0.03	0.52	0.07	0.030	216
SF-Co_0.05	1.53	0.20	0.050	360
SF-Co_0.10	4.38	0.08	0.100	720
SF-Co_0.25	13.45	1.13	0.250	1800
SF-Co_0.50	26.77	2.76	0.500	3600
SF-Co_0.75	46.38	1.19	0.750	5400
SF-Co_1.00	53.39	0.92	1.000	7200

**Table 2:** Integrated area of the 1135 nm band calculated with the TSG software and calculated uranium content from stoichiometry for sand mixtures.

For higher coffinite contents (*i.e.* from 0.03 to 1 wt%), the area of the 1135 nm band ( $x$ ) increases with the coffinite wt% following a linear regression equation (see Eq. 1) with a correlation coefficient equal to 0.99 (Fig. 3A).

$$\text{Coffinite wt\%} = 0.0173x + 0.0214 \quad (\text{Eq. 1})$$

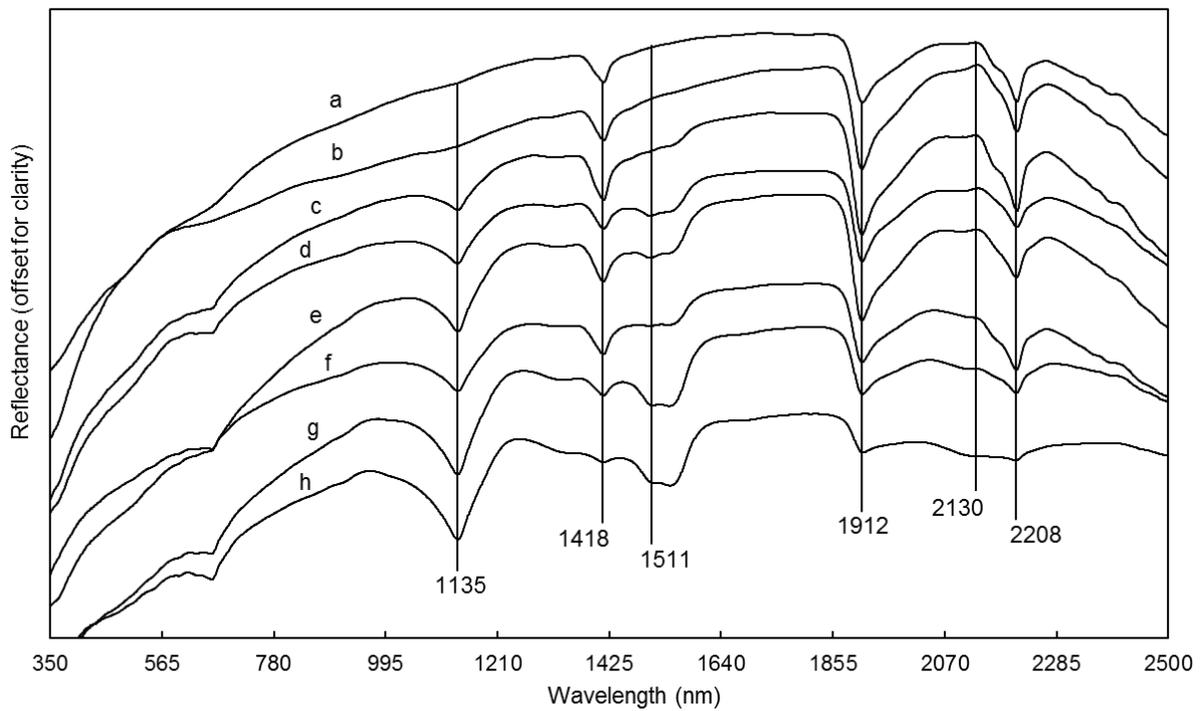
In summary, if such an empirical relationship is applied to an arenitic sand analogue, coffinite should be detected at concentrations as low as 0.005 wt%. Coffinite would be accurately

quantified between 0.03 and 1 wt% using the integrated area of the absorption band at 1135 nm.

#### **4.3. Quantification of coffinite in natural sands: application to the Tortkuduk uranium roll-front deposit**

The uranium content of the 37 mineralized samples from the Tortkuduk deposit, that were measured by XRF, vary in the same range than for the sand mixtures that were investigated in the previous section (*i.e.* from 200 to 6200 ppm and from 0 to 7200 ppm, respectively). The Vis-NIR spectra of eight mineralized sand samples are characterized by several coffinite and phyllosilicate overlapping absorption features. The phyllosilicates consist of kaolinite, muscovite and smectite (Robin et al., 2015; Hebert et al., 2015) and their Vis-NIR spectra exhibit strong absorption bands near 1418 nm, 1912 nm and 2208 nm and partially interfere with the diagnostic bands of coffinite at 1418 nm, 1511 nm and 2130 nm.

Note that substantial amounts of alkali feldspar (mostly microcline) can be encountered in natural arkosic sands. Although these minerals can exhibit a weak absorption feature at 1210 nm due to the presence of Fe<sup>2+</sup> in their structure (Anbalagan et al., 2009), this feature does not overlap with the specific coffinite absorption band at 1135 nm.

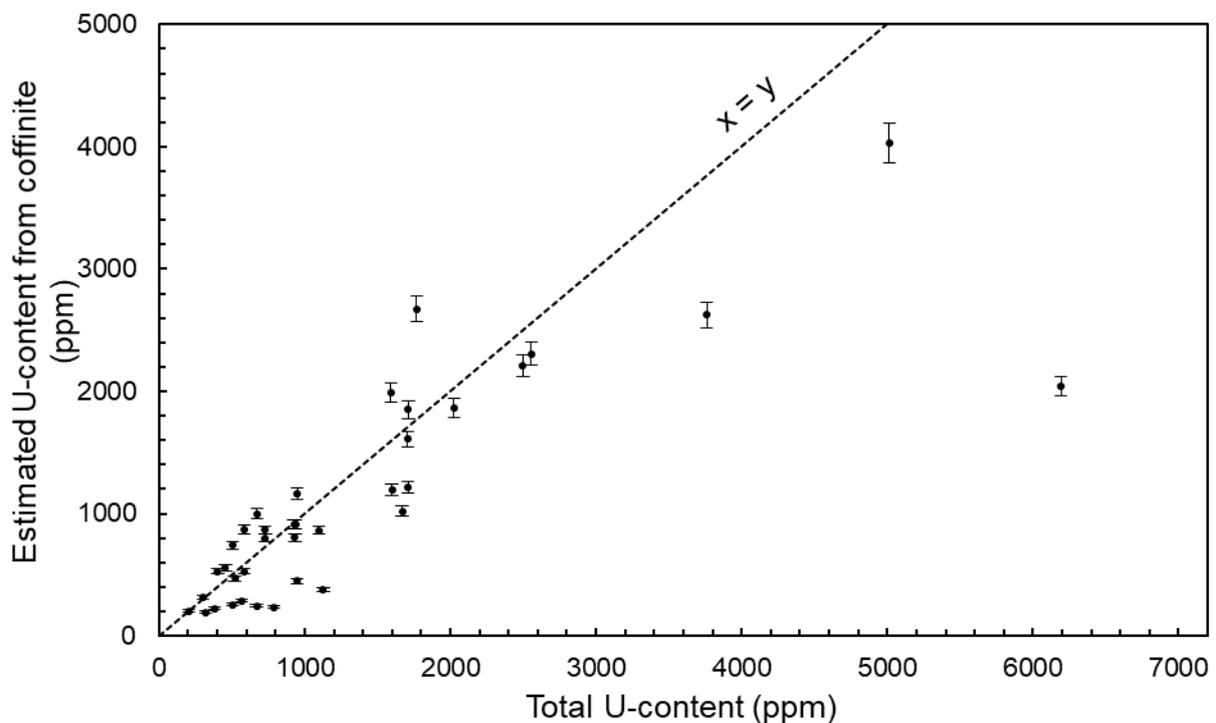


**Figure 4:** Vis-NIR reflectance spectra of representative mineralized samples from the Tortkuduk roll-front uranium deposit. The vertical lines show the wavelength position of the major absorption features and are discussed in the text.

The use of this methodology could be limited due to the partial overlap of the 1135 nm feature of coffinite with broader absorption bands (centered between 350 and 1000 nm) related to electronic transitions in ferric iron oxide and hydroxide minerals such as hematite, or goethite (Ramanaidou et al., 2015). However, the local association of hematite or goethite with coffinite is unexpected in natural sands due to their stability at very different redox conditions ( $U^{4+}$  being oxidized into  $UO_2^{2+}$  by  $Fe^{3+}$ ). Coffinite crystallizes in reducing conditions and does not co-exist with hematite or goethite when oxidizing conditions prevail. In the Tortkuduk uranium deposit coffinite is restricted to the reduced section of the roll-front, whereas hematite or goethite are identified in the absence of coffinite within the oxidized compartment, where coffinite would dissolve and  $UO_2^{2+}$  remobilized by the oxidizing solution (Szenknect et al., 2016).

Such results demonstrate that the 1135 nm feature observed on natural mineralized sand spectra appears to be the best candidate to quantify coffinite using Vis-NIR spectroscopy.

The coffinite content on Tortkuduk samples was determined empirically using Eq. 1 (established from the sand mixtures) and the 1135 nm band area calculated from the mineralized sand spectra. Figure 5 shows the comparison between the uranium content calculated from the resulting coffinite content and the bulk uranium content of natural sands measured by XRF for each sample. Error bars represent the average standard deviation (4%) of band area that was calculated from each of the 37 natural sample Vis-NIR spectra.



**Figure 5:** Comparison of the total uranium content measured by XRF to the estimated uranium content contained in coffinite only. The dashed line represents the theoretical regression line for which the total uranium content is incorporated as  $U^{4+}$  in coffinite ( $USiO_4$ ).

Three main observations can be made based on the data presented Figure 5:

- 1) For a majority of samples (*i.e.* 24 over 37), the uranium content attributed to the coffinite using the quantitative method based on IR spectroscopy does not deviate significantly from the

total uranium content measured by XRF in natural sands. This is particularly true for the mineralized samples in which the total uranium content does not exceed 2000 ppm.

2) According to the fact that the uncertainties in the quantification methods are not strictly controlled, there is no case in which the uranium content in coffinite exceeds significantly (i.e. overestimate by more than 1000 ppm U) the total uranium content measured in the natural samples.

3) Conversely, several samples exhibited a content of uranium in coffinite significantly lower than the total uranium content on natural samples. This seems particularly the case for highest uranium grade samples (i.e.  $5000 < \text{uranium} < 6200$  ppm).

The quantitative results obtained in this study from Vis-NIR spectroscopy are consistent with the mineralogical characteristics of the mineralization encountered in the Tortkuduk uranium roll-front deposit (Mathieu et al., 2015). The good correlation that exists between coffinite and the total uranium content of many natural sands agrees with the identification of coffinite as being the most common uranium bearing mineral type within the deposit (Mathieu et al., 2015).

For several samples and particularly for high-grade mineralization, the lowest uranium content found in coffinite compared to the total uranium content of the sand could be explained by the presence of additional uranium bearing minerals, such as primary titaniferous minerals and/or uraninite (pitchblende) that have been identified at the core of the uranium mineralized bodies (Mathieu et al., 2015). Unfortunately, uraninite (pitchblende) only show broad, low intensity features in the 350 to 2500 nm range investigated by Vis-NIR portable field spectrometers (Klunder et al., 2013).

Beside of the impact of additional uranium bearing mineral phases on the bulk uranium content present in sands, it cannot be excluded that part of the coffinite, previously formed in the mineralized zones, is now too amorphized to be fully identified by the Vis-NIR spectroscopy.

Self-irradiation related to uranium decay in radioactive minerals (emission of alpha particles and their recoil effect) is known to damage the structure up to reach an amorphous state (metamict state) with increasing time (Ewing 1994; Nasdala et al., 2005). Infrared studies on the reverse process of reconstructing zircon from an initial amorphous state showed an increase of intensity and complexity of the IR spectrum (Geisler et al., 2003). Consequently, naturally occurring coffinite may have a reduced number of configurations that can absorb in the Vis-NIR domain, lowering the level of available spectral information. The potential impact of metamictisation on the quantification of coffinite is supported by the  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  ages of 2 to 20 My, which have been obtained for the mineralization of the Tortkuduk uranium roll-front deposits (Mathieu et al., 2015).

The above considerations support in the robustness of the method to quantify coffinite in roll-front uranium deposits, which use the 1135 nm feature as a relevant spectral parameter.

## **5. Conclusions**

The present study proposed a new methodology to quantify coffinite ( $\text{USiO}_4$ ) abundance in arenitic to arkosic sands or sandstones associated with roll-front uranium deposit using Vis-NIR portable field spectroscopy.

Previous works identified a diagnostic feature in the Vis-NIR spectra of coffinite at 1135 nm allowing a fast and convenient method to identify this mineral in complex mineralogical mixtures of altered granite (Baron et al., 2014). This feature presents several advantages: i) it does not interfere with any other Vis-NIR features of ubiquitous silicate minerals such as phyllosilicates (clay minerals particularly), and ii) it is only caused by electronic transitions in the  $\text{U}^{4+}$  in minerals with zircon-type structure (Baron et al., 2014).

The coffinite content was determined using the 1135 nm feature measure from spectra acquired on a series of sand mixtures of arenitic sand and purified synthetic coffinite. The high correlation established between 1135 nm integrated area and the amount of coffinite in the sand mixtures shows that this mineral can be accurately quantified for concentrations between 0.03 and 1.0 wt%. The detection limit is 0.005 wt% and it is consistent with the concentrations encountered in the Torkuduk uranium roll-front deposit. Note that such a threshold is significantly lower than the one determined by Andrews et al. (2017) from Vis-NIR spectra of complex mineral mixtures prepared to simulate a metasomatic albitite uranium deposit of Australia.

The present methodology was then tested on natural samples from the Torkuduk uranium roll-front deposit. The results confirm that coffinite is the main uranium-bearing mineral in most of the bulk samples uranium except in the higher-grade mineralization where uraninite or uranium-bearing titaniferous minerals have been identified by previous mineralogical investigations (Mathieu et al., 2015). This study demonstrates the efficiency and the high sensitivity of the Vis-NIR spectroscopy for the detection and the quantification of coffinite in uranium bearing sand or sandstone deposits. However, further works is required to: i) improve the accuracy of the coffinite quantification at the Muyunkum mining district scale, and ii) apply the proposed methodology to other worldwide sand or sandstone uranium deposits.

First, the uncertainty of the quantitative results obtained for the samples of Torkuduk could be improved by taking into account the grain size effect of other minerals (in particular quartz and alkali feldspars) on the absorbency of coffinite. An additional linear regression equation between at the 1135 nm integrated area and the coffinite concentrations in sandy sediments for grain sizes ranging from fine to coarse is required.

As the detection limits varies with the mineral mixtures (Hauff 2008), the quantification of coffinite in other worldwide sand or sandstone deposits requires the definition of specific linear regression equations built from mineral mixtures representative as much as possible of the mineralogy of the studied deposit.

Finally, even if the Vis-NIR spectroscopy is known as a suitable method to identify poorly organized crystalline structures (Hauff 2008), experimental works would be necessary to determine the effects of metamictisation on the 1135 nm band area of coffinite encountered in natural uranium deposits.

### **Acknowledgements**

The authors gratefully acknowledge R. Mathieu, M. Distinguin, Y. Deschamps, M. Brouand and the geology team from KATCO Inc. for their previous work on the subject and for providing advices, background, sample material, XRF analysis and logistic support as well as the chemistry team from the ICSM laboratory for providing the synthetic coffinite. This work has been financially supported by AREVA Mines and the NEEDS program.

