HAL
open science

Tests de lessivage acide de minerais d'uranium et modélisations géochimiques des réactions : application à la récupération minière in situ (ISR)

Rose Ben Simon

To cite this version:

Rose Ben Simon. Tests de lessivage acide de minerais d'uranium et modélisations géochimiques des réactions : application à la récupération minière in situ (ISR). Géochimie. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011. Français. NNT : 2011ENMP0044 . pastel-00657386

HAL Id: pastel-00657386

https://pastel.hal.science/pastel-00657386

Submitted on 6 Jan 2012

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.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n°398 : Géosciences et Ressources naturelles

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité "Hydrologie et Hydrogéologie quantitatives"

présentée et soutenue publiquement par

Rose BEN SIMON

le 7 septembre 2011

TESTS DE LESSIVAGE ACIDE DE MINERAIS D'URANIUM ET MODÉLISATIONS GÉOCHIMIQUES DES RÉACTIONS.

Application à la récupération minière in situ (ISR).

Directeur de thèse : **Médard THIRY**
Co-encadrement de la thèse : **Jean-Michel SCHMITT**

Jury

M. Daniel BEAUFORT, Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Maurice PAGEL, Professeur, Université de Paris Sud 11	Rapporteur
M. Pierre TOULHOAT, Professeur, Université de Lyon 1	Examinateur
M. Vincent LAGNEAU, Maître de recherches, Mines ParisTech	Examinateur
M. Jean-Michel SCHMITT, Ingénieur, AREVA	Examinateur
M. Médard THIRY, Maître de recherches, Mines ParisTech	Examinateur
M. Michel BELIÈRES, Ingénieur, AREVA	Invité

MINES ParisTech
Centre de Géosciences
35, rue Saint-Honoré 77305 Fontainebleau

T H E S E

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier ceux sans qui ce travail de recherche n'aurait pas vu le jour : Jean-Michel Schmitt, qui a conçu et proposé à Areva le sujet de cette thèse, et Valérie Langlais qui en a permis sa réalisation. Jean-Michel, je te remercie pour ta confiance, tes conseils, ton expertise, et pour la liberté accordée durant ce travail, qui m'ont permis de faire mes armes en hydrogéochimie sur un sujet passionnant. Merci pour ta gentillesse, ton humour ta bonne humeur et ta patience. Valérie, je te remercie pour ta confiance, ton soutien, tes conseils et tes encouragements tout au long de ces années. Merci pour ton implication dans l'organisation et la mise en œuvre des diverses missions tant à Bessine, qu'au Kazakhstan, des expériences très enrichissantes et surtout de très bons souvenirs. Je n'oublierai pas notre faux départ, être « no show » reste pour moi une expérience unique !

Ensuite, je dois forcément remercier Médard Thiry, qui a hérité d'un sujet et d'une thésarde qu'il n'avait pas choisis, mais qui a malgré tout sauté dans le train en marche. Médard, je te remercie pour tes conseils aussi bien pour les « manips » que pour des problèmes plus triviaux de traitement de texte, merci pour ton implication dans la conception et la réalisation des expériences, ainsi que dans l'analyse des données obtenues. Merci pour tout le temps passé à relire mes « écrits », puis à m'expliquer et discuter des corrections à y apporter. Tu m'as appris à faire de la recherche ! Il faut aussi que je te remercie pour ta présence et ton soutien dans les heures sombres, celles durant lesquelles j'étais découragée. Tu m'as aidée à venir à bout de ce travail, et pour tout cela je te remercie.

Je remercie les membres du jury, pour avoir pris le temps d'évaluer et de critiquer mes résultats et mon travail, en amont et lors de la soutenance. Je remercie particulièrement Vincent Lagneau, pour ses conseils avisés mais surtout pour son soutien indéfectible durant toutes ces années.

Je remercie Isabelle Cojan et Claude Demange, pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes respectives. J'en profite pour remercier le personnel de ces deux équipes, qui m'ont apporté leur soutien et leur aide à chaque fois que j'en ai eu besoin.

Je remercie le personnel de Mines ParisTech de la délégation de Fontainebleau que j'ai cotoyé durant ma thèse et qui ont participé, chacun à leur manière, à mon aventure en tant que thésarde : les techniciens forcément, mais aussi les « petits hommes verts », les secrétaires, ainsi que les chercheurs. Je tiens à remercier en particuliers le personnel du SIF, du TEP ainsi que l'équipe HR, qui m'ont aidée à surmonter les difficultés tant expérimentales que numériques.

Je remercie le personnel du SEPA et de la SAN de Bessines, Jacques Thiry et Michel Bélières, mais aussi tous les techniciens qui m'ont transmis les bases pour « maniper » mes colonnes.

Je remercie également le personnel d'Areva au Kazakhstan : Marc Distinguin, Antoine Hudault, Philippe Chiry, Roman, Babaran, Fabrice et bien d'autres ! J'ai passé 'un des meilleurs moments de ma vie en votre compagnie, merci pour votre aide et votre amitié.

Je remercie bien évidemment tous mes « colocs » de la résidence : Xavier, Jean, Salim, Marco, Brice, et Gonzague, vous avez été ma famille bellifontaine, je ne sais pas ce que je serais devenue sans vous ! Xavier pour m'avoir nourrie de pâtes carbo, Jean pour ton humour de trasheur, Salim la ben's family, Marco ton humour, Gonzague les soirées dingues au cavern, Brice la musique et bien plus.

Je n'oublierai pas non plus les copines du site bellifontain : AEH, Estelle, Noelia, Nelly, Anne, Danitza, Hellen, que de belles rencontres, merci pour votre soutien et votre humour ! Sunsea, nous sommes liées par le destin, 10 ans que ça dure et je crois que cette fois, on ne se quittera plus !

Merci à Kouakou, qui a su m'insuffler force et courage quand j'en manquais, tu es un roc ! Merci à Kiki, pour les contrepèteries et les fous rires, tu salueras ton double démoniaque de ma part !

Merci à tous les potos retrouvés ou rencontrés aux mines : Olivier, PY, Flipoyo, Juju, Cédric, Marie, Thomas, Caro, Dr Faes, Bedri, Fabien, Florent, Grégoire, Jonas, Khalid, Belen … la liste est longue et j'en oublie sûrement !

Merci à tous les bellifontains « hors-mines » qui m'ont permis de m'évader, et avec qui j'ai partagé de fameuses soirées : Olivier, Ben Warr, JCôme, Fabrice, Nath, le cercle littéraire du jeudi soir, Julien aka Joshua Anderson, Vivian, Dino et leur bande de sales gosses, Baptiste, Manu, Franck, César, Fred, Benos, Hadri, Luis et Virginie, Tonton, José, Jean MaxiKebab, Laurent du glasgow, Buzztown … là aussi ma mémoire me fait certainement défaut …

Merci aux copines « hors-thèse » pour les moments d'évasion, leur patience et leur soutien sans faille : Elo, Rebecc, momo, Céline, Elise, Agatha, Loren, je vous aime !

Je terminerai en remerciant les membres de ma famille, en particulier ma sœur Lou, et ma grand-mère Nanou : merci pour votre soutien et votre patience.

ABSTRACT

The *In Situ* Recovery (ISR) method consists of ore mining by *in situ* chemical leaching with acid or alkaline solutions. The leaching solution is injected in the ore body through a number of wells and the uranium-enriched leachate is pumped in one or more distant wells.

ISR takes place underground and is therefore limited to the analysis of the pumped solution, eventually leading to adjustments of the leaching solution. Hence, ISR mine management is still empirical. Numerical modelling has been considered to achieve more efficient management of this process.

Three different of phenomena have to be taken into account for numerical simulations of uranium recovery by ISR: (1) geochemical reactions occurring during the process; (2) the kinetics of these reactions, and (3) the hydrodynamic transport with respect to the reaction kinetics.

Leaching tests have been conducted on ore samples from an uranium mine in Tortkuduk (Chu-Saryssu, Kazakhstan) where ISR is conducted by acid (H_2SO_4) leaching. Two types of leaching experiments were performed : (1)“static” tests in batch reactors, with variable time lengths, allowing to focus on the minerals dissolution kinetics; and (2) extraction in flow through columns, allowing to study both geochemistry and transport, and so to get closer of the ISR mining conditions on site. For each type of experiment, two acidity concentrations were tested (8 and 15 g/L), as well as the addition of an oxidizing agent (Fe^{3+}) for the column experiments.

The interpretation of the leaching tests results (mineralogy of the samples and chemical analysis of leachates) has led us to a conceptual model by making assumptions about dissolution and precipitation reactions occurring during the acid leach of the columns.

These conceptual models were tested and validated by modelling laboratory experiments. Batch experiments were simulated with the geochemical code CHESS, in order to model the leaching solutions and to calibrate the kinetic reaction laws. Column experiments were simulated with the coupled hydrodynamic and geochemical code HYTEC by using kinetics calibrated on batch experiments. These geochemical models with kinetics have successfully simulated, in a well-constrained way, the evolution of leachates chemistry of the two types of experimental tests (batch and column). Numerical simulation of leaching tests has enabled us to translate the chemical release sequence that is observed during experiments, into a dissolution-precipitation reaction sequence. Finally, it has resulted in a proposition of a 1D hydrogeochemical transport model of the ISR process at laboratory-scale.

Furthermore, the sensibility analysis conducted on the 1D calibrated model has helped us to (1) determine factors controlling geochemical reactions; (2) to quantify their respective influence on the uranium recovery, in terms of acid consumption and leachates volume to treat in plant. The sensibility analysis was also used to propose possible simplifications to develop, in the future, hydrogeochemical transport model of the ISR process at field-scale.

Some of the experimental and numerical simulations results don’t fit with field-scale observations, but it was possible to highlight not only the factors controlling uranium dissolution and the precipitation of secondary mineral phases in the deposit, but also to determine the relative importance of these factors.

The results of the 1D laboratory model should be the base to build a 2D and a 3D reactive transport model of the ISR at field-scale.

RÉSUMÉ

La récupération *in situ* (ISR) est une méthode d'exploitation minière qui consiste à extraire le minerai *in situ* par le biais de solutions d'attaque acides ou alcalines. La solution lixiviante est injectée dans l'horizon minéralisé par une série de puits d'injection, et les lixiviats enrichis en uranium sont récupérés par des puits d'extraction.

Comme l'ISR a lieu en sous-sol, les contrôles du process sont limités à l'analyse des solutions récupérées, dont les résultats peuvent mener à ajuster la chimie des solutions d'attaque. Ainsi, la gestion de l'ISR reste globalement empirique. La modélisation numérique de cette technique minière permettrait d'optimiser ce type d'exploitation.

Trois types de phénomènes doivent être pris en compte pour la modélisation de la lixiviation de l'uranium par ISR : (1) les réactions géochimiques qui se produisent durant le process ; (2) les cinétiques de ces réactions et (3) l'influence du transport hydrodynamique sur ces réactions.

Des tests de lessivage ont été conduits sur des échantillons de minerai moyen recomposé du site minier de Tortkuduk (Chu-Saryssu, Kazakhstan), où la récupération *in situ* du minerai d'uranium est réalisée avec des solutions lixiviantes acides (H_2SO_4). Deux types de tests de lessivage ont été réalisés : (1) des essais dits "statiques" en réacteurs (batchs) sur des temps variables qui permettent d'étudier les principales réactions chimiques qui se produisent entre les différentes phases minérales et la solution d'attaque, ainsi que leurs cinétiques respectives, tout en s'affranchissant des phénomènes de transport ; (2) et des essais sur colonnes qui permettent de coupler la géochimie et le transport, et ainsi de se rapprocher des conditions de l'exploitation par ISR. Pour chaque type d'expérimentation, deux concentrations en acide ont été testées (8 et 15 g/L), ainsi que l'ajout d'un oxydant (Fe^{3+}) pour les essais sur colonnes.