### **References**

- Anbalagan, G., Sankari, G., Ponnusamy, S., kumar, R.T., Gunasekaran, S., 2009. Investigation of silicate mineral sanidine by vibrational and NMR spectroscopic methods. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 74, 404–409. doi:10.1016/j.saa.2009.06.034
- Andrews, W.L., Tardio, J., Bhargava, S.K., Wilde, A., Otto, A., Pownceby, M.I., 2017. Development of a new near infrared (NIR) tool for quantifying coffinite (USiO<sub>4</sub>) in a moderately complex uranium ore analogue. *J. Geochem. Explor.* 182, 80–93. doi:10.1016/j.gexplo.2017.09.003
- Baron, F., Robin, V., Beaufort, D., Szenknect, S., Dacheux, N., Petit, S., 2014. Technical Note: Use of near infrared spectroscopy for the identification of coffinite and uranothorite. *J. Infrared Spectrosc.* 22, 149. doi:10.1255/jnirs.1110
- Ben Simon, R., Bélières, M., Schimtt, J-M., Thiry, M., 2009. Experimental study and numerical modelling of geochemical reactions occurring during uranium in situ recovery (ISR) mining. PhD thesis

- Clark, R.N., Roush, T.L., 1984. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 89, 6329–6340.
- Clavier, N., Szenknect, S., Costin, D., Mesbah, A., Poinssot, C., Dacheux, N., 2014. From thorite to coffinite: A spectroscopic study of Th 1– xUxSiO 4 solid solutions. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 118, 302–307.
- Dahlkamp, F.J., 2013. Uranium ore deposits. Springer Science & Business Media
- Dahm, D.J., Dahm, K.D., 2001. The physics of near-infrared scattering. *-Infrared Technol. Agric. Food Ind.* 2.
- Delfosse-Ribay, E., Djeran-Maigre, I., Cabrillac, R., Gouvenot, D., 2004. Shear modulus and damping ratio of grouted sand. *Soil Dyn. Earthq. Eng.* 24, 461–471. doi:10.1016/j.soildyn.2004.02.004
- Dill, H.G., 2016. Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. *Earth-Sci. Rev.* 161, 16–129.
- Ewing, R.C., 1994. The metamict state: 1993 — the centennial. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 91, 22–29. doi:10.1016/0168-583X(94)96186-7
- French, M.W., Worden, R.H., 2013. Orientation of microcrystalline quartz in the Fontainebleau Formation, Paris Basin and why it preserves porosity. *Sediment. Geol.* 284–285, 149–158. doi:10.1016/j.sedgeo.2012.12.004
- Geisler, T., Zhang, M., Salje, E.K.H., 2003. Recrystallization of almost fully amorphous zircon under hydrothermal conditions: An infrared spectroscopic study. *J. Nucl. Mater.* 320, 280–291. doi:10.1016/S0022-3115(03)00187-9
- Gobrecht, A., Bendoula, R., Roger, J.-M., Bellon-Maurel, V., 2015. Combining linear polarization spectroscopy and the Representative Layer Theory to measure the Beer–Lambert law absorbance of highly scattering materials. *Anal. Chim. Acta* 853, 486–494. doi:10.1016/j.aca.2014.10.014
- Hauff, P., 2008. An overview of VIS-NIR-SWIR field spectroscopy as applied to precious metals exploration. *Spectr. Int. Inc* 80001, 303–403.
- Hebert, B., Beaufort, D., Roy, R., Pouradier, A., Jikibayev, R., 2015. New Methods to Quantify Clay Minerals in the Uranium Deposits Hosted in Sands of the Chu Sarysu Basin (South Kazakhstan) Based on Visible and Near-Infrared Field Spectrometry.
- Herrmann, W., Blake, M., Doyle, M., Huston, D., Kamprad, J., Merry, N., Pontual, S., 2001. Short wavelength infrared (SWIR) spectral analysis of hydrothermal alteration zones associated with base metal sulfide deposits at Rosebery and Western Tharsis, Tasmania, and Highway-Reward, Queensland. *Econ. Geol.* 96, 939–955.
- Hunt, G.R., Ashley, R.P., 1979. Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. *Econ. Geol.* 74, 1613–1629.
- Hunt, G.R., Salisbury, J.W., 1970. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks : I silicate minerals. *Mod. Geol.* 1, 283–300.

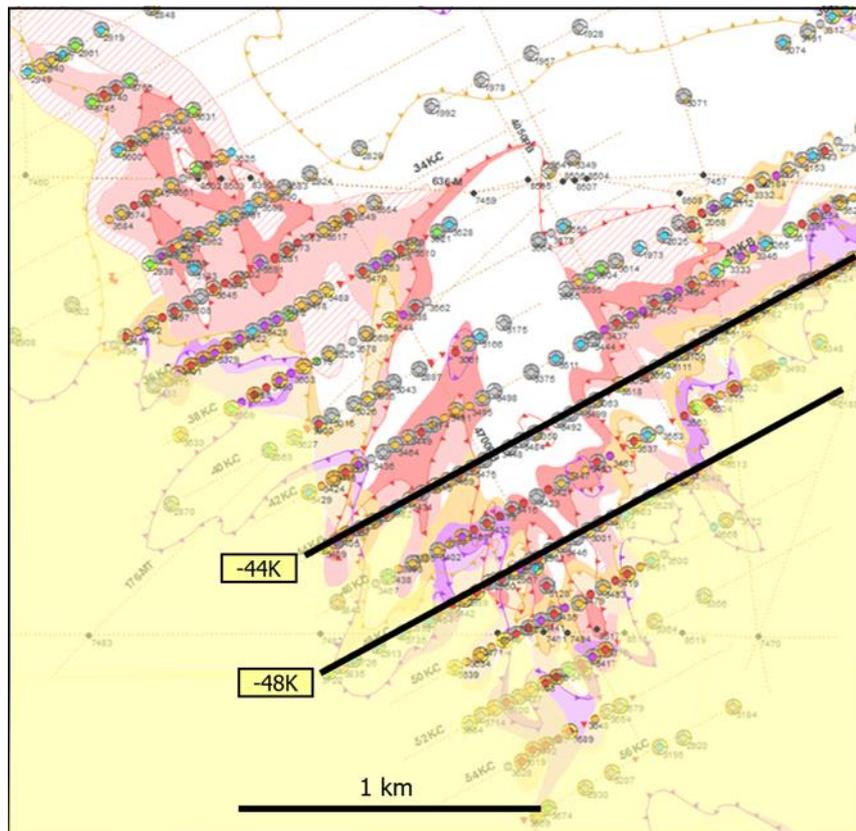
- Klunder, G.L., Plaue, J.W., Spackman, P.E., Grant, P.M., Lindvall, R.E., Hutcheon, I.D., 2013. Application of visible/near-infrared reflectance spectroscopy to uranium ore concentrates for nuclear forensic analysis and attribution. *Appl. Spectrosc.* 67, 1049–1056.
- Kruse, F.A., Boardman, J.W., Huntington, J.F., 2003. Comparison of airborne hyperspectral data and eo-1 hyperion for mineral mapping. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 41, 1388–1400. doi:10.1109/TGRS.2003.812908
- Mackey, D.J., Runciman, W.A., Vance, E.R., 1975. Crystal-field calculations for energy levels of U 4+ in ZrSi O 4. *Phys. Rev. B* 11, 211–218. doi:10.1103/PhysRevB.11.211
- Madejová, J., Pentrák, M., Pálková, H., Komadel, P., 2009. Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. *Vib. Spectrosc.* 49, 211–218. doi:10.1016/j.vibspec.2008.08.001
- Mathieu, R., Deschamps, Y., Selezneva, V., Pouradier, A., Brouand, M., Deloule, E., Boulesteix, T., 2015. Key mineralogical characteristics of the new South Tortkuduk uranium roll-front deposits, Kazakhstan. Presented at the 13th SGA biennial meeting, Nancy.
- Mathieu, M., Roy, R., Launeau, P., 2017. Alteration mapping on drill cores using a HySpex SWIR-320m hyperspectral camera: Application to the exploration of an unconformity-related uranium deposit (Saskatchewan, Canada). *J. Geochem. Explor.* 172:71–88
- Mesbah, A., Szenknect, S., Clavier, N., Lozano-Rodriguez, J., Poinssot, C., Den Auwer, C., Ewing, R.C., Dacheux, N., 2015. Coffinite,  $USiO_4$ , Is Abundant in Nature: So Why Is It So Difficult To Synthesize? *Inorg. Chem.* 54, 6687–6696. doi:10.1021/ic502808n
- Munara, A., 2012. Formation des gisements d'uranium de type roll: approche minéralogique et géochimique du gisement uranifère de Muyunkum (Bassin de Chu-Sarysu, Kazakhstan). PhD 327p.
- Nasdala, L., Hanchar, J.M., Kronz, A., Whitehouse, M.J., 2005. Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon. *Chem. Geol.* 220, 83–103. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.03.012
- Pontual, S., Merry, N., Gamson, P., 1997. G-Mex Vol. 1, Spectral interpretation field manual. AusSpec Int. Pty Ltd Kew Vic. 3101.
- Post, J.L., Crawford, S.M., 2014. Uses of near-infrared spectra for the identification of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 95, 383–387. doi:10.1016/j.clay.2014.02.010
- Ramanaidou, E., Wells, M., Lau, I., Laukamp, C., 2015. Characterization of iron ore by visible and infrared reflectance and, Raman spectroscopies, in: *Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*. Woodhead Publishing, pp. 191–228.
- Robin, V., Hebert, B., Beaufort, D., Sardini, P., Tertre, E., Regnault, O., Descostes, M., 2015. Occurrence of authigenic beidellite in the Eocene transitional sandy sediments of the Chu-Saryssu basin (South-Central Kazakhstan). *Sediment. Geol.* 321, 39–48. doi:10.1016/j.sedgeo.2015.03.004
- Szenknect, S., Mesbah, A., Cordara, T., Clavier, N., Brau, H.-P., Le Goff, X., Poinssot, C., Ewing, R.C., Dacheux, N., 2016. First experimental determination of the solubility constant of coffinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 181, 36–53. doi:10.1016/j.gca.2016.02.010

- Xu, Q.-J., Ye, F.-W., Liu, S.-F., Zhang, Z.-X., Zhang, C., 2017. Hyperspectral Alteration Information from Drill Cores and Deep Uranium Exploration in the Baiyanghe Uranium Deposit in the Xuemisitan Area, Xinjiang, China. *Remote Sens.* 9, 451. doi:10.3390/rs9050451
- Yazikov, V., 2002. Uranium raw material base of the Republic of Kazakhstan and prospects of using in situ leach mining for its development. *Situ Leach Uranium Min.* T1-TC-975 IAEA Vienna 22–31.
- Zhang, F.X., Pointeau, V., Shuller, L.C., Reaman, D.M., Lang, M., Liu, Z., Hu, J., Panero, W.R., Becker, U., Poinssot, C., Ewing, R.C., 2009. Structural transitions and electron transfer in coffinite,  $USiO_4$ , at high pressure. *Am. Mineral.* 94, 916–920. doi:10.2138/am.2009.3111
- Zhang, M., Salje, E.K., Ewing, R.C., 2003. Oxidation state of uranium in metamict and annealed zircon: near-infrared spectroscopic quantitative analysis. *J. Phys. Condens. Matter* 15, 3445.

## **Chapitre VI**

### *Application des méthodes quantitatives à l'échelle du gisement de Tortkuduk*

Cette première partie présente l'application des deux méthodes détaillées précédemment (chapitre 4) à la base de données spectrale acquise par KATCO sur le gîte 19Y. Les observations réalisées sur les 26000 spectres disponibles (novembre 2015) peuvent être résumés par l'étude des profils de forage -44K et -48K (**Figure VI-1**). Ces forages font partie d'une région très explorée où la densité de forage (un forage tous les 50 m) va permettre de bien observer la répartition des minéraux argileux selon un transect qui recoupe une zone minéralisée complexe.



**Figure VI-1** : Disposition des profils -44K et -48K au niveau du gîte 19Y. Le compartiment oxydé est représenté en jaune, les roll-fronts de l'Ikansk (violet) et Uyuk (rose), et le compartiment réduit en blanc.

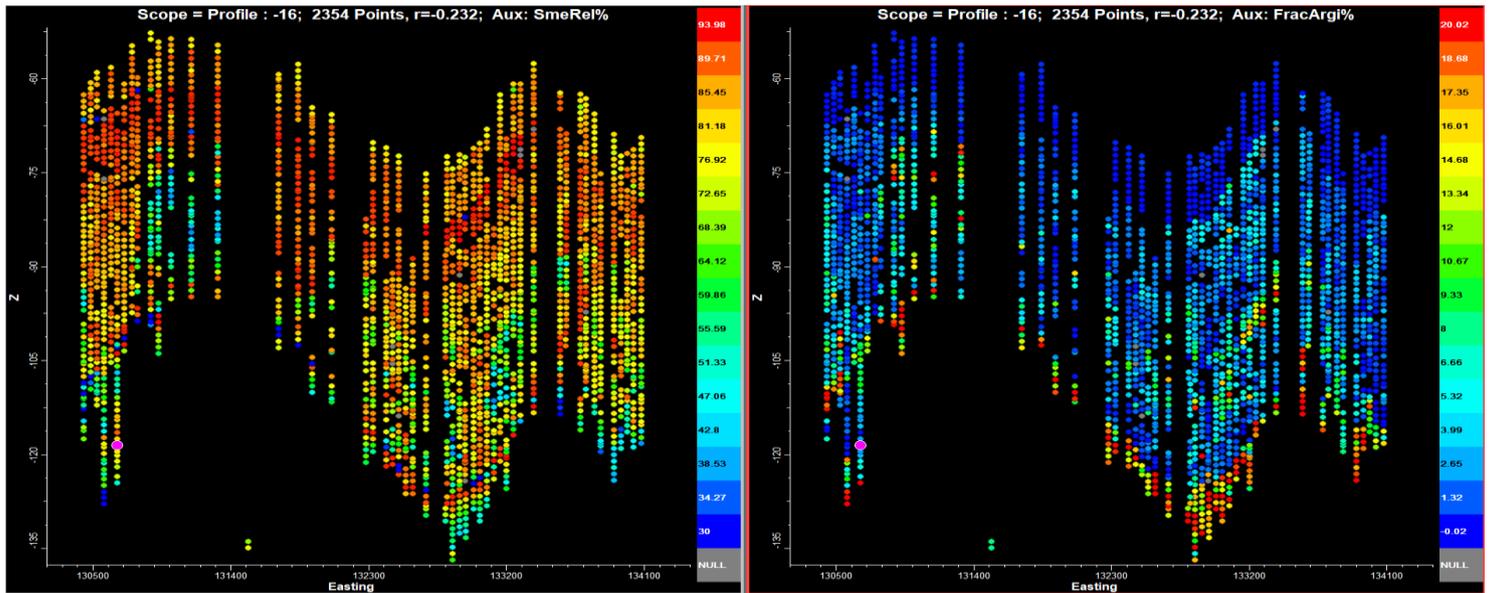
# 1. Application des méthodes à la base de données spectrale sur TSG

## 1.1. Procédure de traitement et visualisation des données

Le traitement numérique des spectres de la base de données spectrale s'est fait en plusieurs étapes : (i) les paramètres spectraux utilisés par les deux méthodes quantitatives ont été calculés sur TSG, puis (ii) exportés vers Excel où l'ensemble des formules ont permis de calculer la quantité de fraction argileuse, les quantités de smectite et de kaolinite ainsi que la proportion relative de smectite dans la fraction argileuse. Ces quatre résultats ont ensuite été (iii) importés sous TSG pour l'ensemble des échantillons du 19Y.

Les deux méthodes quantitatives peuvent être implémentées dans TSG sans passer par un logiciel de type Excel. A ma connaissance, la méthode pour ajouter et faire des opérations arithmétiques entre les différents scalars divise une simple équation en une multitude d'étapes et rendent les choses inutilement compliquées. Les conditions ne sont pas non plus facilement utilisables, contrairement à Excel où l'ensemble des opérations arithmétiques entre les différents scalars et la prise en compte de telle ou telle correction en fonction de tel paramètre se fait en une seule ligne.

L'utilisation de TSG via le mode Scatter permet de visualiser de façon instantanée un paramètre au choix parmi la liste des scalars disponibles, pour l'ensemble des échantillons selon une représentation en profil de forage. Cette fonctionnalité très puissante peut même se substituer à la coupe géologique en cas de densité d'échantillon importante avec les paramètres appropriés (**Figure VI-2**).



**Figure VI-2 :** Représentation en mode Scatter sur TSG du profil de forage -16K (gîte 19Y) avec en couleur pour tous les échantillons : à gauche, la proportion relative de smectite dans la fraction argileuse (bleu 30% - rouge 98%) et à droite, la quantité de fraction argileuse (bleu <1%, cyan-vert 5-10% et rouge >20%) déduites à partir des méthodes Vis-NIR, l'espacement minimum entre deux forages est de 50 m.

Cette représentation permet d'identifier des tendances, des regroupements de points, ainsi que localiser les échantillons qui présente une certaine caractéristique. Il n'est cependant pas possible d'afficher directement la coupe géologique en arrière-plan sur TSG.

### 1.2. Résultats à l'échelle des profils -48K et -44K

La superposition du profil de forages exporté depuis TSG sur une coupe géologique permet de repositionner les échantillons dans leur contexte. Les Figures **VI-3a à 3f** ne sont pas filtrées des échantillons d'argiles massives ou des échantillons des formations Intymak et Kanjugan. Malgré une application à tous les échantillons disponibles des profils à titre démonstratif, **les résultats présentés sur ces figures ne sont valables que pour les formations Ikansk et Uyak.**

Sur les coupes géologiques du profil -48K et -44K on peut donc observer les trois formations Intymak, Ikansk et Uyük, contenues au toit et à la base par d'épaisses formations argileuses, avec notamment le Kanjugan à la base de l'Uyük. Les formations Ikansk et Uyük sont confondues dans cette partie du site mais sont divisées artificiellement à l'aide de lignes en pointillés. Les sables jaunes sont oxydés, les blancs sont réduits, les zones roses correspondent à la minéralisation et les argiles massives sont vertes.

La réalité est assez loin de la figure idéale utilisée pour illustrer la géométrie générale d'un roll-front dans le premier chapitre avec son front unique et continu, ici on observe une superposition de zones minéralisées discontinues, dans cette zone de contact entre les eaux oxydantes et l'aquifère réduit.

Les **Figures VI-3a** et **3d** montrent la répartition des différents faciès sédimentaires rencontrés dans les formations de Tortkuduk. Il s'agit de la description donnée par les équipes de géologues de KATCO, rassemblée en plusieurs classes granulométriques directement sur TSG.