L'interprétation des résultats des tests de lessivage en laboratoire (composition minéralogique des minerais et composition chimique des lixiviats) a permis de construire un modèle conceptuel en posant des hypothèses quant aux réactions de dissolution et de précipitation qui ont lieu lors du lessivage acide des colonnes.

Ces modèles conceptuels ont été testés et validés en simulant numériquement les tests de lessivage. Les essais en batch ont été simulés avec le code de calcul géochimique CHESS afin de reproduire l'évolution de la chimie des lixiviats au cours du temps en ajustant les cinétiques de dissolution. Les essais sur colonnes ont été simulés à l'aide du code couplé géochimie/transport HYTEC en utilisant les lois de dissolution ajustées sur les essais batchs. Ces modèles géochimiques qui prennent en compte des cinétiques de réaction ont permis de reproduire de manière contrainte l'évolution de la chimie des lixiviats des deux types d'essais expérimentaux (batchs et colonnes). Ils ont permis de traduire la séquence des mises en solutions des éléments chimiques lors des tests de lixiviation en une séquence de réactions de dissolution et de précipitation des phases minérales. Au final, ceci a permis de proposer un modèle 1D couplant géochimie et transport du procédé ISR à l'échelle du laboratoire.

En outre, les tests de sensibilité menés sur les modèles calés sur les résultats expérimentaux ont permis de : (1) déterminer les facteurs contrôlant ces réactions géochimiques ; (2) quantifier leur influence sur la récupération de l'uranium, en termes de consommation en acide et de volume de solution à traiter. Les tests de sensibilité ont également permis de proposer les simplifications possibles pour développer, à l'avenir, des modélisations de l'ISR à l'échelle de l'exploitation.

Certains résultats des expériences au laboratoire et des modélisations ne sont pas représentatifs de ce qui se passe sur l'exploitation minière, les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont non seulement permis de mettre en évidence les facteurs de contrôle de la dissolution de l'uranium et des précipitations de phases minérales secondaires au sein du gisement, mais ils ont également permis de déterminer l'importance relative de ces facteurs.

Ce travail servira de base à la construction de modèles de transport réactif 2D et 3D du procédé ISR à l'échelle de l'exploitation.

SOMMAIRE

1. CADRE DE L'ETUDE 1
1.1 THEME GENERAL 1
1.2 L'EXPLOITATION PAR ISR 1
1.2.1 Définition et principe 1
1.2.2 Historique 3
1.2.3 Avantages et inconvénients 3
1.3 OBJECTIFS DE LA THESE 4
1.4 STRATEGIE ADOPTEE 4
2. CARACTERISTIQUES DU GISEMENT 5
2.1 GENERALITES SUR LES ROLL-FRONTS 5
2.1.1 Définition 5
2.1.2 Formation des Roll-fronts 5
2.2 MINERALISATIONS EN URANIUM 6
2.2.1 Distribution 6
2.3 LE GISEMENT DE TORTKUDUK 6
2.3.1 Cadre général 6
2.3.2 Minéralisations uranifères 9
2.3.3 Hydrogéologie 13
2.3.4 Contexte géochimique et hydrochimique initial 15
2.4 MATERIEL ETUDIE 17
2.4.1 Echantillons TSU 17
2.4.2 Echantillons TNU 23
3. TESTS DE LESSIVAGE ACIDE EN LABORATOIRE 29
3.1 CONTEXTE 29
3.2 OBJECTIFS DES ESSAIS 29
3.3 ESSAIS EN REACTEURS FERMES (BATCHS) 29
3.3.1 Dispositif et protocole expérimentaux 29
3.3.2 Résultats et interprétations des essais batchs 31
3.4 ESSAIS SUR COLONNES 43
3.4.1 Dispositif expérimental 43
3.4.2 Protocole expérimental 49
3.4.3 Phase 1 - Percolation par solution type "nappe" : Phase de rinçage. 53
3.4.4 Phase 2 - Circulation de la solution type "nappe" : Phase de "mise à l'équilibre". 65
3.4.5 Phase 3 - Percolation par les solutions acides : Phase de lixiviation acide. 67
3.4.6 Suivi des paramètres hydrodynamiques 83
3.5 SYNTHESE DES ESSAIS DE LIXIVIATION 89
3.5.1 Synthèse des essais batchs. 89
3.5.2 Synthèse de la phase de rinçage des colonnes (phase 1) 91
3.5.3 Synthèse de la phase de lixiviation acide des colonnes (phase 3) 93
4. SIMULATIONS NUMERIQUES DES ESSAIS. 95
4.1 OBJECTIFS 95
4.2 LOGICIELS MIS EN ŒUVRE 95
4.2.1 Le code géochimique CHESS 95
4.2.2 Le code couplé HYTEC 96

4.3 APPROCHE CINETIQUE 98
4.3.1 Définition et types de réactions 98
4.3.2 Forme générale des lois cinétiques 98
4.3.3 Paramètres cinétiques requis pour la modélisation géochimique 99
4.3.4 Limites des données bibliographiques et bases de données 99
4.3.5 Philosophie de la modélisation 100
4.4 PRINCIPALES PHASES SOLIDES PRISES EN COMPTE 100
4.4.1 Espèces minérales naturellement présentes dans le gisement 100
4.4.2 Produits d'altération/oxydation des composites 104
4.4.3 Espèces solides susceptibles de précipiter 105
4.5 RECAPITULATIF DES LOIS CINETIQUES 106
4.6 MODELES CONCEPTUELS 107
4.6.1 Modèles hydrogéochimiques 107
4.6.2 Modèle couplé géochimie-transport 109
4.6.3 Récapitulatif des modèles conceptuels 111
4.7 RESULTATS DES SIMULATIONS NUMERIQUES 113
4.7.1 Introduction 113
4.7.2 Stratégie de la modélisation des essais 113
4.7.3 Écarts de teneurs entre simulations et expérimentations 113
4.7.4 Simulations des essais batch 115
4.7.5 Simulation des essais colonnes – phase de lixiviation acide 123
4.7.6 Étude de sensibilité des modèles TNU_RED 141
5. SYNTHESE 149
5.1 ENSEIGNEMENTS D'ORDRE EXPERIMENTAL 149
5.1.1 Points éclairants 149
5.1.2 Points critiques 149
5.2 ENSEIGNEMENTS APPORTES PAR LA MODELISATION 150
5.2.1 Points éclairants 150
5.2.2 Points critiques 151
5.3 CONFRONTATION A LA REALITE DE L'EXPLOITATION 151
5.3.1 Points critiques 151
5.3.2 Points éclairants 151
6. BIBLIOGRAPHIE 153
7. LISTE DES FIGURES 157
8. LISTE DES TABLEAUX 160
9. ANNEXES 161

1. Cadre de l'étude

1.1 Thème général

Le minerai d'uranium qui fait l'objet de cette étude provient du gisement de Tortkuduk, dans le district de Chu-Saryssu (sud Kazakhstan). Il s'agit d'un gisement de type "Roll-front", résultat d'un dépôt sur front d'oxydoréduction dans un niveau d'une série sédimentaire détritique. Ce type de gisement, caractérisé par des teneurs modérées (de l'ordre de 0,5 à 1,5 kg/t) mais des tonnages souvent importants, se prête particulièrement bien à une exploitation par récupération *in situ* (ISR - *In Situ* Recovery).

1.2 L'exploitation par ISR

1.2.1 Définition et principe

La récupération *in situ* est une méthode d'exploitation minière qui consiste à extraire une substance minérale par mise en solution de cette substance dans la couche géologique qui la contient (Figure 1).

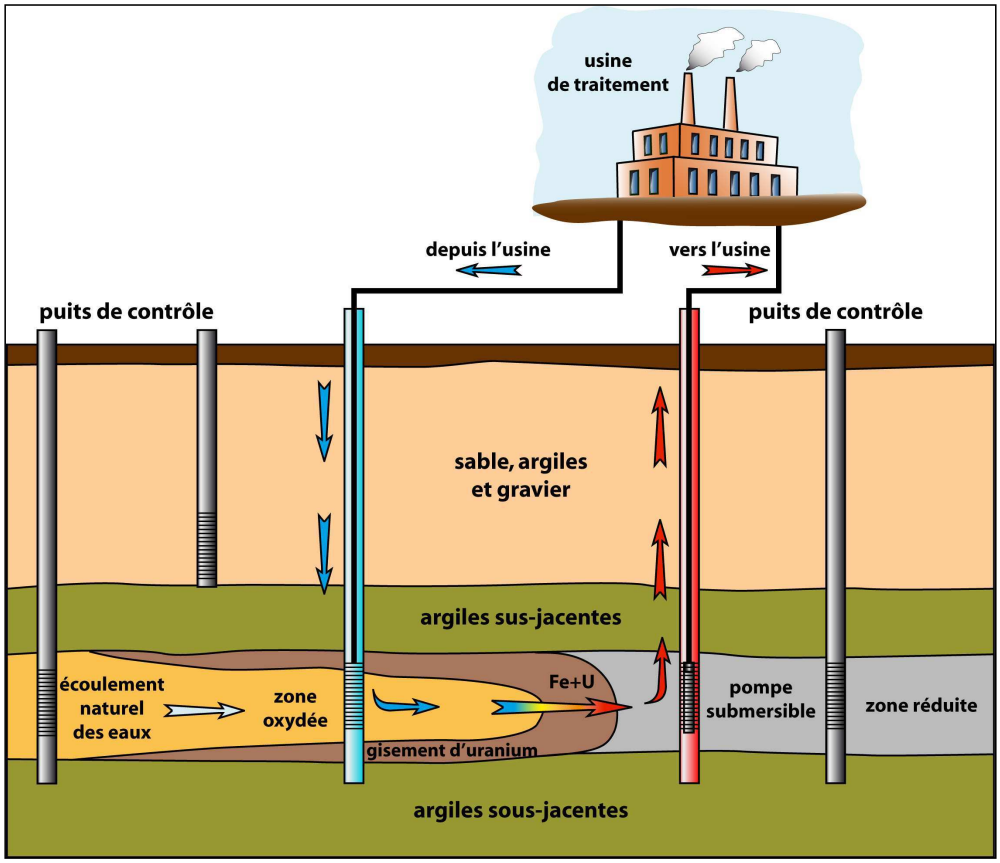


Figure 1 : Bloc 3D d'une exploitation par ISR.

Pratiquement l'opération vise (Coste et Guérin, 2000 ; IAEA, 2001) :

- à faire circuler dans le gisement une solution capable de dissoudre sélectivement le minéral que l'on veut exploiter ;
- à pomper la solution minéralisée dans des installations de traitement en surface, où l'élément exploité est séparé et concentré en un produit marchand ;
- à recycler la solution vers le gisement après reconditionnement.

Cette méthode d'exploitation représente un cas particulier des méthodes d'exploitation minières par dissolution ou "solution mining", initialement appliquées aux minerais solubles, sel, soufre, ou potasse (Anonyme_a, 1996-2000). Dans ces cas, la méthode déplace des volumes substantiels de minerai par mise en solution, et créent des vides importants dans la roche hôte, justifiant le qualitatif de la

méthode minière. Dans la méthode ISR appliquée à des gisements à faible teneur d'uranium ou de cuivre, la dissolution sélective du minéral et de sa gangue est faite sans modification importante de la roche hôte.

La solution injectée pour dissoudre l'uranium (ou solution lixiviante), peut être (Figure 2) :

- soit une solution acide, généralement sulfurique ;
- soit une solution alcaline de carbonate ou de bicarbonate de sodium qui permet une mise en solution ménagée assez sélective.