### **1.2.1. Proportions relatives de smectite**

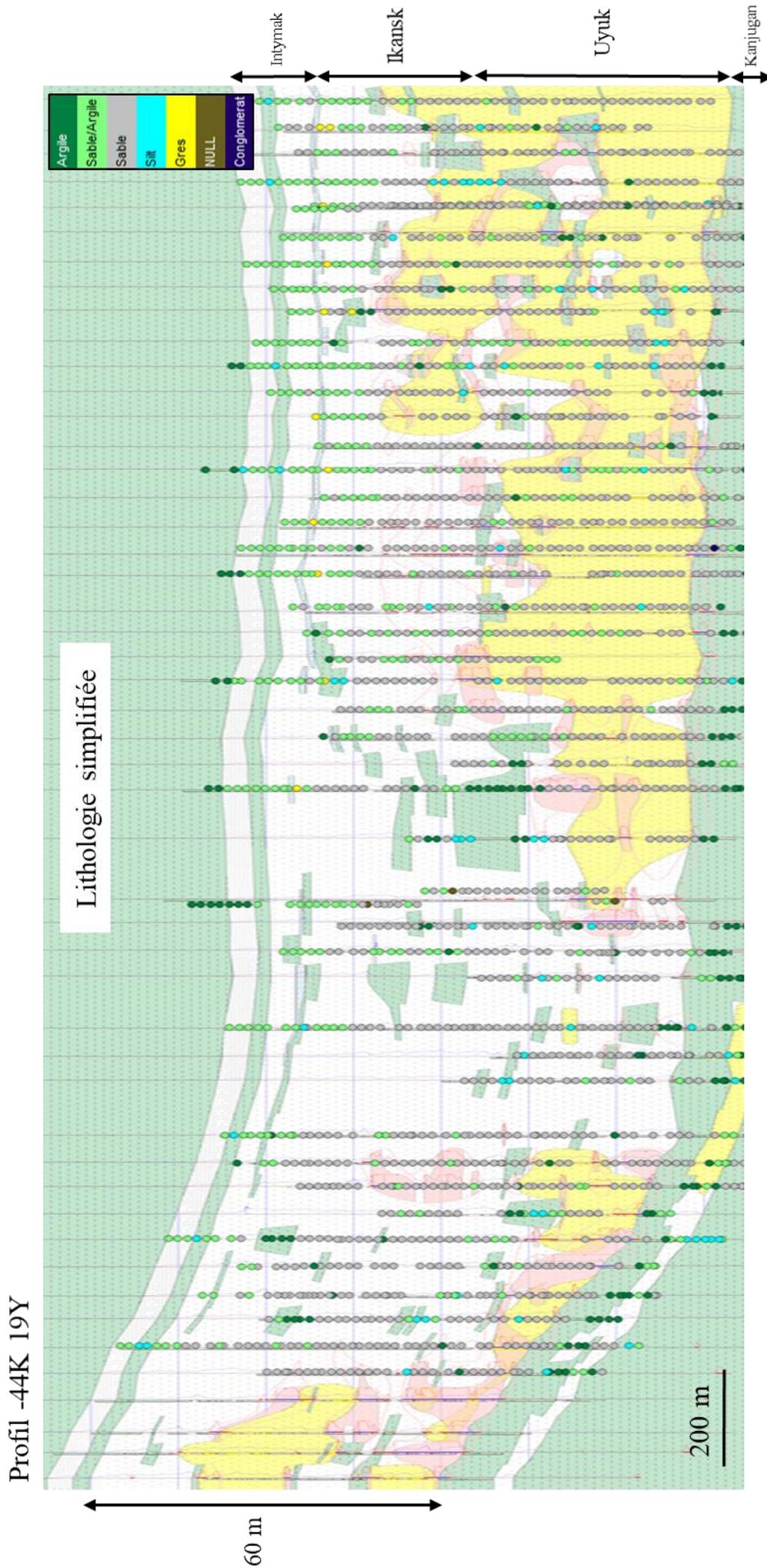
La stratigraphie peut être suivie le long du profil à l'aide de cette représentation où les différences de proportion relative en smectite marquent les changements de formations sédimentaires (**Figure VI-3c et 3f**). Ainsi la proportion de smectite est beaucoup importante dans l'Ikansk (> 90%), que dans l'Uyük (60-70%) et que dans l'Intymak (80-90%).

Une faible proportion de smectite (i.e. < 30%) est systématiquement marquée dans les argiles à la base de l'Uyük. Au niveau des spectres Vis-NIR, cette proportion est due à l'addition d'une bande à 2180 nm qui contribue à la surface utilisée dans le paramètre spectral de la méthode quantitative. L'estimation de proportion n'est plus valable, mais ce dysfonctionnement de la méthode marque la minéralogie de la base de l'Uyük.

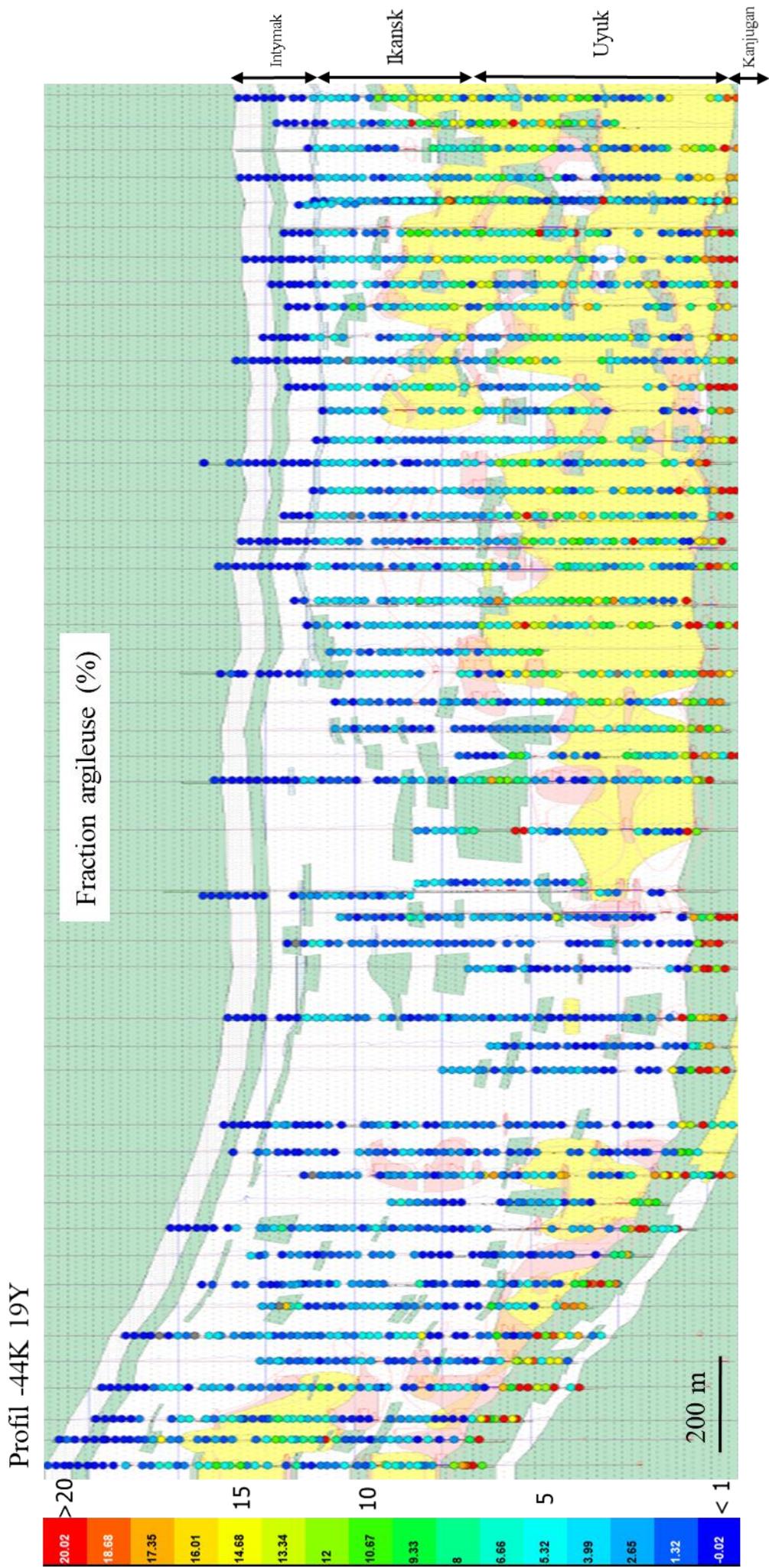
Au niveau de la formation Uyük, on observe que la proportion de smectite est en général plus faible dans les zones minéralisées que dans les sables provenant du compartiment réduit. Les sables oxydés sur la partie gauche des deux profils montrent une proportion de smectite réduite (~50%) qui n'est pas observée dans la partie oxydée de droite.

Dans l'Ikansk la minéralisation ou l'état d'oxydoréduction du milieu ne semble pas avoir d'impact sur la proportion relative de smectite.

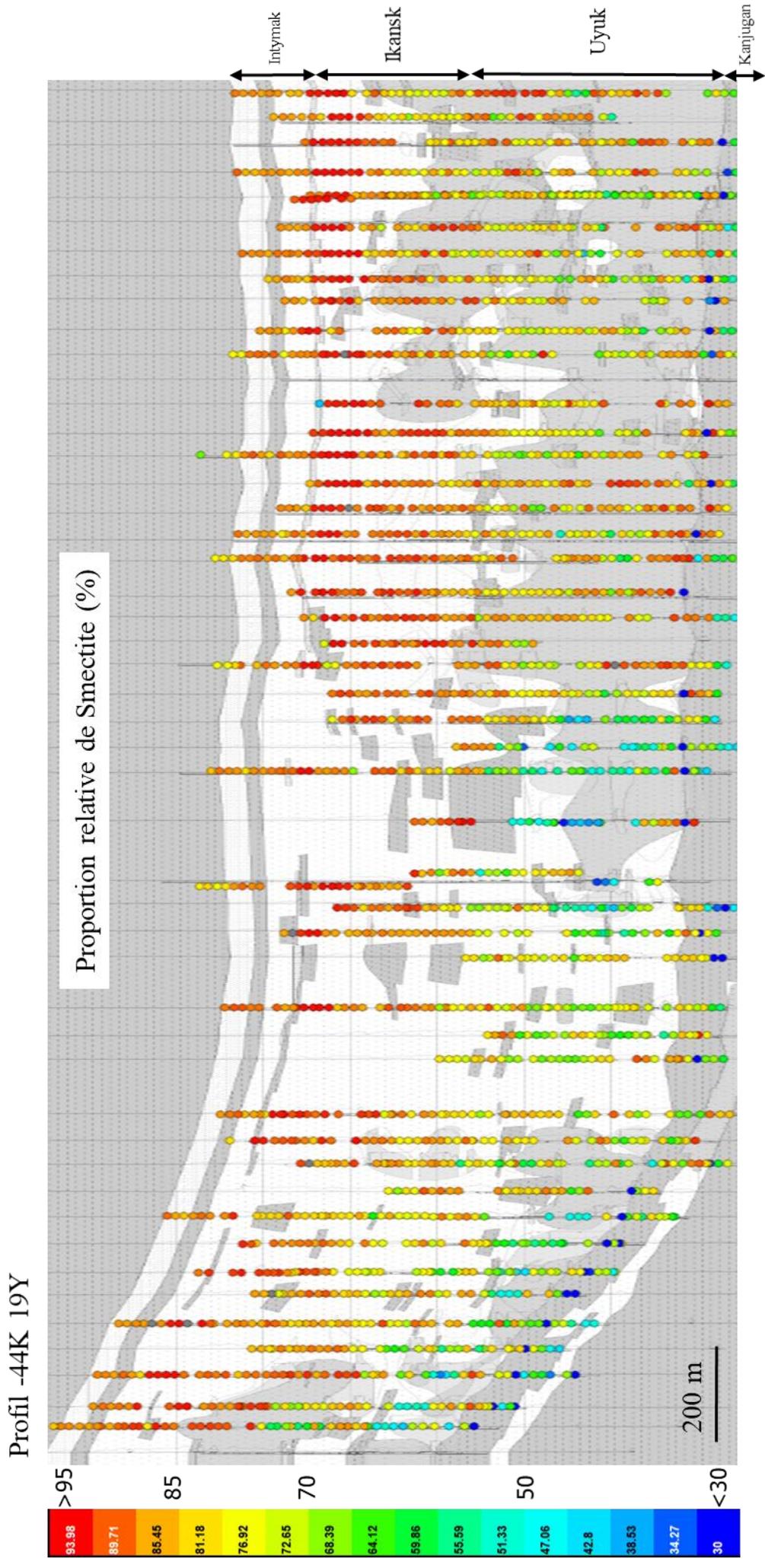
Cette diminution de la proportion relative de smectite n'est pas observée dans les sables réduits de l'Uyuk mais est systématiquement retrouvée au niveau de la minéralisation et dans les compartiments oxydés, même éloignés du roll-front. La proportion relative de smectite dans la fraction argileuse semble être un marqueur du passage de la minéralisation.



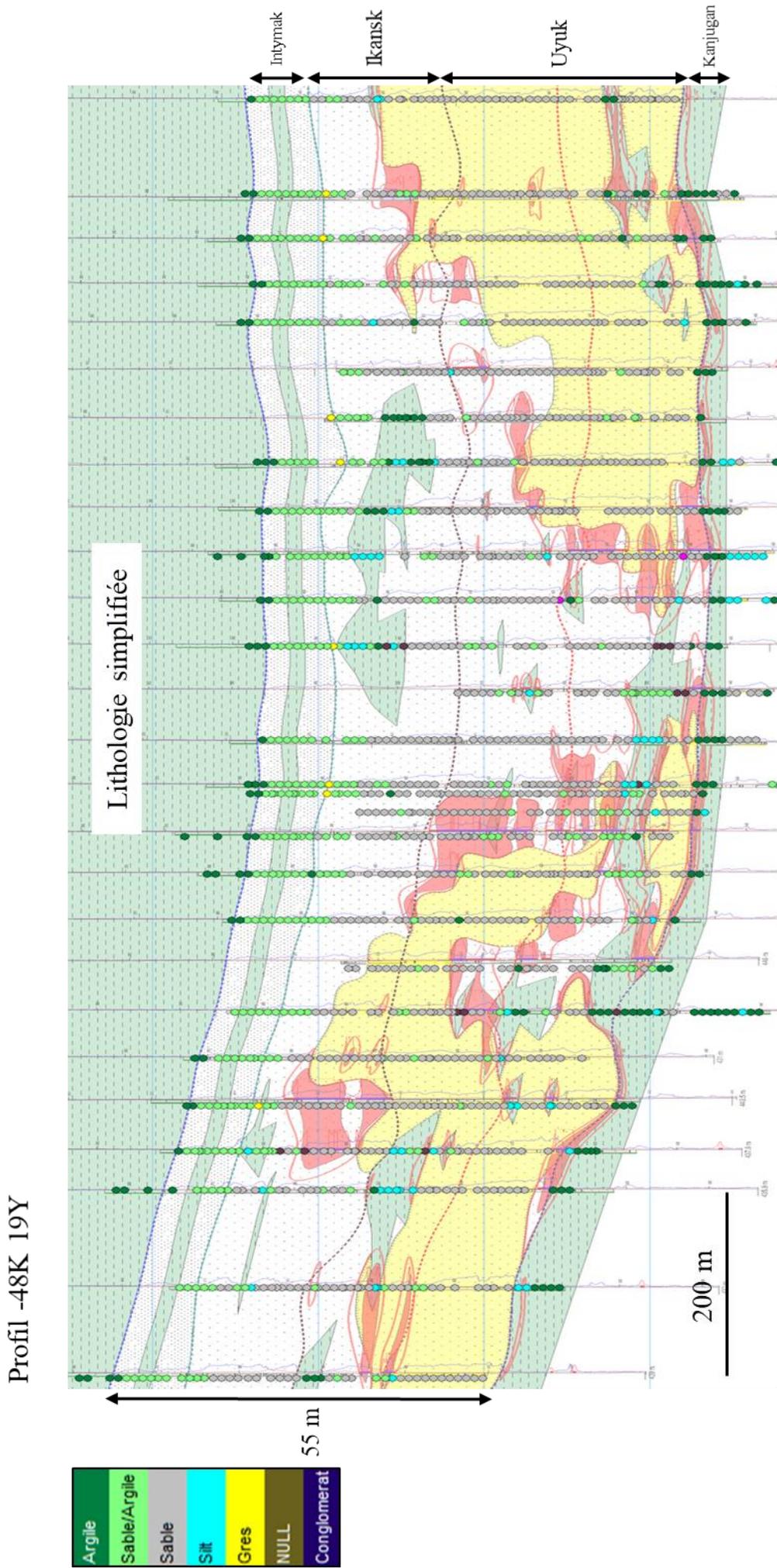
**Figure VI-3a** : Coupe géologique simplifiée du profil -44K (19Y) superposée avec la lithologie simplifiée des échantillons (donnée récupérée depuis la base de données TSG).



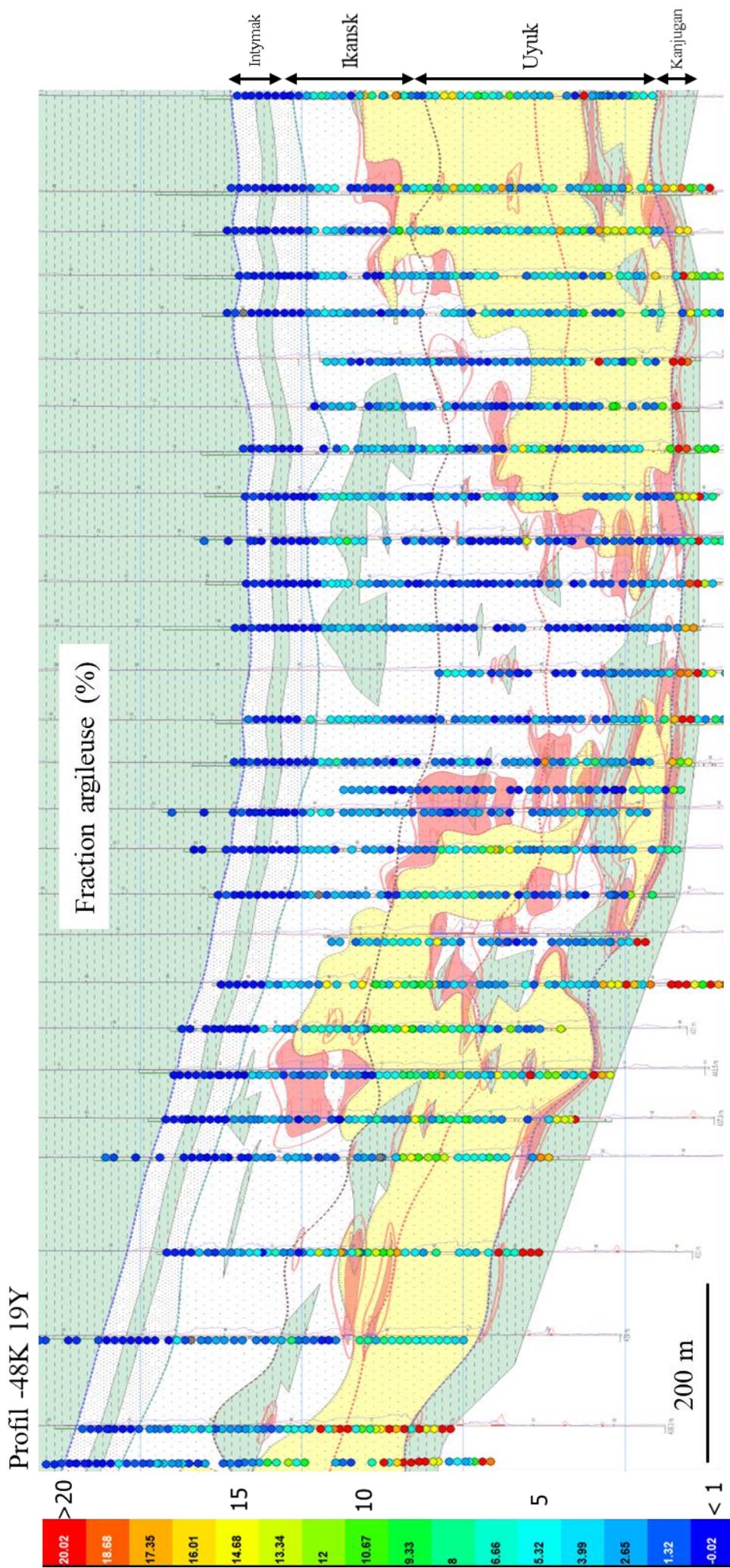
**Figure VI-3b** : Coupe géologique simplifiée du profil -44K (19Y) superposée avec la fraction argileuse (%), calculée à partir de TSG et en utilisant la même granulométrie pour tous les échantillons.



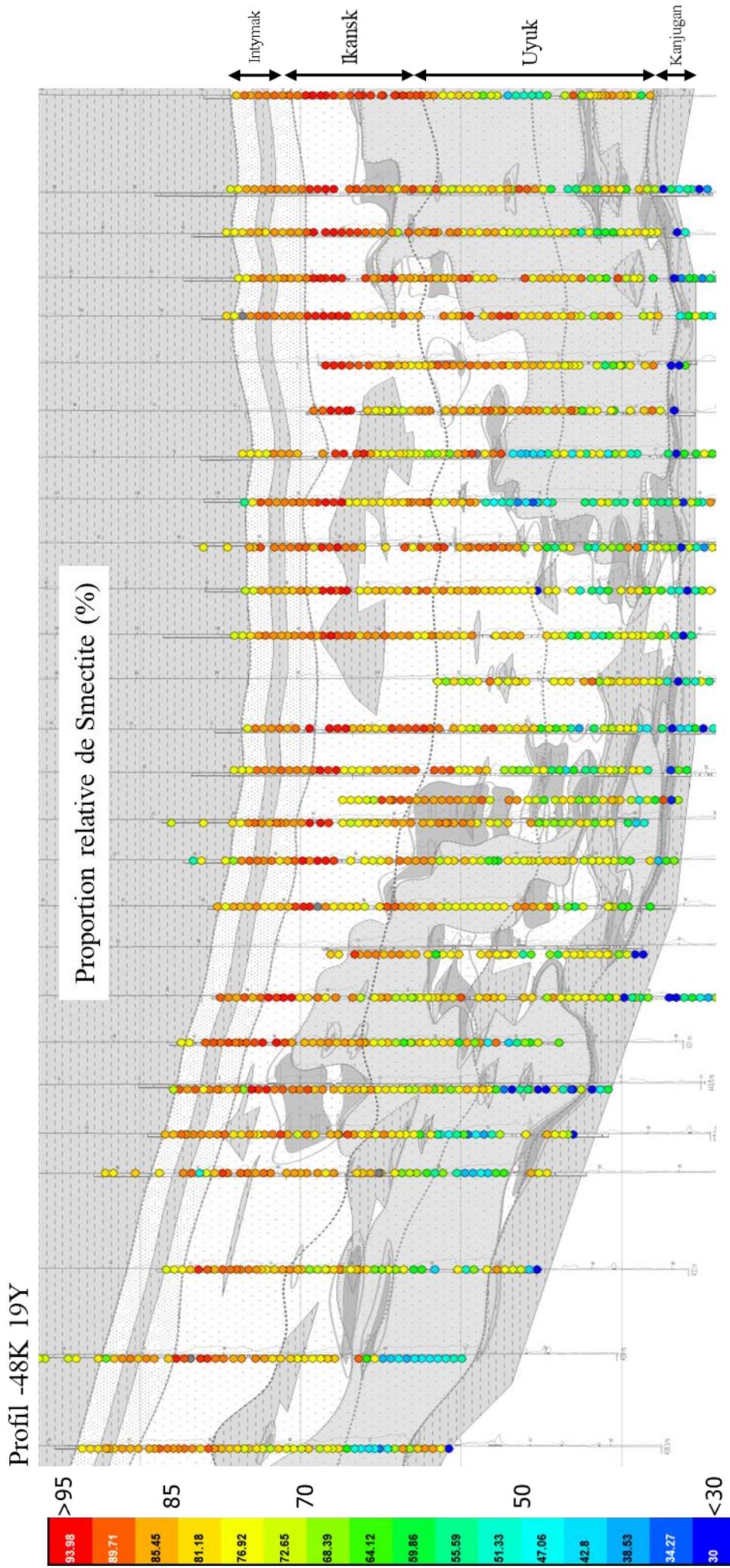
**Figure VI-3c** : Coupe géologique simplifiée du profil -44K (19Y) superposée avec la proportion relative de smectite dans la fraction argileuse (%), calculée à partir de TSG pour tous les échantillons.



**Figure VI-3d** : Coupe géologique simplifiée du profil -48K (19Y) superposée avec la lithologie simplifiée des échantillons (données récupérées depuis la base de données TSG).



**Figure VI-3e** : Coupe géologique simplifiée du profil -48K (19Y) superposée avec la fraction argileuse (%), calculée à partir de TSG et en utilisant la même granulométrie pour tous les échantillons.



**Figure VI-3f** : Coupe géologique simplifiée du profil -48K (19Y) superposée avec la proportion relative de smectite dans la fraction argileuse (%), calculée à partir de TSG pour tous les échantillons.

### 1.2.2. Quantité d'argile dans les sables

La quantité de fraction argileuse des sables est comprise entre <1 et 8% et varie à l'échelle des deux profils -48K et -44K. On peut également observer des échantillons avec des teneurs qui varient en 12 et 15% d'argiles de façon très ponctuelle (**Figures VI-3b et 3e**).

Un marquage stratigraphique est également observable avec la quantité d'argile. Les échantillons de la formation Intymak ont systématiquement une valeur inférieure à 2%. A l'inverse les échantillons argileux de la base de l'Uyuk indiquent une quantité d'argile supérieure à 20%. La méthode de quantification de la fraction argileuse n'est pas calibrée pour donner des résultats exploitables pour les échantillons les plus fins comme les argiles massives, cependant la méthode constitue un marqueur efficace de cette granulométrie le long des deux profils.

Pour la formation Uyuk une nette différence de quantité de fraction argileuse est visible entre le compartiment réduit et les ceux qui sont oxydés. Une variation de quantité similaire est également observée entre les parties oxydées et réduites de l'Ikansk sur le profil -48K.

La quantité moyennes d'argiles dans les sables de l'Uyuk et Ikansk en fonction du compartiment et à l'échelle du gîte 19Y sont résumées dans le **Tableau VI-1**.

Formation Compartiment	Uyuk		Ikansk		
	Oxydé	Réduit	Oxydé	Réduit	
<b>Sables</b>	Proportion relative smectite (%)	72	76	87	88
	Quantité de fraction argileuse (%)	5	2	6	2
	Quantité de kaolinite (%)	2	1	1	<1
	Quantité de smectite (%)	4	2	5	2
<b>Sables argileux</b>	Proportion relative smectite (%)	76	80	86	90
	Quantité de fraction argileuse (%)	9	3	9	3
	Quantité de kaolinite (%)	2	1	1	<1
	Quantité de smectite (%)	7	2	8	3

**Tableau VI-1 :** Récapitulatif des quantités moyennes de kaolinite, smectite, fraction argileuse et proportions relatives de smectite et kaolinite, dans les sables et sables argileux des formations Ikansk et Uyuk à l'échelle du gîte 19Y. Les quantités sont déduites des méthodes utilisant la spectrométrie Vis-NIR.

Les proportions et quantités de minéraux argileux ont été déduites de la base de données spectrale par l'intermédiaire des méthodes développées dans le cadre de ce projet. Les variations de proportion de ces minéraux argileux à l'échelle du roll-front servent de marqueurs stratigraphiques des formations Intymak, Ikansk Uyük et des argiles à la base de l'Uyük.

Une augmentation de la quantité d'argiles et de la proportion de kaolinite dans les zones oxydées et proche de la minéralisation constituent également une signature spécifique au roll-front.

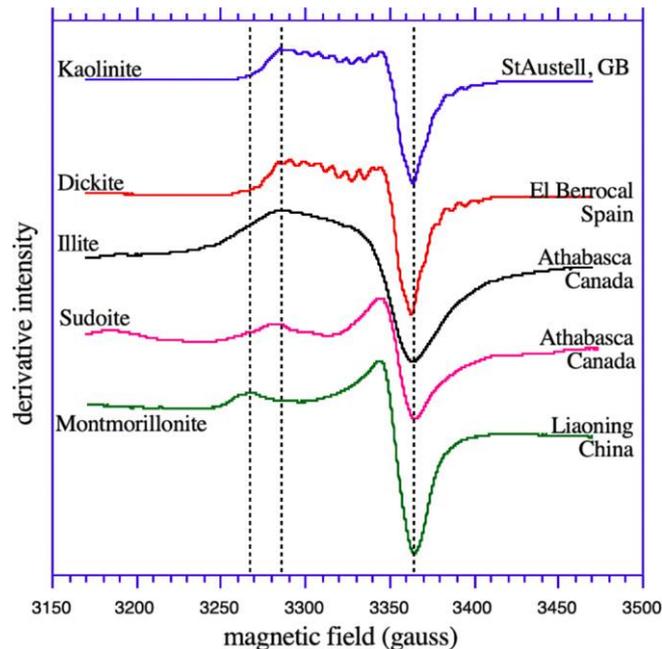
## 2. Signature de l'irradiation naturelle dans les minéraux argileux du gisement de Tortkuduk

### 2.1. Problématique

Tracer la mobilité passée des radioéléments les plus mobiles (notamment l'uranium et ses descendants) présente un intérêt majeur pour la prospection de nouveaux gisements d'uranium. En plus de l'utilisation de modèles hydrologiques, et d'exploiter les données géochimiques des zones de prospection, les géologues d'exploration peuvent aujourd'hui chercher la présence d'indices de passage de fluides enrichis en radioéléments, via par exemple, l'étude des variations de type et cristallographiques de phyllosilicates (Laverret et al. 2006) ou de l'accumulation de défauts d'irradiation dans les quartz et/ou minéraux argileux des zones de prospection (Cerin et al. 2017; Allard et al. 2018).

Les radionucléides présents dans l'environnement, source commune de rayonnements ionisants (alpha, beta, gamma), vont causer au cours des temps géologiques l'accumulation de défauts électroniques due à ce phénomène d'irradiations dans la structure des phyllosilicates. Depuis plus de 30 ans, de nombreux travaux ont été consacrés à l'effet de l'irradiation dans ces minéraux. Ces derniers, de différents types, sont couramment observable à l'aide de la spectroscopie paramagnétique à résonance électronique (RPE) (**Figure VI-4**) au sein de la kaolinite, des illites, plus rarement des sudoites et dans de très rares cas au sein des smectites (Allard et al. 2012). Ces défauts sont particulièrement intéressants en géologie notamment grâce à la stabilité de certains d'entre eux excédant 1,5 Ga dans des contextes où la température n'a pas causé la disparition de ces défauts (supérieur à 200°C).

Le rayonnement qui génère ce type de défauts est essentiellement issu de l'environnement proche des minéraux considérés. En effet, le rayonnement  $\alpha$  qui représente un peu plus de 90% des émissions à la source de ce type de défauts a un pouvoir de pénétration limité à une trentaine de microns au maximum dans la silice (Aitken 1985). En conséquence, les informations recueillies par les minéraux ayant une taille supérieure à la profondeur maximale de pénétration des rayons  $\alpha$  restent circonscrites à leur périphérie, interdisant de ce fait toute approche globale basée sur la minéralogie.



**Figure VI-4** : Signal RPE des différents types de défauts d'irradiations de différents types de minéraux argileux (d'après Allard, 2012)

Les minéraux argileux sont de très bons candidats pour l'enregistrement de l'irradiation passée (Allard et al. 2012). Le gros intérêt de ces minéraux repose sur les spécificités suivantes :

- Ce sont les constituants minéraux ubiquistes dans l'environnement de la plupart des gisements d'uranium (gisements sédimentaires, gisements associés à une discordance, gisements hydrothermaux...) car leur épaisseur est bien inférieure au pouvoir de pénétration du rayonnement  $\alpha$ , permettant ainsi l'enregistrement de l'irradiation passée dans la totalité de la masse du cristal
- Leur site de cristallisation aux parois des pores couplés à leur taille de quelques microns et leur grande surface exposés aux solutions en font de très bons candidats pour l'enregistrement des effets de la radioactivité diffuse des radioéléments dissous dans les solutions qui ont transitées dans l'espace poral.
- L'analyse quantitative des défauts induits par l'irradiation par RPE a permis de démontrer que certaines espèces telles que la kaolinite par exemple pouvait être considérée comme un bon dosimètre de l'irradiation naturelle (Allard and Muller, 1998).

Cette capacité des phyllosilicates à emmagasiner des défauts d'irradiations permet de les utiliser comme de véritables outils géologiques, que ce soit pour de la datation de profils d'altération (Balan et al. 2005) ou de la formation de gisements hydrothermaux, mais aussi comme marqueurs du passage de fluides chargés en radioéléments/présence d'anciens dépôts de minerais d'uranium (Morichon et al. 2008, 2010).

Ces dernières études sont concentrées sur l'étude de minéraux argileux du bassin de l'Athabasca (Canada), un dépôt de type URUD (Uranium Related Unconformity Deposit). Via la comparaison des quantités en défauts (spin/g) contenue dans les phyllosilicates, grâce à la formule décrite dans Wertz et Bolton (1986), et le débit de dose (DD) des échantillons, déterminé à partir des formules de calculs décrites par Adamiec et Aitken (1986) et corrigé en fonction de la teneur en argile des échantillons notamment, les auteurs ont pu discriminer quatre grands groupes d'échantillons.

Des échantillons correspondants au fond régional (peu de défauts et peu de DD), des échantillons caractéristiques d'une accumulation récente en uranium (beaucoup de DD mais peu de défauts), des échantillons caractéristiques d'une concentration en défauts évoluant proportionnellement au DD, caractéristique d'une teneur stable en U depuis la formations des phyllosilicates de ces échantillons, et enfin une famille d'échantillons possédant un faible DD mais une importante concentration en défauts : caractéristique de la présence ancienne de minerais d'U ou du passage de fluide particulièrement enrichis en radioéléments. Ce dernier point est particulièrement intéressant pour l'exploration minière, particulièrement en faisant une étude similaire reliant spatialement la teneur des échantillons à leur position.

Le cas d'un roll-front est particulièrement intéressant à étudier avec ce type de méthodologie, ce contexte étant pouvant correspondre à un modèle de « bref passage de fluide chargé en radioéléments ». Dans ce contexte, certains échantillons de forages localisés spatialement ont été étudiés à l'aide de la RPE, les spectre acquis ayant été normalisé suivant la procédure décrite par Morichon (2008).