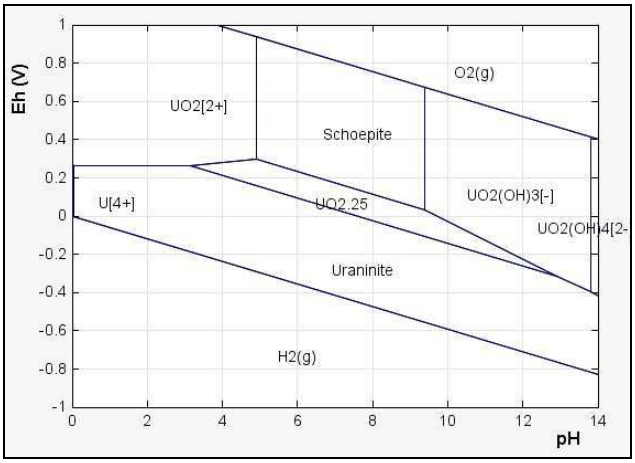


Figure 2 : Diagramme Eh-pH de solubilité de l'uranium.
Activité UO_2^{2+} = 1e-5 – diagramme réalisé avec le code de calcul géochimique CHESS.

La lixiviation acide est plus performante, mais est aussi potentiellement gênante pour l'impact en fin d'exploitation. La lixiviation alcaline offre un rendement plus faible mais est la seule envisageable dans le cas d'un encaissant riche en carbonates, ou lorsque l'on veut s'affranchir des problèmes d'acidification de l'aquifère. Selon la chimie de la solution lixiviante, la méthode ISR est ainsi dite alcaline ou acide. Compte tenu des caractéristiques du gisement de Tortkuduk (teneur en carbonates d'environ 0,1 %) c'est la voie acide qui a été retenue.

Cette solution lixiviante est généralement injectée sous pression dans l'horizon minéralisé par un réseau de puits injecteurs atteignant l'horizon minéralisé perméable et permettant de mettre en contact la solution avec le minéral contenu à dissoudre. Un deuxième réseau de puits producteurs, intercalé avec les injecteurs, pompe la solution minéralisée jusqu'à l'usine installée en surface pour un traitement sur résines échangeuses d'ions. Après traitement, le pouvoir lixiviant de la solution est régénéré avant sa réinjection dans le réseau des puits injecteurs, et ainsi de suite. Le recyclage de la solution peut être réalisé un grand nombre de fois (variable de 10 à 50 fois) pour dissoudre et extraire la plus grande proportion possible du minéral contenu dans le gisement.

Cette méthode d'exploitation dite non conventionnelle fait donc l'économie :

- des opérations d'extraction du minerai, et de son transport ;
- du traitement mécanique, concassage et broyage ;
- des stockages des effluents solides ;
- des modifications de surface des sites, caractéristiques des méthodes minières conventionnelles.

Elle contient donc des éléments permettant une production à un coût inférieur aux méthodes minières conventionnelles, avec un investissement limité et un coût opératoire réduit, et permet ainsi d'envisager la mise en valeur de gisements inexploitables autrement.

1.2.2 Historique

En raison de ces avantages apparents, en termes de coûts et de respect de l'environnement, l'intérêt dans la méthode d'exploitation ISR a crû considérablement durant les quelques 25 dernières années, notamment pour l'exploitation des gisements d'uranium sédimentaires américains, d'Europe de l'Est et d'Asie centrale qui sont des gisements à relativement faible teneur.

La lixiviation en place d'un gisement vierge de tous travaux miniers antérieurs, a été testée pour la première fois aux États-Unis par UTAH International sous l'initiative de Ian Ritchie, sur le gisement de Shirley Basin (Wyoming) de 1963 à 1965 (Anonyme_a, 1996-2000). Dans les pays de l'Est, la méthode ISR a été très utilisée par les Soviétiques qui ont, d'une façon générale, fait appel à la méthode ISR acide. Aujourd'hui la méthode ISR a tendance à être de plus en plus utilisée pour tous les gisements sédimentaires à faible teneur, notamment aux USA, en Australie et en Asie centrale.

1.2.3 Avantages et inconvénients

1.2.3.1 Principaux avantages par rapport aux exploitations minières conventionnelles

- faibles modifications des sites en surface ;
- risques radiologiques fortement diminués et sécurité renforcée ;
- équipements et maintenance réduits ;
- personnel réduit, et productivité élevée ;
- production de déchets très réduite, absence d'effluents solides et donc peu de problèmes de stockage ;
- délais de mise en production relativement courts ;
- consommation d'énergie plus faible ;
- possibilité de récupérer des ressources non exploitables par méthode minière conventionnelle pour des raisons de teneur, de dimension, de profondeur et d'environnement ;
- avantage financier : capital réduit et coût opératoire faible améliorant les coûts de production et le retour sur l'investissement.

1.2.3.2 Inconvénients possibles

Une récupération relativement faible, parfois difficile à déterminer à priori ;

- un domaine d'application limité à certains gisements sédimentaires présentant des conditions de perméabilité et de confinement suffisantes ;
- un risque possible de contamination localisée d'un aquifère ;
- une méthode d'exploitation parfois difficile à maîtriser, du fait de sa très grande inertie. Toute modification des solutions lixiviantes ou des paramètres physiques de conduite des circulations (pH, pression d'injection, géométrie des puits, etc.) se traduira sur la production des puits (débits et teneur des solutions minéralisées produites) avec des effets différés dans le temps ;
- un procédé essentiellement empirique et parfois difficile à mettre en œuvre, avec des problèmes récurrents de colmatage des crépines des puits de production, contrôle du process fait principalement par ajustement de l'acidité des solutions lixiviantes …

1.2.3.3 Domaine d'application

Pour que la méthode d'exploitation par ISR soit applicable, il faut que le gisement réponde à un certain nombre de critères physiques :

- la formation géologique hôte doit être poreuse et perméable pour permettre l'établissement d'un flux de circulation des solutions à travers les zones minéralisées ;
- le minéral doit être soluble dans certaines conditions d'oxydation Eh et pH facilement réalisables ;
- le mouvement des solutions dans le sous-sol doit être contrôlable et limité aux zones minéralisées, et sans interférence avec les aquifères superficiels ;
- la perméabilité doit être relativement homogène, elle doit notamment ne pas accuser de réduction trop importante au droit des zones minéralisées à lixivier, ou de trop fortes variations pouvant entraîner la formation de chenalisations préférentielles des solutions injectées, limitées aux zones plus perméables ;
- il doit y avoir suffisamment de minéralisation à récupérer pour rendre l'opération globalement profitable.