## 2.2. La spectrométrie par résonance paramagnétique électronique

Cette technique est basée sur l'application d'un champ magnétique  $H_0$  extérieur à l'échantillon combinée à l'émission d'une onde électromagnétique  $H_1$  perpendiculaire à  $H_0$ , permet d'identifier le signal d'espèces paramagnétiques, c'est à dire d'atomes possédant des électrons dépareillés). Sous l'action de  $H_1$  les électrons dépareillés, ayant atteint un état d'énergie discret grâce à  $H_0$ , vont subir un phénomène de transition électronique suivant le principe d'exclusion de Pauli. Les adsorptions d'énergie permettant ces transitions électroniques vont alors être enregistrées pour chaque fréquence stabilisée, ces adsorptions étant caractéristiques d'une espèce paramagnétique et de son environnement. A noter que les défauts d'irradiations observés dans la structure des phyllosilicates à l'aide de la RPE sont des espèces paramagnétiques (**Figure VI-5**). Pour plus d'informations, différents ouvrages tel que Wertz and Bolton (1986) traitent en détail des principes et de la physique théorique à la base de la RPE.

Le principe physique de la RPE est basé sur l'équation caractéristique du moment magnétique ( $\mu$ ) des électrons dépareillés :

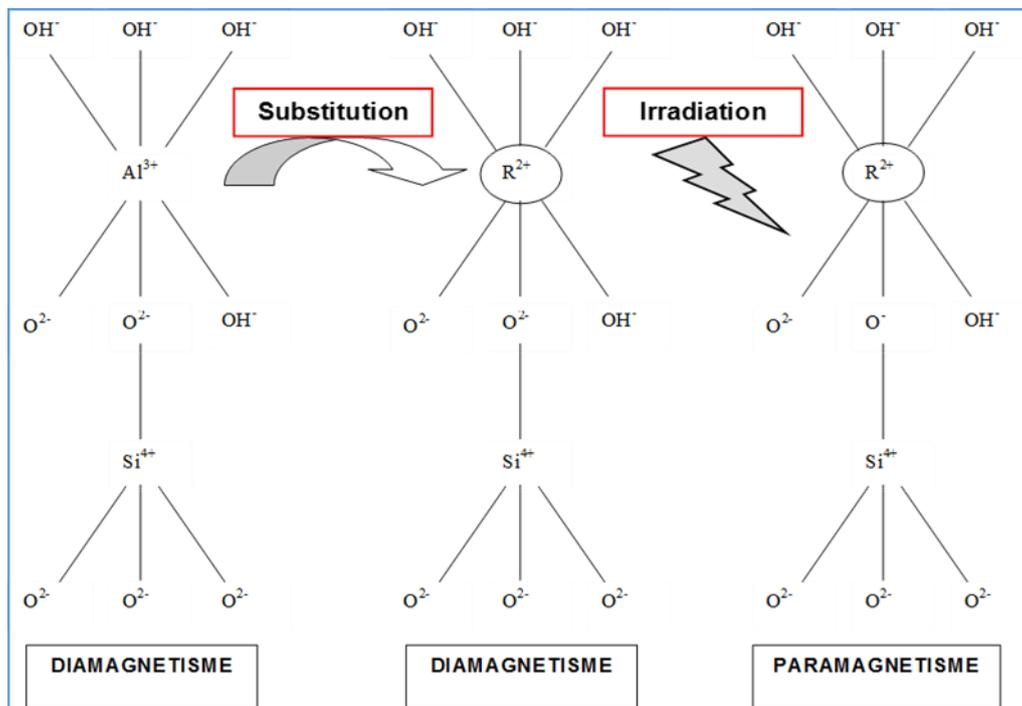
$$(1) \mu = -g\beta S$$

Avec  $g$ , la valeur de la proportion champ magnétique/fréquence caractéristique du type de centre magnétique,  $\beta$  le magnéton de Bors ( $9,27 \cdot 10^{-21}$  erg/G) et  $S$  le moment cinétique de spin.

L'action de  $H_1$  va causer la levée de dégénérescence de l'état électronique des espèces paramagnétiques en différents sous niveaux d'énergie (parallèle et antiparallèle) noté par exemple  $-1/2g\beta H_0$  (état fondamental) et  $+1/2g\beta H_0$  (état excité). Ceci va permettre d'observer pour chaque type d'espèce paramagnétique d'un échantillon à deux bandes d'absorption : la composante parallèle et la composante perpendiculaire.

A noter que la détermination précise de la concentration absolue en défaut est déterminée grâce à la formule de Wertz et Bolton (1986), reliant la quantité de défauts (spin/g) dans un standard connu à celle des échantillons étudiés. Toutefois, cette étude n'étant qu'au stade préliminaire, les spectres ont simplement été normalisés suivant le poids et la hauteur des échantillons, ainsi que suivant le gain utilisé lors de

l'acquisition. La hauteur du signal des défauts d'irradiation est proportionnelle à leur concentration absolue, ceci étant couramment utilisé lors de la datation RPE (Balan et al., 2005).

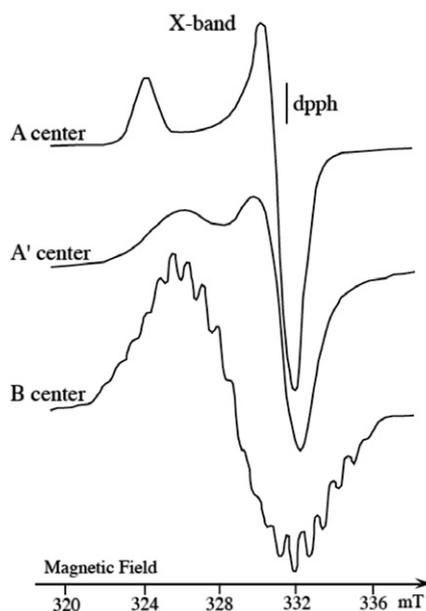


**Figure VI-5** : Principe de la création d'un défaut paramagnétique décelable par spectrométrie RPE. Il s'agit ici du centre A de la kaolinite, défaut stable à l'échelle des temps géologiques. La substitution engendre un déséquilibre de charge, qui va être compensé par le départ d'un électron à proximité du site de substitution, à la suite de l'irradiation du minéral. La configuration paramagnétique devient alors décelable en spectrométrie RPE (Clozel et al. 1994).

### 2.3. Les défauts d'irradiation dans les argiles de Tortkuduk

Les sables de l'Uyuk contiennent essentiellement deux types de phyllosilicates : des smectites et des kaolinites. Ces deux types de minéraux ont la possibilité d'accueillir des défauts d'irradiations au sein de leur structure. Toutefois, à l'heure actuelle seul deux types de smectites au monde, des smectites de Liaoning (Chine) et d'El Berrocal (Espagne) ont été observées possédant des défauts d'irradiation naturels au sein de leurs structures (Allard et al., 2012), bien que cela ait été couramment observé au sein d'échantillons de synthèses irradiés artificiellement.

Ces défauts, bien que se trouvant dans la zone des  $g=2$  du spectre RPE tout comme ceux de la kaolinite, possèdent des positions et une allure de bande légèrement différente (Figure I), avec notamment une composante parallèle du défaut de centre A de la kaolinite située à  $g=2.049$  et à  $2.065$  pour la montmorillonite. A noter que dans les échantillons d'Uyuk les défauts de la smectite n'ont pas été identifiés, comme c'est le cas pour la plupart des échantillons naturels. La kaolinite possède 3 types de défauts d'irradiations (**Figure VI-6**) : un stable jusqu'à  $10^{12}$  années, le défaut de centre A, ainsi que des défauts nettement moins stable : les centre B et les centre A'. Les caractéristiques de ces centres sont décrites dans Clozel et al. (1994).



**Figure VI-6** : Les différents types de défauts d'irradiation de la kaolinite (d'après Allard et al., 2012)

A noter que les spectres d'échantillons d'Uyuk possèdent les 3 types de défauts de la kaolinite, l'amplitude du signal mesurée est située à  $g=2.006$  et a été utilisée comme proxy pour décrire la teneur en défauts, l'amplitude de ce signal étant proportionnel à la teneur en défauts. A noter que cette amplitude est ici majoritairement dominée par l'influence des défauts de centre A.

Plusieurs études ont été réalisées sur 34 échantillons à l'échelle d'un profil de forage : le profil 16 et le profil 600PA du gîte 17Y de Tortkuduk. Les résultats présentés dans cette partie sont la continuité de ces premières études, cette fois-ci à l'échelle du roll-front, à partir de 64 échantillons de la formation Uyuk, répartis sur 14 forages et dans chaque compartiment du roll-front. La sélection des échantillons a été réalisée de façon à représenter au mieux l'épaisseur de l'horizon Uyuk (i.e. entre 3 et 6 échantillons par forage). Un forage éloigné de plus de 2 km en aval du front minéralisé actuellement exploités à Tortkuduk Sud a permis d'établir une valeur de fond régional pour les défauts observés dans les minéraux argileux.

#### **2.4. Méthodologie et signature des minéraux argileux en RPE**

L'analyse des minéraux argileux par spectrométrie RPE nécessite l'extraction de la fraction fine ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Une courte étude préliminaire a été menée sur 10 échantillons afin de vérifier la conservation de l'amplitude du signal des défauts d'irradiation entre les fractions fines de taille de particule  $< 2 \mu\text{m}$  et  $< 5 \mu\text{m}$ . Le temps de préparation nécessaire pour l'extraction de la fraction  $< 5 \mu\text{m}$  est réduit de moitié par rapport à l'extraction d'une fraction  $< 2 \mu\text{m}$  pour la même amplitude du signal des défauts.

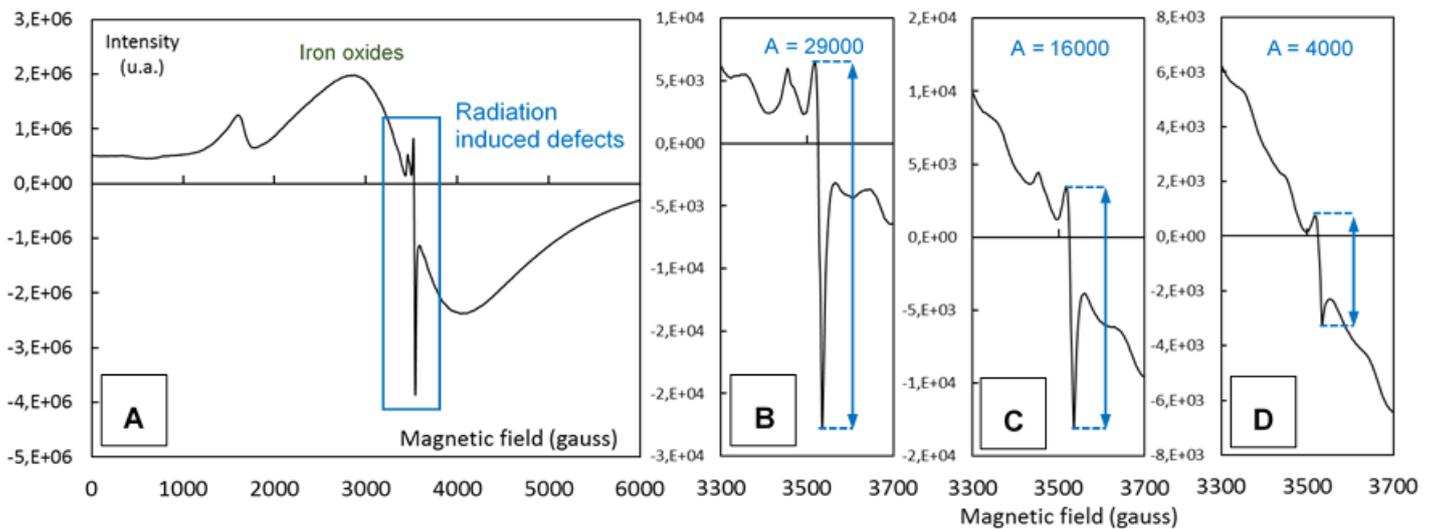
La préparation des tubes destinés au spectromètre requiert un minimum de 50 mg de matière et l'analyse prend une dizaine de minutes, le spectromètre doit être calibré à chaque changement d'échantillon. Les spectres RPE sont ensuite normalisés par rapport à 3 paramètres : le gain du spectromètre, la masse l'échantillon et sa hauteur dans le tube (Morichon et al. 2008).

La normalisation des spectres RPE et l'extraction de l'amplitude du signal des défauts ont été réalisés grâce à un programme que j'ai développé en Visual Basic sous la forme d'une macro pour le tableur Excel.

Le signal en bande X des spectres RPE de trois échantillons de sable représentatifs des différents compartiments du gisement de type roll-front sont représentés par la **Figure VI-7** (formation Ikansk, profil 16, gîte 17Y). Le profil du signal est déformé à cause de la surposition partielle du signal lié à la présence d'oxydes de fer dans l'échantillon.

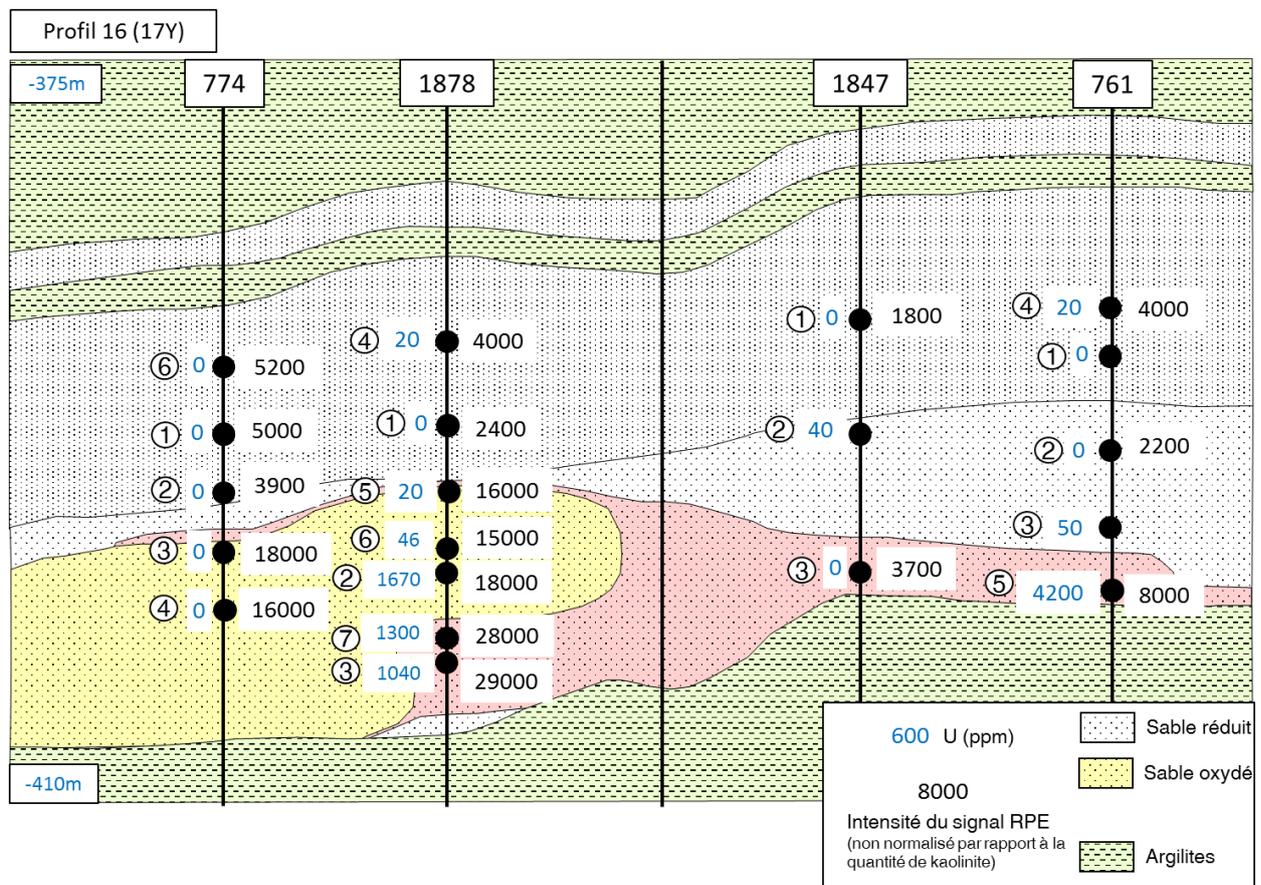
La spectroscopie RPE est très sensible aux oxydes de fer, à la présence de manganèse et de vanadium, capables notamment d'influencer la zone des  $g=2$  du spectre RPE et d'impacter l'amplitude du signal des défauts d'irradiation. Etant caractérisée par une bande particulièrement haute et large, le signal des oxydes de fer est aussi à même de masquer l'information donnée par les défauts d'irradiation des minéraux argileux. Un traitement de déferrification permettrait de mieux étudier l'amplitude du signal de défauts contenus dans les kaolinites de l'Uyuk. Les spectres en l'état, sans procédure complémentaire pour retirer les oxydes, restent tout de même exploitables.

Dans les minéraux argileux, les radiations ionisantes provoquent l'expulsion d'un électron sur l'oxygène apical de la couche tétraédrique, formant ainsi un centre paramagnétique stable (**Figure VI-5**) qui peut être observé par un double pic autour de 3500 gauss (**Figure VI-7A**, encadré bleu). Le profil du spectre RPE des défauts d'irradiation des argiles est identique dans les échantillons des profil 16 et 600PA. Il semble dominé par le signal de défauts de centre A. Comme dit précédemment, la smectite bien qu'elle soit abondante, ne délivre pas de signal de ces défauts d'irradiations (nommés centre N1). Dans ce contexte géologique seule la kaolinite semble posséder des défauts d'irradiation qui peuvent être liés au passage du front minéralisé du roll-front, mais aussi au fond de radioémission caractéristique de cette région géologique.



**Figure VI-7** : Spectres RPE de 4 échantillons du profil 16 (gîte 17Y) montrant (A) l'influence des oxydes de fer sur le spectre et (B) les défauts d'irradiation de la kaolinite pour un échantillon du front minéralisé, (C) du compartiment oxydé et (D) du compartiment réduit. Les amplitudes des signaux sont exprimées en unité arbitraires et ne sont pas corrigées des proportions de kaolinite dans la fraction minéralogique étudiée.

Toutefois, il existe une forte variation de l'intensité du signal délivré par le centre A de la kaolinite selon sa localisation par rapport au front minéralisé. Les concentrations les plus élevées semblent corrélées avec des fronts minéralisés et des zones oxydées à l'arrière de ceux-ci alors que les concentrations les plus faibles sont localisée dans les compartiments réduits pas encore atteints par les eaux météoriques. L'amplitude du signal des défauts et la teneur en uranium des échantillons du profil 16 sont représentés sur la **Figure VI-8**.



**Figure VI-8 :** Coupe géologique simplifiée représentant la section de l’Ikansk étudiée (profil 16, gîte 17Y). L’intensité (i.e. amplitude) du signal des défauts d’irradiation de la kaolinite ainsi que la teneur actuelle en uranium (XRF) sont représentées pour chaque échantillon.

D’une première analyse de ces résultats on peut mettre en avant les points suivants :

- 1- L’intensité mesurée du signal RPE correspondant au défaut centre A de la kaolinite varie entre 2000 et 30000 unités arbitraires environ, indépendamment de la concentration actuelle en uranium des échantillons.
- 2- Les valeurs les plus faibles (2000 à 5000 u.a.) caractérisent les échantillons prélevés dans le compartiment réduit.
- 3- Les valeurs les plus élevées (15000 à 30000 u.a.) caractérisent aussi bien les fronts minéralisés que le compartiment oxydé en amont

4- Les valeurs mesurées en tête du front minéralisé sont intermédiaires (4000 à 8000 u.a. environ). Ceci s'explique aisément par la présence récente du roll front, riche en radioéléments, au sein des échantillon. Leur débit de dose, bien qu'actuellement important, n'a pas encore était à même de créer une quantité de défauts égale à des échantillons ayant subie le passage total du roll front.

De tels résultats sont très intéressants car ils démontrent la pertinence des défauts d'irradiation de la kaolinite pour tracer la migration de l'uranium au cours du temps dans l'environnement des fronts minéralisés.

L'absence de corrélation entre la teneur actuelle en uranium des échantillons à l'échelle du profil et la forte variation de l'intensité du signal du défaut A de la kaolinite, en fonction des compartiments considérés, suggère que dans le passé l'uranium et ses descendants ont migré et/ou se sont accumulés de manière temporaire dans le compartiment actuellement oxydé qui se situe à l'arrière de la zone d'accumulation actuelle.

Les faibles intensités du signal du défaut A mesurées systématiquement dans le compartiment réduit sont indicatives de l'absence de mobilité de l'U dans ce compartiment et de la possibilité de déterminer un fond régional.

## **2.5. Estimation de la quantité de kaolinite dans les sables de Tortkuduk.**

Les défauts d'irradiation de la kaolinite étant stables dans les conditions sédimentaires du site de Tortkuduk, ce minéral peut enregistrer les effets du rayonnement ionisant reçu depuis sa formation. La kaolinite étant un minéral précoce d'origine sédimentaire et/ou éogénétique (Robin et al. 2015) elle constitue donc un excellent dosimètre pour mesurer l'accumulation du rayonnement reçue par le sable depuis son dépôt, en tout lieu du prospect minier.

L'amplitude du signal recueillie par la spectrométrie RPE est proportionnelle au nombre de défauts d'irradiation et à la quantité de kaolinite présente dans l'échantillon. La détermination de la concentration réelle en défaut d'irradiation de la kaolinite nécessite de connaître précisément la quantité de kaolinite dans l'échantillon analysé. Cependant dans ce contexte de roll-front, il est possible de s'affranchir de cette quantité de kaolinite.

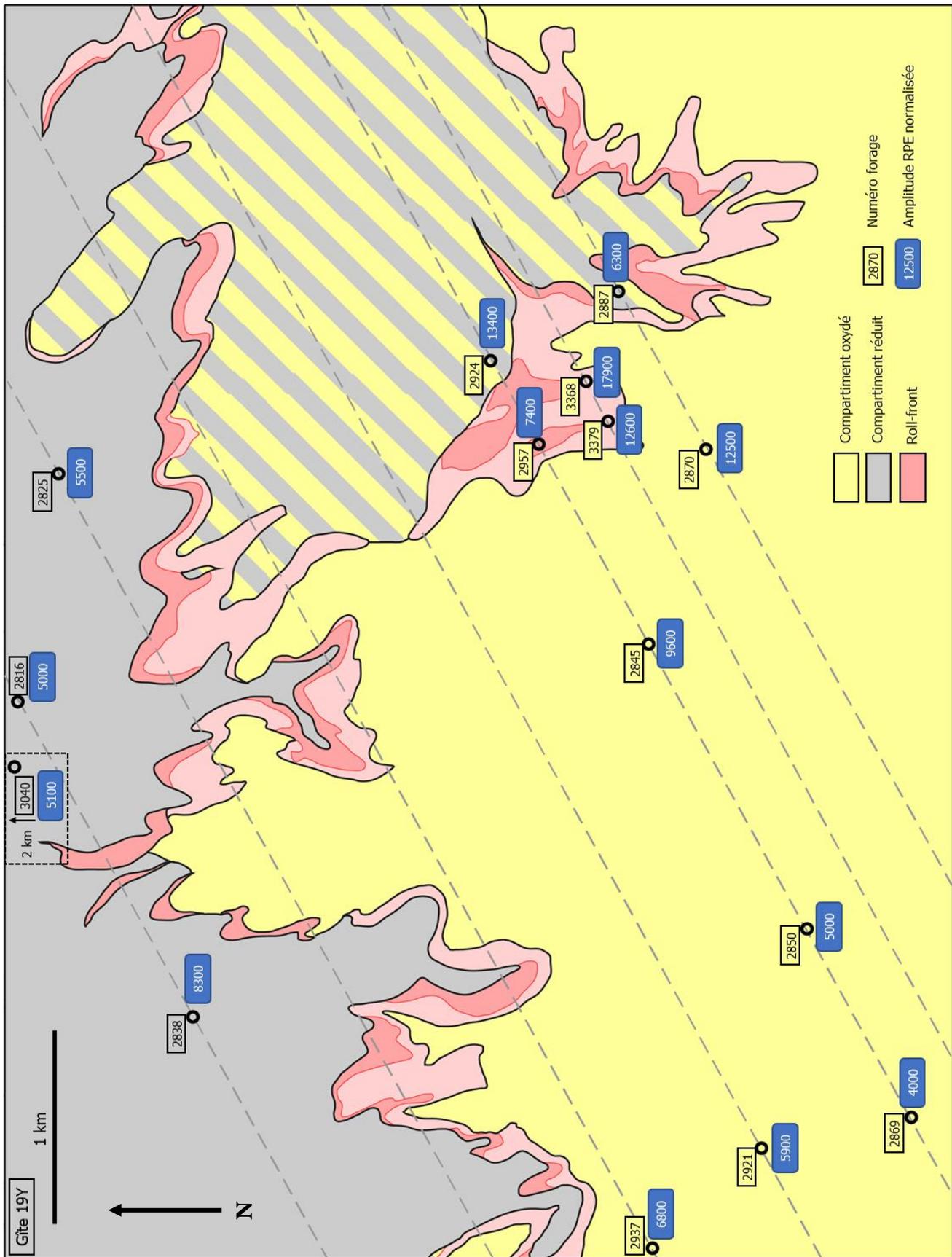
La combinaison des méthodes de minéralogie quantitative par traitement du spectre Vis-NIR (pourcentage total d'argile et proportions relatives de kaolinite et de smectite dans la fraction argileuse) montre que les sables de Tortkuduk analysés par RPE contiennent tous moins de 2% de kaolinite, sans variation significative de cette quantité à l'échelle du roll-front. En l'absence de la concentration arbitraire en défauts (spin/g) et en vue de comparer les échantillons, et de réduire ainsi l'impact des variations de la concentration en kaolinite sur la teneur en défauts contenue dans un échantillon, les amplitudes précédemment décrites ont été normalisée vis à vis de la teneur en kaolinite des échantillons.

Les valeurs d'amplitudes ainsi décrites, correspondant à la quantité de défauts continue dans 1% de kaolinite. Elles dépendront ainsi : du débit de dose subie par la kaolinite ainsi que du temps passé au contact des radioéléments. Or, en faisant l'hypothèse que la minéralisation uranifère de Tortkuduk se déplace dans l'aquifère de façon continue et à un rythme constant dans le temps, la kaolinite des sables serait donc soumise aux radiations pendant une période équivalente quel que soit sa position dans le bassin. Le débit de dose devient ainsi le paramètre principal pour expliquer la teneur en défaut des kaolinites.

## **2.6. Application au gîte 19Y**

La méthode développée dans le chapitre 4 a permis d'obtenir la proportion relative de kaolinite dans la fraction argileuse des échantillons du gîte 19Y sélectionnés pour l'étude des défauts d'irradiation. L'amplitude du signal des défauts sur les spectres RPE a été normalisée par rapport à la proportion de kaolinite dans chaque échantillon. Les moyennes des amplitudes sont représentées sur la **Figure VI-9** pour chaque forage.

L'observation à l'échelle du roll-front montre que les valeurs d'amplitude normalisées les plus grandes sont dans les échantillons situés au niveau du roll-front et juste à l'arrière, dans le compartiment oxydé.



**Figure VI-9** : Représentation schématique de la zone étudiée du gîte 19Y, montrant la position des forages utilisés pour l'étude des défauts d'irradiation dans la kaolinite. Au niveau de la zone hachurée, les sables de l'Uyuk sont oxydés et ceux de l'Ikansk réduits.

Le forage le plus éloigné du roll-front actuel (3040) dans le compartiment réduit permet d'établir un fond régional de l'amplitude du signal des défauts d'irradiations dans la kaolinite. Cette valeur moyenne d'amplitude du signal est commune aux autres forages du compartiment réduit à l'exception du forage 2838, qui montre une amplitude plus forte. L'un des trois échantillons étudiés pour ce forage, situé dans la partie basse de l'Uyuk, donne une amplitude de signal de 10000 unités arbitraires. De rares minéralisations, discontinues et de dimensions très inférieures à celui en cours d'exploration, peuvent être observées à l'échelle du gîte 19Y en amont du roll-front principal actuel. La partie basse de l'Uyuk de ce forage a pu être impactée par l'une de ces formations minéralisées ponctuelles.

Les forages situés en arrière du roll-front actuel (2937 et 2845) montrent des valeurs d'amplitudes de signal intermédiaires entre celles du fond régional et celles mesurées au sein du front minéralisé. Ceci représente la mémorisation du passage du roll-front dans les sables de l'Uyuk par la kaolinite à ces emplacements. La variabilité des valeurs dans les divers secteurs de la zone oxydée souligne des hétérogénéités dosimétriques qui démontrent que la migration de l'uranium et ses descendants ou leur dépôt n'a pas opéré de manière uniforme dans la partie de l'aquifère qui est maintenant oxydée.

Les argiles de certaines parties du compartiment oxydé ne semblent pas avoir été soumises à une irradiation supérieure à celle délivrée par le fond régional du compartiment réduit. Par exemple, les deux forages situés au Sud-Ouest du compartiment oxydé du gîte 19Y (2869 et 2850) montrent des valeurs d'amplitude moyennes semblables à celles observées dans le compartiment réduit. L'amplitude des défauts d'irradiation de tous les échantillons, répartis verticalement dans l'Uyuk (5 échantillons pour 30 m de colonne sédimentaire), ne montrent pas de variation significative. La kaolinite des sables de ces deux forages ne montre pas d'impact du passage de la minéralisation à cet endroit du bassin.

## **2.7. Conclusion**

Dans les sables de Tortkuduk, seule la kaolinite délivre un signal RPE lié à l'irradiation des argiles par l'uranium et ses descendants.

La combinaison des méthodes de minéralogie quantitative des argiles par spectrométrie Vis-NIR a été utilisée pour normaliser l'intensité du signal RPE des défauts d'irradiation dans les kaolinites de deux gîtes du gisement de Tortkuduk sur la base de la teneur en kaolinite des sables étudiés.

Même si les résultats acquis sont encore préliminaires (les concentrations en défauts n'ont pas encore été calculées), ils démontrent que l'amplitude de la signature RPE des défauts d'irradiation est tout à fait caractéristique des compartiments considérés.

Celle-ci est très forte au niveau des corps minéralisés actuels. Elle est beaucoup plus faible et relativement constante dans le compartiment réduit (valeur de fond régional).

Enfin elle est beaucoup plus variable avec des valeurs comprises entre celles des fronts minéralisés et celle du front régional selon les forages étudiés dans le compartiment oxydé. De tels hétérogénéités en termes de dosimétrie de la kaolinite constitue probablement une mémoire de la localisation des fronts minéralisés dans le passé.

Cette étude montre des résultats encourageants pour l'étude de la migration passée de la minéralisation uranifère à l'échelle du gisement en utilisant le couplage des spectrométrie RPE et Vis-NIR.

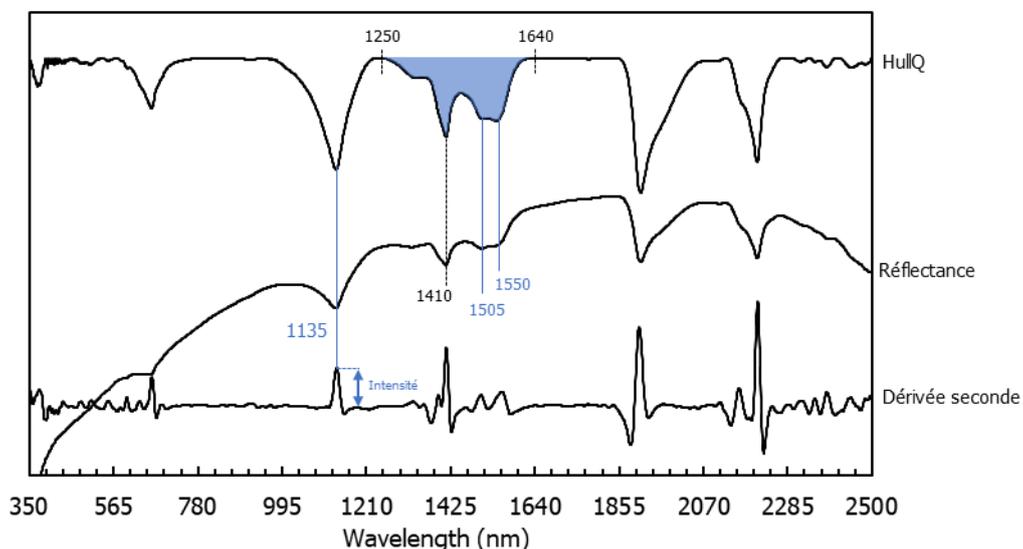
### 3. Approche quantitative de la smectite dans les sables minéralisés

La coffinite est le minéral uranifère majoritaire dans les sables du gisement de Tortkuduk (Mathieu et al., 2015). Le chapitre précédent démontre sur quelques échantillons minéralisés la capacité de la spectrométrie portable à identifier et quantifier la coffinite à partir de spectre Vis-NIR.

La quantification de la smectite dans les sables minéralisés exploités par ISR est un des enjeux principaux de ce travail de thèse, afin de fournir à l'exploitant KATCO les données quantitatives nécessaires à l'amélioration de leurs modèles de prédiction du comportement des différents blocs pour optimiser la production et le rendement.

#### 3.1. Impact de la coffinite sur la quantification des argiles

Si la présence de coffinite dans les sables minéralisés est préférable pour l'exploitant, elle va impacter la méthode d'estimation de la quantité d'argiles par l'ajout d'une forte contribution spectrale dans l'intervalle 1250-1640 nm, utilisée comme paramètre quantitatif (**Figure VI-10**).



**Figure VI-10 :** Spectre Vis-NIR en réflectance simple, avec sa ligne de base retirée (HullQ) et en dérivée seconde, d'un échantillon de sable minéralisé montrant les contributions de la coffinite à la surface des minéraux argileux.

Afin d'identifier la présence de coffinite dans les sables minéralisés à partir des spectres Vis-NIR, il est possible d'utiliser l'intensité du pic à 1135 nm en dérivée seconde comme

paramètre spectral (Baron et al., 2014). La représentation en dérivée seconde est obtenue directement sur TSG et la hauteur de ce pic peut être récupérée pour chaque spectre de la base de données qu'il soit minéralisé ou non.