1.3 Objectifs de la thèse

Comme nous l'avons vu ci-dessus, l'ISR reste un processus essentiellement empirique. En effet, la phénoménologie de l'ISR est très complexe (complexité des réactions chimiques entre les différentes phases solides et liquides au sein de l'aquifère encaissant, contrôle cinétique important et influence du transport hydrodynamique) et on ne sait pas optimiser l'acidification à la fois vis-à-vis de l'extraction d'uranium, de la consommation d'acide, et des impacts ultérieurs sur l'aquifère encaissant.

L'objectif de ce travail de thèse est donc de préciser la phénoménologie du procédé ISR à l'échelle du gisement de Tortkuduk, et de réaliser un modèle numérique couplé chimie-transport réaliste de cette phénoménologie, dans le but d'optimiser ce type d'exploitation et de minimiser l'impact environnemental post-exploitation sur l'aquifère.

1.4 Stratégie adoptée

L'ISR est l'extraction chimique des minerais *in situ*, c'est à dire en sous-sol, et ne peut donc pas être directement observée et contrôlée. Le contrôle est limité aux solutions d'attaque injectées, aux solutions extraites des puits de production, et aux eaux d'un nombre limité de puits de surveillance.

La modélisation numérique du procédé ISR comprend à la fois la modélisation de l'écoulement hydrodynamique et celle des différentes réactions chimiques qui ont lieu au sein du gisement. Le modèle numérique du procédé est donc dérivé d'un système d'équations différentielles décrivant l'écoulement induit par des différences de charges piézométriques (Loi de Darcy), les équilibres thermodynamiques et les cinétiques chimiques.

Obtenir une solution analytique générale de ces équations différentielles s'avère impossible puisqu'il n'existe pas de formalisme mathématique qui prenne en compte toutes les conditions aux limites. De plus, il est très difficile de déterminer les coefficients et les fonctions pour les conditions spécifiques à l'ISR. Il est alors nécessaire de simplifier les dépendances entre fonctions pour résoudre le problème. Les coefficients doivent donc être évalués expérimentalement ou estimés. C'est dans cette optique que sont réalisés les essais en laboratoire.

Afin de mieux appréhender la phénoménologie de l'ISR, la stratégie adoptée pour ces essais a été de découpler les phénomènes géochimiques des phénomènes liés au transport hydrodynamique. C'est pourquoi deux types d'essais ont été effectués :

- des essais en réacteurs fermés (batchs), afin d'étudier les principales réactions chimiques qui se produisent entre les différentes phases minérales et la solution d'attaque, ainsi que leurs cinétiques respectives, tout en s'affranchissant des phénomènes de transport ;
- des essais sur colonnes qui permettent de coupler à la fois géochimie et transport, et ainsi de se rapprocher des conditions de l'exploitation par ISR.

2. Caractéristiques du gisement

2.1 Généralités sur les Roll-fronts

D'après Coste et Guérin, 2000 ; IAEA, 2001 ; Schmitt et Lagneau, 2004 ; IAEA, 1985.

2.1.1 Définition

Les gisements de type "Roll-front" sont des accumulations épigénétiques d'uranium (accompagnées le plus souvent de sulfures, et de concentrations accessoires en vanadium, sélénium, molybdène …) que l'on rencontre dans certaines séries sédimentaires d'origine terrigène. La dénomination "Roll-front" vient de la forme en rouleau de la minéralisation. La minéralisation se retrouve le plus souvent dans des couches perméables (aquifères), sableuses ou gréseuses, limitées au mur et au toit par des niveaux plus argileux. Les concentrations d'uranium se localisent au front entre une zone amont généralement oxydée ou lessivée, et une zone aval de caractère réducteur. Ce type de minéralisations uranifères est connu aux USA sous la dénomination plus générale de "Sandstone-type uranium deposit (IAEA, 1985), et au Kazakhstan sous le terme de "Zone d'oxydation en couche" (Petrov, 1998).

2.1.2 Formation des Roll-fronts

Dans la formation des gisements de type Roll-front, l'uranium a été introduit dans la roche hôte après la diagenèse, et plus particulièrement par le biais d'eaux oxydantes (Figure 3). L'uranium est en effet bien plus mobile lorsqu'il est oxydé, à l'état de valence (+VI), sous forme d'ions uranyles (UO_2^{2+}).

Identifier les sources d'uranium et des métaux associés pour les dépôts connus ne semble pas être un problème, parce qu'aussi bien la roche hôte interne que les sources externes sont identifiables dans la plupart des sites. Les principales sources sont ignées dans la nature, à savoir du granite uranifère ou des cendres volcaniques. Les débats abondent à propos de ces deux sources possibles, mais la connaissance de l'une ou de l'autre est importante, à la fois comme source et comme critère pour estimer le bien-fondé d'une exploration.

L'uranium est précipité dans la zone saturée de l'aquifère, principalement par des processus de réduction et d'adsorption, généralement l'un des deux processus est dominant. L'uranium dissous dans les eaux oxydantes précipite au niveau des zones réduites, car il passe de l'état de valence (+VI) à l'état de valence (+IV), état dans lequel il est beaucoup moins soluble. La réduction est due à la présence de matériels carbonés en place, tels que des restes de plantes, des minéraux sulfurés, et des introductions tardives dans la formation sédimentaire de substances humiques et parfois de gaz sulfurés (IAEA, 1985). L'adsorption est faite par le biais de la matière organique, des oxydes de fer, de zéolites, d'argiles ou d'oxydes de titane.

Les dépôts d'uranium des Roll-fronts ont ainsi été précipités à l'interface redox d'une solution oxydante, passant à travers un grès réduit comportant de la pyrite. Les solutions oxydantes sont des eaux d'infiltration d'origine météorique à partir des affleurements. Les bassins intramontagneux et plaines marines marginales fournissent des conditions topographiques favorables à l'introduction, le long des bordures affleurantes du bassin, d'eaux de subsurface qui viennent s'infiltrer dans les faciès réduits.