L'étude attentive sur TSG des spectres a permis de définir un seuil d'intensité du pic en dérivée seconde à partir duquel on peut convenablement estimer que l'échantillon contient de la coffinite. Pour la base de données spectral de KATCO, ce seuil est défini à 0.009 unités arbitraires, au-delà de cette valeur, l'échantillon contient de la coffinite.

Une étude statistique montre que plus de 90% des échantillons de l'Uyuk contenant plus de 150 ppm d'U (fluorescence RX) ont une intensité du pic à 1135 en dérivée seconde qui dépasse la valeur seuil, et contiennent donc de la coffinite.

### **3.2. Contribution de la coffinite à l'intervalle 1250-1640 nm**

Les signatures spectrales liées à la coffinite à 1505 nm et 1550 nm vont avoir un impact significatif sur la surface de l'intervalle entre 1250 nm et 1640 nm utilisée pour la méthode de quantification des argiles (**Figure VI-10**).

Sans modification du fonctionnement de la méthode, la quantité de smectite des échantillons minéralisés des sables de l'Uyuk et Ikansk ne peut pas être estimée avec fiabilité. La contribution de la coffinite va augmenter la surface et donc surestimer la quantité finale de smectite dans les échantillons minéralisés.

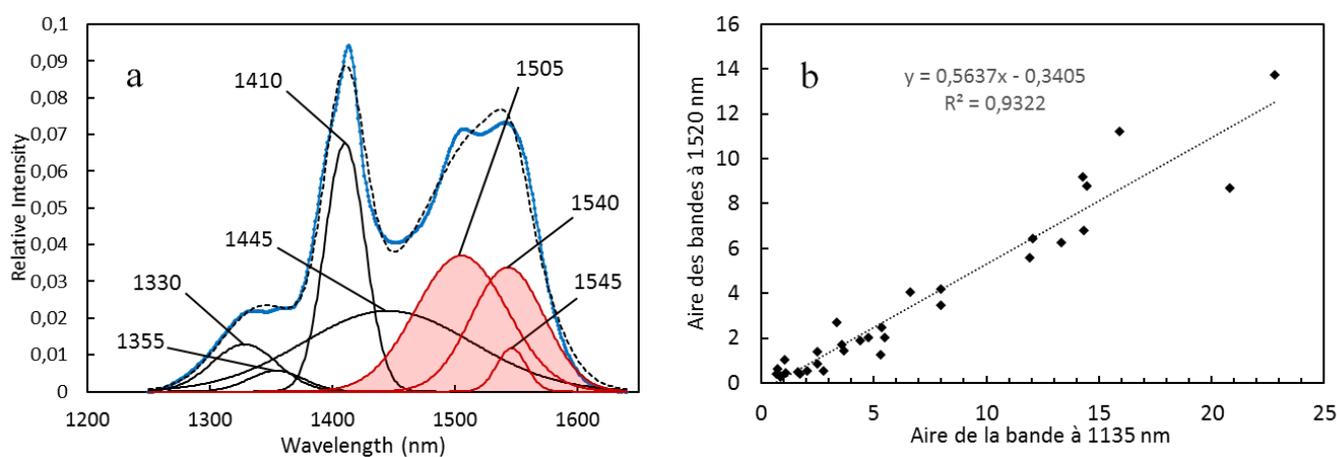
Une méthode de correction de cette contribution spectrale liée à la coffinite a été apportée à la méthode de quantification de la fraction fine. La calibration de cette correction a été réalisée à partir de l'étude de 32 spectres minéralisés du profil 16 (17Y) montrant une large gamme d'intensités des bandes de la coffinite et similaires à ce que l'on peut observer à l'échelle du gîte 19Y.

La méthode de correction se base sur l'étude de la bande principale de la coffinite à 1135 nm et la corrélation avec les contributions à 1505 nm et 1550 nm. La méthode repose sur le fait que les intensités de ces trois bandes, calculées depuis TSG, évoluent de manière proportionnelle dans tous les échantillons minéralisés étudiés. Cette variation proportionnelle de l'intensité des trois bandes est aussi observée pour les échantillons de sables reconstitués réalisés dans le cadre de l'article sur la coffinite (chapitre 5). Il est donc envisageable de corriger la contribution des deux bandes à 1505 et 1550 nm en fonction de celle à 1135 nm, indépendante de l'intervalle concerné.

### 3.2.1. Simulation du profil sur TSS

Les profils de spectres Vis-NIR de 32 échantillons minéralisés présentant les bandes de la coffinite ont été simulés à l'aide de gaussiennes dans l'intervalle compris entre 1250 et 1640 nm (**Figure VI-11**).

Quatre courbes centrées à 1330, 1355, 1410 et 1445 nm permettent d'expliquer la signature spectrale des minéraux argileux. Tandis que trois autres courbes permettent de reproduire la réponse spectrale de la coffinite (1505, 1540 et 1545 nm).



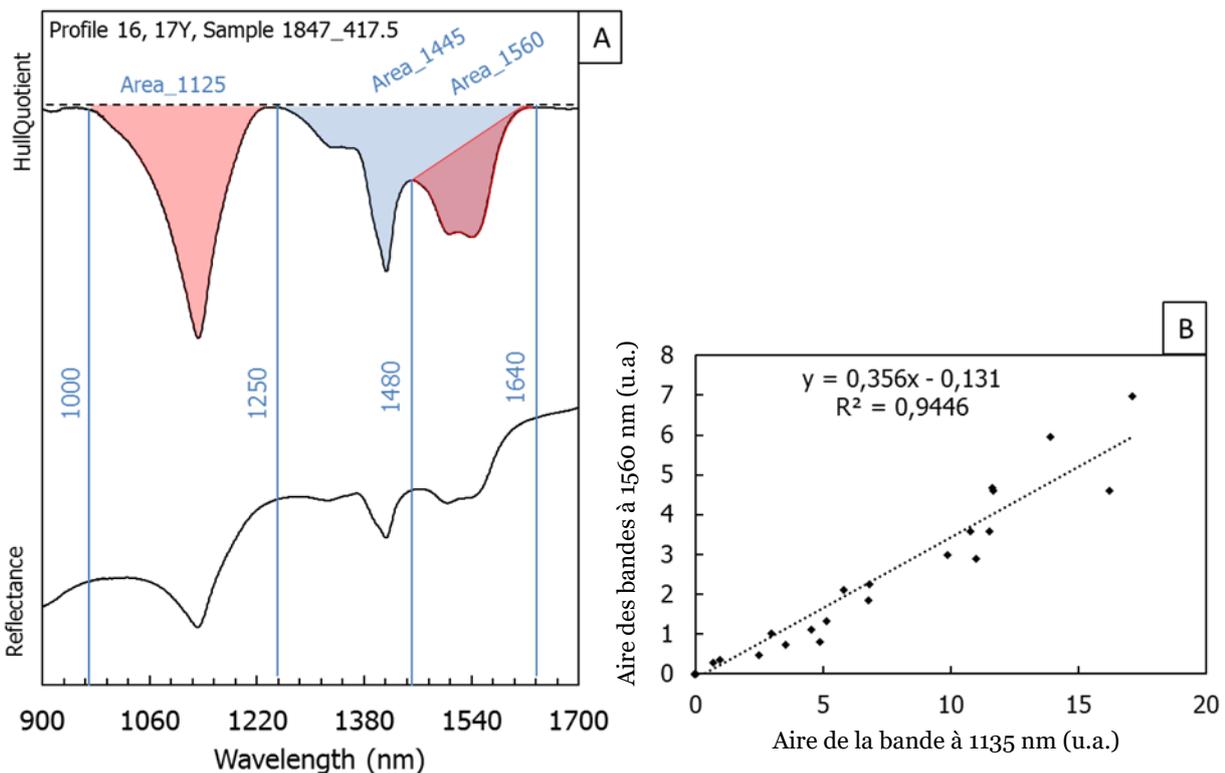
**Figure VI-11 :** a) Simulation de la réponse spectrale pour un échantillon naturel minéralisé dans l'intervalle compris entre 1240 nm et 1640 nm. La contribution de la coffinite est représentée par des surfaces rouges. b) Corrélation linéaire qui existe entre l'aire de la bande à 1135 nm et la somme des aires des 3 bandes autour de 1520 nm caractéristiques de la coffinite.

La simulation peut sembler grossière mais elle présente l'avantage d'utiliser peu de gaussiennes tout en fixant leur position. Le profil spectral de chacun des 32 échantillons minéralisés ont été simulés à l'aide des 7 gaussiennes. Les surfaces des trois bandes qui simulent la contribution de la coffinite sont additionnées pour former un paramètre spectral. La surface de la bande à 1135 nm, indépendante de l'intervalle des minéraux argileux, est également calculée par TSS. Une corrélation linéaire est observée entre la surface de la bande à 1135 nm et la somme des surfaces des trois bandes autour de 1520 nm (**Figure VI-11**).

Il est ainsi possible d'estimer la contribution de la coffinite dans l'intervalle compris entre 1250 et 1640 nm à partir de l'aire de la bande de la coffinite à 1135 nm.

### 3.2.2. Adaptation sur TSG

La méthode de correction proposée sur TSS a été adaptée pour une utilisation sur TSG à la manière de la méthode d'estimation des proportions relatives de kaolinite et smectite (chapitre 4) et à partir de 20 échantillons minéralisés. La **Figure VI-12** présente les différents paramètres utilisés sur TSG pour obtenir la surface de la bande à 1135 nm, celle de l'intervalle de quantification de la fraction argileuse (1240-1650 nm) et celle de la contribution de la coffinite dans cet intervalle (1480-1640 nm). Cette simplification du traitement du spectre sur TSG réduit la précision de la méthode.



**Figure VI-12 :** A) Détails des paramètres spectraux utilisés sur TSG pour déterminer les contributions de la coffinite sur l'intervalle compris entre 900 et 1700 nm. B) Corrélation linéaire entre la surface des absorptions de la coffinite à 1125 nm et celles à 1560 nm.

Une corrélation linéaire est observée entre (i) la surface de la bande indépendante de la coffinite à 1135 nm et (ii) celle liée à la contribution de la coffinite dans l'intervalle caractéristique des minéraux argileux.

La méthode adaptée pour TSG donne une dispersion des points similaire à celle obtenue à partir de TSS. Cet abaque permet d'estimer la contribution de la coffinite sur l'intervalle compris entre 1250 et 1640 nm à partir de l'aire de la bande à 1135 nm.

### **3.3. Modification de la procédure de quantification de la fraction argileuse**

La procédure proposée à la fin du chapitre 4 (section 4.6) pour obtenir, à partir d'un spectre Vis-NIR, les quantités de fraction argileuse, de smectite et de kaolinite doit être modifiée pour ajouter la correction détaillée dans la partie précédente en cas de présence de coffinite.

Ainsi pour chaque échantillon sableux, provenant de la formation Ikansk ou Uyak et du gîte 17Y ou 19Y, le traitement de son spectre Vis-NIR sur TSG va permettre de calculer en plus :

- L'intensité du pic à 1135 nm en dérivée seconde, qui permet de déterminer la présence de coffinite.
- La surface de la bande à 1135 nm, appelée « Coffinite\_Surface » (c.f. Figure VI-12).

Dans la procédure, après l'éventuelle correction de la « somme des surfaces » (paramètre correspondant aux minéraux argileux) dans le cas d'une proportion de kaolinite trop forte dans l'échantillon, l'intensité du pic à 1135 nm est comparée à la valeur **seuil de 0.009 unités arbitraires**.

Si la valeur d'intensité est supérieure au seuil, alors la coffinite est présente dans l'échantillon et la somme des surfaces doit être corrigée de la valeur suivante :

$$\text{Correction\_Coffinite} = 0.356 * (\text{Coffinite\_Surface}) - 0.131 \quad (12)$$

La valeur de la correction coffinite est soustraite à la somme des surfaces (i.e. Clay\_Surface). Cette dernière est alors utilisée dans les équations correspondantes à sa granulométrie pour obtenir la quantité de fraction argileuse selon la suite de la procédure.

### 3.4. Teneur en smectite des sables minéralisés du gîte 19Y

La quantité de smectite a été estimée à partir des méthodes développées dans ces travaux de thèse pour les échantillons de sables et sables argileux des formations Uyuk et Ikansk (**Tableau VI-2**). L'ensemble des méthodes et notamment la correction liée à la présence de coffinite a été appliqué avec succès aux spectres Vis-NIR des 1115 échantillons minéralisés de la base de données spectral du gîte 19Y.

	Quantité de smectite (%)			
	Uyuk		Ikansk	
	Moyenne	Variation	moyenne	Variation
Sables	1,5%	< 1% - 2,5%	2%	< 1% - 3%
Sables argileux	2%	< 1% - 3%	2,5%	< 1% - 4%

**Tableau VI-2** : Résultats de la quantification de la smectite par spectrométrie Vis-NIR dans les sables minéralisés de l'Uyuk et Ikansk sur le gîte 19Y.

La teneur en smectite est généralement faible, elle représente environ 2% de la masse des sables minéralisés de l'Uyuk et de l'Ikansk. La teneur en smectite peut représenter ponctuellement jusqu'à 10% des sables, ces zones riches en smectite peuvent être identifiées sur les profils de forages via TSG.

Les sables argileux contiennent plus de fraction fine et donc plus de smectite mais représentent seulement 10 et 15% des échantillons minéralisés des formations Uyuk et Ikansk respectivement.

Ces résultats devraient permettre à KATCO de mieux prendre en compte la smectite dans les modèles de prédiction du fonctionnement des blocs de cellules pendant l'exploitation ISR et l'atténuation naturelle. Les données déjà acquises et les futures acquisitions bénéficient d'une méthode tout-en-un pour permettre l'estimation des quantités des minéraux argileux à partir de leur seul spectre Vis-NIR.

Il est important de rappeler que la contribution de la coffinite à la teneur totale en uranium des sables minéralisés peut également être déterminée à partir des spectres Vis-NIR et à l'aide de la méthode détaillée dans le chapitre 5.

## **4. Applications des méthodes à d'autres contextes**

Cette partie résume des exemples d'application de la méthode de minéralogie quantitative des minéraux argileux par spectrométrie Vis-NIR mise au point dans ce travail de thèse pour d'autres problématiques scientifiques.

### **4.1. Sédiments du Nil :**

La méthode d'estimation des proportions relatives de smectite et de kaolinite par spectrométrie Vis-NIR, couplée à l'utilisation de TSS, a été appliquée sur une carotte de forage de sédiments du Nil. L'assemblage de minéraux argileux est identique à l'étude des sables de Tortkuduk, avec uniquement la présence de smectite (majoritaire) et de kaolinite. Les variations de la proportion relative de smectite observées le long de la carotte sont en accord avec la littérature sur les données sédimentaires du Nil.

Les résultats de cette étude font l'objet d'un article : Murat et al., 2017 (Bulletin de la Société Géologique de France).

### **4.2. Latérites de Côte d'Ivoire :**

L'utilisation de la spectrométrie Vis-NIR à des fins quantitatives a été étudiée dans une problématique minière de latérites recouvrant un scarn. L'objectif était d'estimer les capacités de la représentation des spectres en dérivée seconde pour augmenter la limite de détection de minéraux argileux, indicateurs de changements de zones du scarn. Des mélanges artificiels des minéraux argileux ont permis d'établir des abaques entre des rapports d'intensité de pic en dérivée seconde et quantités de minéraux argileux. Les estimations faites sur des échantillons naturels à partir de ces abaques sont en accord avec les données chimiques.

Les résultats de cette étude font l'objet d'un article : Mathian et al., 2017 (Journal of Geochemical Exploration).

### **4.3. Andésites de Martinique :**

Le TerraSpec a été utilisé pour analyser une série d'échantillons de Martinique afin d'en estimer sa capacité à quantifier la smectite liée à l'altération géothermale dans un contexte d'exploration. La smectite a été quantifiée au microscope électronique à partir de lames

minces (procédé QEMSCAN). Au niveau des spectres Vis-NIR, la surface de l'ensemble des bandes d'absorption de la smectite est utilisée comme paramètre quantitatif. Les résultats montrent une très bonne corrélation entre les quantités de smectite déterminées par QEMSCAN et la surface des bandes d'absorption depuis les spectres Vis-NIR.

Les résultats de ces travaux font l'objet d'un article soumis par Delayre et Patrier Mas (2017) à Geothermics.

## 5. Conclusion générale

L'ensemble des travaux de ce projet de thèse a permis de donner des réponses à la problématique posée par la présence de minéraux argileux dans les sédiments rencontrés dans les gisements uranifères de type roll-front au Kazakhstan.

La phase d'identification et de caractérisation de ces minéraux argileux authigènes contenus dans les sables a montré la constance de leur nature et de leur cristallochimie. Ces minéraux argileux : la smectite et la kaolinite, sont toutes les deux distribués dans les différents faciès et formations sédimentaires à l'échelle du gisement de Tortkuduk. Les variations observées entre les différents compartiments du roll-front se résument à des changements de proportions minérales.

La majeure partie de ce travail concerne l'élaboration de méthodes quantitatives à l'aide de la spectrométrie portable (TerraSpec) dans les domaines du visible et du proche infra-rouge (Vis-NIR), que l'exploitant KATCO utilise en routine pour l'analyse de ses échantillons. La disponibilité d'une large base de données spectrale (26000 spectres) fait de cette technique un outil de choix pour arriver à une cartographie de la distribution des argiles et de leurs quantités à l'échelle du gisement.