Pour résumer, la formation d'un Roll-front comprend généralement les étapes suivantes :

- dépôt des sables porteurs en environnement continental (ou épicontinental) ;
- réduction de ces sables par l'altération diagénétique de débris de plantes et la formation de pyrite;
- mise en solution de l'uranium par les eaux de subsurface à l'état de valence (+VI) sous forme d'ions uranyles (UO_2^{2+}) ;
- écoulement des eaux souterraines uranifères et oxydantes dérivées de l'altération des roches mères, à l'intérieur des sables porteurs, donnant ainsi naissance à un front d'oxydoréduction se déplaçant lentement vers l'aval hydraulique ;
- l'uranium dissous dans les eaux oxydantes précipite au niveau du front à l'état de valence (+IV) de part sa solubilité beaucoup plus faible en conditions réductrices.

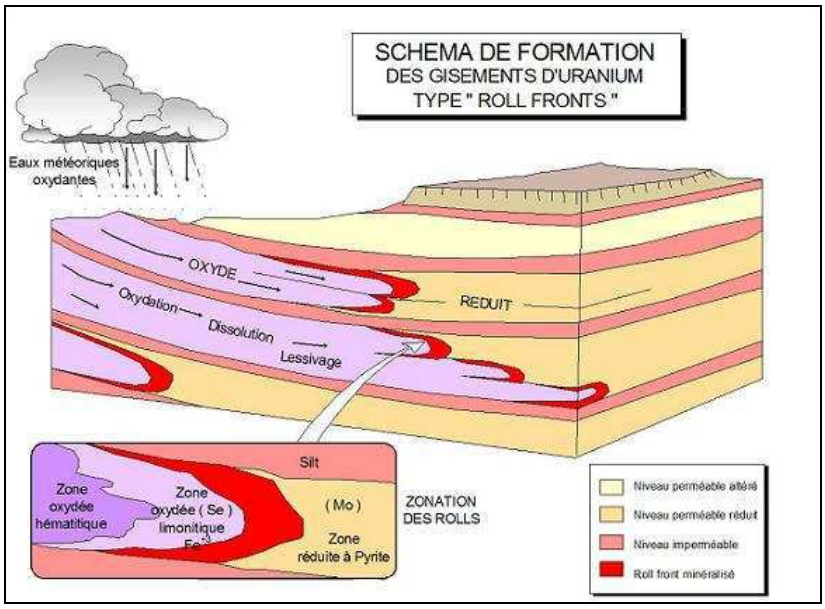


Figure 3 : Formation des gisements de type Roll-front.
Extrait de Coste et Guérin, 2000.

2.2 Minéralisations en uranium

Les minéraux primaires uranifères sont l'uraninite (pechblende), la coffinite et les complexes urano-organiques. La pyrite est quant à elle la gangue minérale la plus commune, et la calcite peut parfois être abondante.

Le type des métaux secondaires, produits par l'altération des environnements superficiels actuels, dépend en grande partie de la disponibilité des métaux-clés tels que le vanadium ou le cuivre. La présence de vanadium aboutit à la formation de la carnotite ou de la tyuyamunite, et le cuivre de la cuprosklodowskite ou de la torbernite. En l'absence de ces métaux, les minéraux secondaires de l'uranium sont communément l'uranophane et l'autunite.

2.2.1 Distribution

Les Roll-fronts sont principalement présents dans des roches d'âge fin crétacé à tertiaire. On peut trouver des Roll-fronts dans des roches plus vieilles, par exemple d'âge jurassique mais ces minéralisations ont été formées par la redistribution d'un minerai originellement tabulaire du tertiaire (IAEA, 1985). Les conditions paléoclimatiques des environnements sédimentaires pour les dépôts des roches hôtes étaient humides, subtropicales à tropicales. Ces conditions permettaient la croissance de forêts abondantes qui fournissaient le matériel végétal aux futures conditions réductrices responsables de la précipitation de l'uranium. Les aquifères "hôtes" favorables sont caractérisés par des charges piézométriques élevées où les conditions anaérobies dans la zone saturée préservent les fossiles carbonés, le bois pyritisé et les conditions sulfato-réductrices qui produisent de la pyrite disséminée.

2.3 Le gisement de Tortkuduk

Les informations suivantes sur le gisement de Tortkuduk sont essentiellement extraites du rapport de Jean-Michel Schmitt et Vincent Lagneau "Modélisation de l'impact prévisionnel de l'exploitation par ISR du gisement uranifère de Tortkuduk (Kazakhstan)", de novembre 2004 (Schmitt et Lagneau, 2004).

2.3.1 Cadre général

2.3.1.1 Situation géographique

Le gisement de Tortkuduk appartient au bassin de Chu-Saryssu, qui constitue avec le Syr-Daria plus au sud, dont il est séparé par la chaîne du Karatau, la méga province sédimentaire uranifère "Turan Est" (Figure 4 et Figure 5). Le bassin de Chu-Saryssu est une dépression d'orientation générale ESE-WNW, limitée au NE par les monts de Chu-Illi, et drainé d'Est en Ouest par le Chu, une rivière essentiellement temporaire.

Le secteur de Tortkuduk, est le prolongement vers le Nord du massif de Muyunkum. C'est une région quasi désertique, avec une couverture quaternaire de fins dépôts sableux éoliens constituant des chaînes de dunes de direction générale NW-SE. Les altitudes absolues varient de 350 m (au Sud) à moins de 200 m (au Nord). La rivière Chu passe quant à elle quelques kilomètres plus au Nord.