Un tel outil permettrait à l'exploitant de préciser ses modèles prédictifs pour optimiser la production d'uranium et anticiper l'atténuation naturelle du site après exploitation. La smectite est le seul des deux minéraux argileux authigènes qui présente un fort potentiel d'interaction avec les solutions de lixiviation et sa quantification à l'échelle du gisement représente l'objectif principal de ces travaux.

Les signatures spectrales des deux minéraux argileux de Tortkuduk ont été identifiées au niveau des spectres Vis-NIR et la seule variation observée concerne leurs intensités. De plus, la constance et la simplicité de la minéralogie des échantillons vont permettre l'utilisation de la spectrométrie Vis-NIR pour réaliser une approche quantitative des minéraux argileux à l'aide de sables artificiels.

Ces travaux ont permis le développement et l'application d'une succession de méthodes de traitement numérique des spectres qui permettent la quantification des phases argileuses dans les sables.

A partir d'un spectre Vis-NIR acquis avec le TerraSpec il est désormais possible :

- (1) D'estimer les proportions relatives de smectite et de kaolinite contenues dans la fraction argileuse des sables.

- (2) D'estimer la concentration en argiles (fraction argileuse) des sables, et donc les concentrations en smectite et kaolinite par combinaison des méthodes.
- (3) D'identifier la coffinite et d'estimer sa contribution à la teneur totale en uranium des échantillons minéralisés.

Les différentes séries de sables artificiels ont été réalisées pour reproduire au mieux les échantillons rencontrés dans les formations sédimentaires Uyük et Ikansk. La calibration de ces méthodes a été réalisée avec des échantillons de sables et doivent donc être uniquement utilisées sur ce type de matrice.

L'utilisation de ces méthodes sur des faciès trop grossiers ou trop fins, comme les conglomérats ou argiles massives, donnera des estimations erronées. Il est nécessaire de recommencer une calibration de ces méthodes à l'aide d'échantillons artificiels correspondant à chaque changement de minéralogie ou de contexte géologique.

Ces différentes méthodes ont été appliquées sur la base de données spectrale pour pouvoir observer la distribution des argiles à l'échelle des différents transects du gîte 19Y. Les teneurs en smectite sont désormais disponibles et varient entre moins de 1 et 4% dans les sables minéralisés.

Il apparaît que les proportions de smectite et kaolinite peuvent servir de marqueurs stratigraphiques. Le passage du roll-front est également marqué par un changement de ces proportions relatives et une augmentation générale de la quantité en argiles dans les faciès oxydés en arrière des fronts. L'étude des défauts d'irradiation accumulés dans les kaolinites a révélé un potentiel marqueur dans le traçage de la migration des formations uranifères.

## Bibliographie

- Aitken MJ (1985) Thermoluminescence dating. Academic press
- Allard T, Balan E, Calas G, et al (2012) Radiation-induced defects in clay minerals: A review. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B Beam Interact Mater At 277:112–120. doi: 10.1016/j.nimb.2011.12.044
- Allard T, Beaufort D, Mathian M, et al (2018) Radioactivity recorded by clay minerals in the Shea Creek area, Athabasca Basin (Canada): Implications for uranium transfers and exploration. J Geochem Explor 188:340–349
- Anbalagan G, Sankari G, Ponnusamy S, et al (2009) Investigation of silicate mineral sanidine by vibrational and NMR spectroscopic methods. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 74:404–409. doi: 10.1016/j.saa.2009.06.034
- Atkins P, De Paula J (2013) Elements of physical chemistry. Oxford University Press, USA
- Balan E (1999) Structural Fe<sup>3+</sup> in Natural Kaolinites: New Insights from Electron Paramagnetic Resonance Spectra Fitting at X and Q-Band Frequencies. Clays Clay Miner 47:605–616. doi: 10.1346/CCMN.1999.0470507
- Balan E, Allard T, Fritsch E, et al (2005) Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite. Geochim Cosmochim Acta 69:2193–2204
- Baron F, Robin V, Beaufort D, et al (2014) Technical Note: Use of near infrared spectroscopy for the identification of coffinite and uranothorite. J Infrared Spectrosc 22:149. doi: 10.1255/jnirs.1110
- Ben Simon R (2011) Experimental study and numerical modelling of geochemical reactions occurring during uranium in situ recovery (ISR) mining. École Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Bishop JL, Lane MD, Dyar MD, Brown AJ (2008) Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. Clay Miner 43:35–54. doi: 10.1180/claymin.2008.043.1.03
- Bolin BJ, Moon TS (2003) Sulfide detection in drill core from the Stillwater Complex using visible/near-infrared imaging spectroscopy. GEOPHYSICS 68:1561–1568. doi: 10.1190/1.1620630
- Brown G, Brindley GWi (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society London
- Burns RG (1993) Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge University Press
- Calvet R (1971) Cation Migration into Empty Octahedral Sites and Surface Properties of Clays. Clays Clay Miner 19:175–186. doi: 10.1346/CCMN.1971.0190306

- Cerin D, Götze J, Pan Y (2017) Radiation-Induced Damage In Quartz At the Arrow Uranium Deposit, Southwestern Athabasca Basin, Saskatchewan. *Can Mineral* 55:457–472
- Clark R, Swayze G, Gallagher A, et al (1993) The US Geological Survey, Digital Spectral Library: Version 1: 0.2 to 3.0 microns: US Geol. Surv. Open File Report 93-592
- Clark RN, Roush TL (1984) Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *J Geophys Res Solid Earth* 89:6329–6340
- Clozel B, Allard T, MULLERI J-P (1994) Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: new results and a reappraisal of published works. *Clays Clay Miner* 42:657666
- Cudahy T (2016) Mineral Mapping for Exploration: An Australian Journey of Evolving Spectral Sensing Technologies and Industry Collaboration. *Geosciences* 6:52. doi: 10.3390/geosciences6040052
- Cudahy TJ, Ramanaidou ER (1997) Measurement of the hematite:goethite ratio using field visible and near-infrared reflectance spectrometry in channel iron deposits, Western Australia. *Aust J Earth Sci* 44:411–420. doi: 10.1080/08120099708728322
- Dahlkamp FJ (ed) (2009) *Uranium Deposits of the World*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
- Dahm DJ, Dahm KD (2001) The physics of near-infrared scattering. *-Infrared Technol Agric Food Ind* 2:
- Dill HG (2016) Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. *Earth-Sci Rev* 161:16–129
- Emery D, Myers K, Young R (1990) Ancient subaerial exposure and freshwater leaching in sandstones. *Geology* 18:1178–1181
- Ewington D, Roy R (2011) Spectral Analysis of Kazakhstan Sediments Mapping features using spectral parameters. Document ORANO CR N°BGM/DGS/DTG CR 11/010.
- Gobrecht A, Bendoula R, Roger J-M, Bellon-Maurel V (2015) Combining linear polarization spectroscopy and the Representative Layer Theory to measure the Beer–Lambert law absorbance of highly scattering materials. *Anal Chim Acta* 853:486–494. doi: 10.1016/j.aca.2014.10.014
- Griffiths PR, De Haseth JA (2007) *Fourier transform infrared spectrometry*. John Wiley & Sons
- Haest M, Cudahy T, Laukamp C, Gregory S (2012) Quantitative mineralogy from infrared spectroscopic data. II. Three-dimensional mineralogical characterization of the Rocklea channel iron deposit, Western Australia. *Econ Geol* 107:229–249
- Harshman E, Adams SS (1981) *Geology and recognition criteria for roll-type uranium deposits in continental sandstones*. Final report. Adams (Samuel S.) and Associates, Boulder, CO (USA)

- Harshman EN (1972) Geology and uranium deposits, Shirley Basin area, Wyoming. US Govt. Print. Off.,
- Hauff P (2008) An overview of VIS-NIR-SWIR field spectroscopy as applied to precious metals exploration. *Spectr Int Inc* 80001:303–403
- Herrmann W, Blake M, Doyle M, et al (2001) Short wavelength infrared (SWIR) spectral analysis of hydrothermal alteration zones associated with base metal sulfide deposits at Rosebery and Western Tharsis, Tasmania, and Highway-Reward, Queensland. *Econ Geol* 96:939–955
- Hunt GR (1970) Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: III oxides and hydroxides. *Mod Geol* 2:195–205
- Hunt GR (1977) Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics* 42:501–513
- Hunt GR, Ashley RP (1979) Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. *Econ Geol* 74:1613–1629
- Hunt GR, Salisbury JW (1970) Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks : I silicate minerals. *Mod Geol* 1:283–300
- Hunt GR, Salisbury JW, Lenhoff CJ (1973) Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. VI. Additional silicates. *Mod Geol* 4:85–106
- IAEA (2009) World Distribution of Uranium Deposits (UDEPO) with Uranium Deposit Classification
- Jaireth S, McKay A, Lambert I (2008) Association of large sandstone uranium deposits with hydrocarbons. *AusGeo News* 89:8–12
- Jaireth S, Roach IC, Bastrakov E, Liu S (2016) Basin-related uranium mineral systems in Australia: A review of critical features. *Ore Geol Rev* 76:360–394. doi: 10.1016/j.oregeorev.2015.08.006
- Joussein E, Petit S, Decarreau A (2001) Une nouvelle méthode de dosage des minéraux argileux en mélange par spectroscopie IR. *Comptes Rendus Académie Sci - Ser IIA - Earth Planet Sci* 332:83–89. doi: 10.1016/S1251-8050(01)01511-7
- Ketzer J, Morad S, Amorosi A, Worden R (2003) Predictive diagenetic clay-mineral distribution in siliciclastic rocks within a sequence stratigraphic framework. Worden RH Morad Clay Miner Cem Sandstones Int Assoc Sedimentol Spec Publ 34:43–61
- Khidir A, Catuneanu O (2009) Predictive diagenetic clay-mineral distribution in siliciclastic rocks as a tool for identifying sequence boundaries in non-marine successions: the Coalspur Formation, west-central Alberta. *Geologos* 15:169–180
- Kruse FA, Boardman JW, Huntington JF (2003) Comparison of airborne hyperspectral data and eo-1 hyperion for mineral mapping. *IEEE Trans Geosci Remote Sens* 41:1388–1400. doi: 10.1109/TGRS.2003.812908

- Laverret E, Mas PP, Beaufort D, et al (2006) Mineralogy and geochemistry of the host-rock alterations associated with the Shea Creek unconformity-type uranium deposits (Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada). Part 1. Spatial variation of illite properties. *Clays Clay Miner* 54:275–294
- Mackey DJ, Runciman WA, Vance ER (1975) Crystal-field calculations for energy levels of  $U^{4+}$  in  $ZrSiO_4$ . *Phys Rev B* 11:211–218. doi: 10.1103/PhysRevB.11.211
- Madejová J (2003) FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib Spectrosc* 31:1–10. doi: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6
- Madejová J, Pentrák M, Pálková H, Komadel P (2009) Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. *Vib Spectrosc* 49:211–218. doi: 10.1016/j.vibspec.2008.08.001
- Mathian M, Hebert B, Baron F, et al (2018) Identifying the phyllosilicate minerals of hypogene ore deposits in lateritic saprolites using the near-IR spectroscopy second derivative methodology. *J Geochem Explor* 186:298–314. doi: 10.1016/j.gexplo.2017.11.019
- Mathieu M, Roy R, Launeau P, et al (2017) Alteration mapping on drill cores using a HySpex SWIR-320m hyperspectral camera: Application to the exploration of an unconformity-related uranium deposit (Saskatchewan, Canada). *J Geochem Explor* 172:71–88
- Mathieu R, Deschamps Y, Selezneva V, et al (2015) Key mineralogical characteristics of the new South Tortkuduk uranium roll-front deposits, Kazakhstan
- McKay JL, Longstaffe FJ (2003) Sulphur isotope geochemistry of pyrite from the Upper Cretaceous Marshybank Formation, Western Interior Basin. *Sediment Geol* 157:175–195. doi: 10.1016/S0037-0738(02)00233-6
- McKAY JL, Longstaffe FJ, Plint AG (1995) Early diagenesis and its relationship to depositional environment and relative sea-level fluctuations (Upper Cretaceous Marshybank Formation, Alberta and British Columbia). *Sedimentology* 42:161–190. doi: 10.1111/j.1365-3091.1995.tb01276.x
- Meunier A (2005) *Clays*. Springer Science & Business Media
- Meunier A, Velde B (1989) Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *Am Mineral* 74:1106–1112
- Min M-Z, Luo X-Z, Mao S-L, et al (2001) An excellent fossil wood cell texture with primary uranium minerals at a sandstone-hosted roll-type uranium deposit, NW China. *Ore Geol Rev* 17:233–239
- Morichon E, Allard T, Beaufort D, Patrier P (2008) Evidence of native radiation-induced paramagnetic defects in natural illites from unconformity-type uranium deposits. *Phys Chem Miner* 35:339–346. doi: 10.1007/s00269-008-0227-5
- Morichon É, Allard T, Beaufort D, Quirt D (2010) An EPR study of native radiation-induced paramagnetic defects in sudoite (di-trioctahedral Al–Mg chlorite) from the alteration

- halo related to unconformity-type uranium deposits. *Phys Chem Miner* 37:145–152. doi: 10.1007/s00269-009-0318-y
- Morris RV, Lauer HV, Lawson CA, et al (1985) Spectral and other physicochemical properties of submicron powders of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), goethite ( $\alpha$ -FeOOH), and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH). *J Geophys Res* 90:3126. doi: 10.1029/JB090iB04p03126
- Muller J-P, Manceau A, Calas G, et al (1995) Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides; relation with formation conditions of low temperature systems. *Am J Sci* 295:1115–1155
- Munara A (2012) Formation des gisements d'uranium de type roll: approche minéralogique et géochimique du gisement uranifère de Muyunkum (Bassin de Chu-Sarysu, Kazakhstan). PhD 327p
- Murat A, Beaufort D, Hébert B, et al (2017) Post-depositional evolution over a time scale of 1 million years of eastern Mediterranean organic-rich and organic-poor sediments: new insights on the debromination and layer-silicate markers. *Bull Société Géologique Fr* 188:21. doi: 10.1051/bsgf/2017183
- Petit S, Madejová J, Decarreau A, Martin F (1999) Characterization of octahedral substitutions in kaolinites using near infrared spectroscopy. *Clays Clay Miner* 47:103–108
- Petit S, Martin F, Wiewiora A, et al (2004) Crystal-chemistry of talc: A near infrared (NIR) spectroscopy study. *Am Mineral* 89:319–326. doi: 10.2138/am-2004-2-310
- Petrov N (1998) Epi genetic stratified-infiltration uranium deposits in Kazakstan. *Geol Kazakhstan* 6:22–39
- Pontual S, Merry N, Gamson P (1997) G-Mex Vol. 1, Spectral interpretation field manual. Ausspec Int Pty Ltd Kew Vic 3101:
- Post JL, Noble PN (1993) The Near-Infrared Combination Band Frequencies of Dioctahedral Smectites, Micas, and Illites. *Clays Clay Miner* 41:639–644. doi: 10.1346/CCMN.1993.0410601
- Rackley RI (1972) Environment of Wyoming Tertiary uranium deposits. *Mt Geol*
- Ramanaidou E, Wells M, Lau I, Laukamp C (2015) Characterization of iron ore by visible and infrared reflectance and, Raman spectroscopies. In: *Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*. Woodhead Publishing, pp 191–228
- Richard Smosna (1988) Low-Temperature, Low-Pressure Diagenesis of Cretaceous Sandstones, Alaskan North Slope. *SEPM J Sediment Res Vol.* 58: doi: 10.1306/212F8E13-2B24-11D7-8648000102C1865D
- Robin V, Hebert B, Beaufort D, et al (2015) Occurrence of authigenic beidellite in the Eocene transitional sandy sediments of the Chu-Saryssu basin (South-Central Kazakhstan). *Sediment Geol* 321:39–48. doi: 10.1016/j.sedgeo.2015.03.004

- Rowan-Robinson M (2013) *Night vision: exploring the infrared universe*. Cambridge University Press, Cambridge
- Schmitt J-M, Descostes M, Polak C (2013) L'exploitation par ISR des gisements d'uranium de type Roll front : des interactions multiples avec les eaux souterraines.
- Seredkin M, Zabolotsky A, Jeffress G (2016) In situ recovery, an alternative to conventional methods of mining: Exploration, resource estimation, environmental issues, project evaluation and economics. *Ore Geol Rev* 79:500–514. doi: 10.1016/j.oregeorev.2016.06.016
- Sunshine JM, Pieters CM (1993) Estimating modal abundances from the spectra of natural and laboratory pyroxene mixtures using the modified Gaussian model. *J Geophys Res Planets* 98:9075–9087
- Wilson MD, Pittman ED (1977) Authigenic clays in sandstones: recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis. *J Sediment Res* 47:
- Worden R, Morad S (2003) *Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution*. Wiley Online Library
- Xu Q-J, Ye F-W, Liu S-F, et al (2017) Hyperspectral Alteration Information from Drill Cores and Deep Uranium Exploration in the Baiyanghe Uranium Deposit in the Xuemisitan Area, Xinjiang, China. *Remote Sens* 9:451. doi: 10.3390/rs9050451
- Zhang M, Salje EK, Ewing RC (2003) Oxidation state of uranium in metamict and annealed zircon: near-infrared spectroscopic quantitative analysis. *J Phys Condens Matter* 15:3445