Figure 4 : Localisation de l'exploitation étudiée au Kazakhstan.
(Source: The World Fact Book, CIA, US)

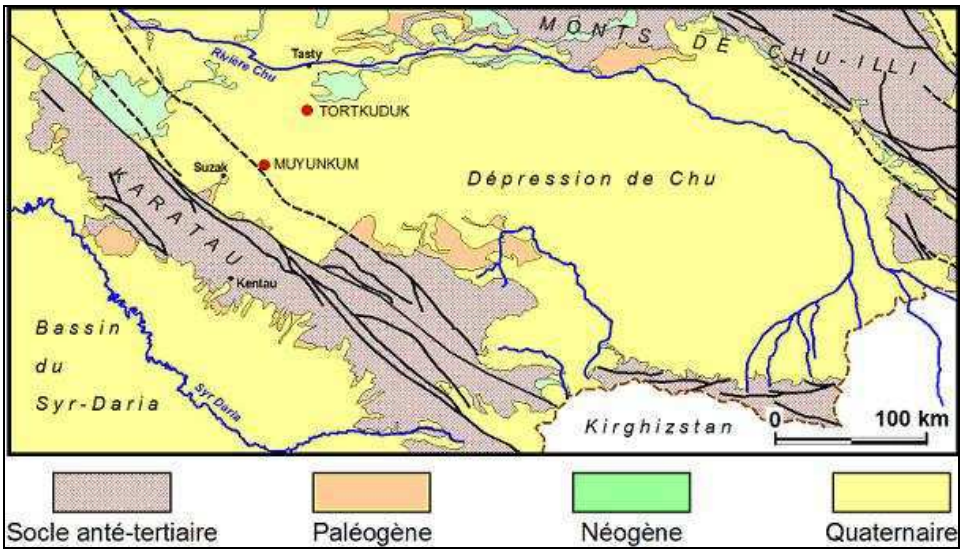


Figure 5 : Géologie simplifiée du bassin de Chu-Saryssu.
Extrait de Schmitt et Lagneau, 2004. Contours schématisés d'après la carte géologique du Kazakhstan au 1/1000000ème.

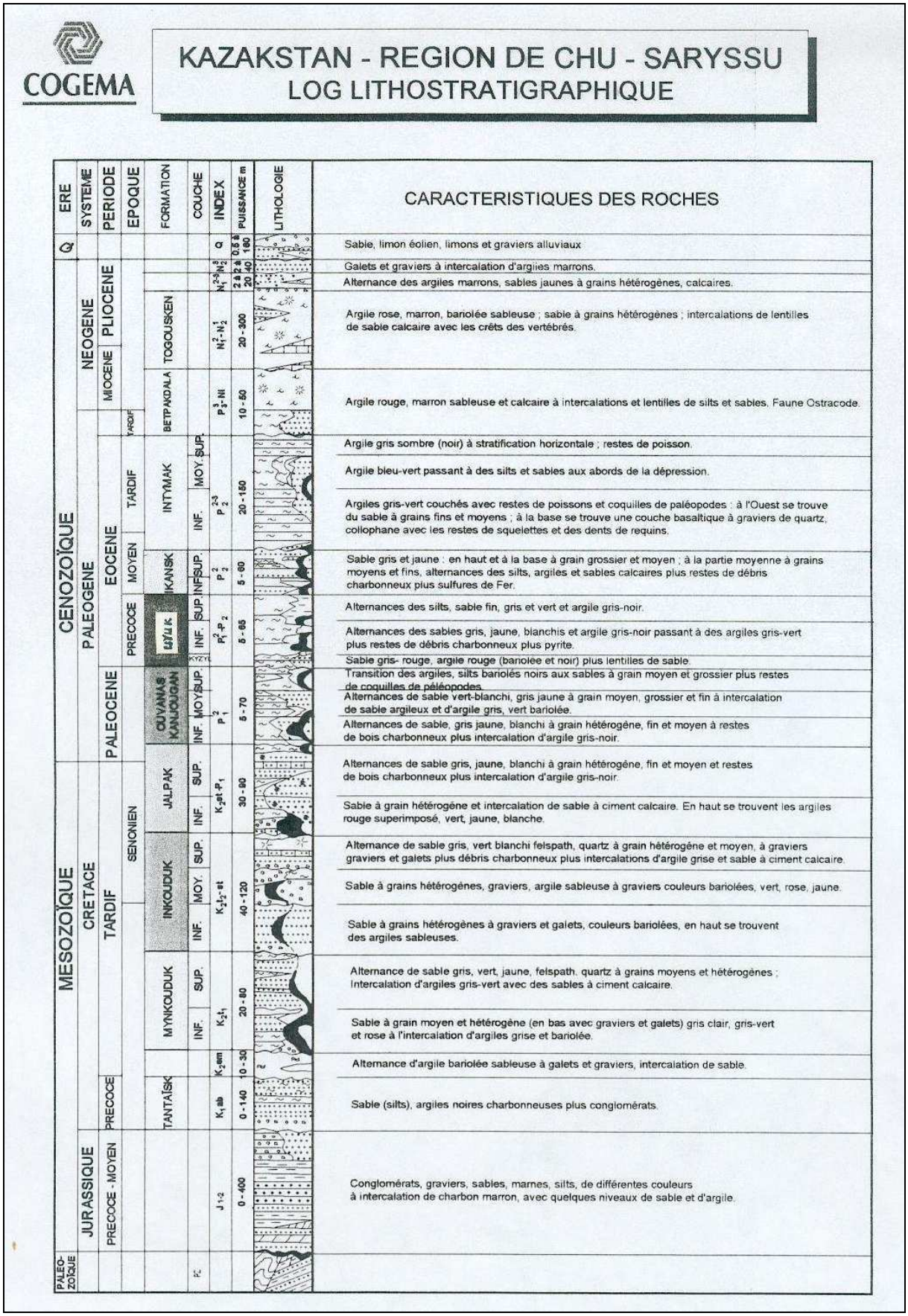


Figure 6 : Lithostratigraphie du bassin de Chu-Saryssu.
Extrait de Schmitt et Lagneau, 2004. En noir, fronts minéralisés.

2.3.1.2 Cadre stratigraphique

La dépression centrale du bassin de Chu est comblée par des sédiments d'âge jurassique et crétacé à quaternaire (Figure 5). La puissance totale du remplissage sédimentaire, dont la stratigraphie est présentée Figure 6, peut dépasser 1000 m. Les sédiments jurassiques et crétacés ne sont présents que dans la partie axiale du bassin. Le crétacé manque au sud en bordure du Karatau, mais comprend, dans le centre du bassin quatre mégaséquences grossières et sableuses à la base : Tantaïsk, Mynkuduk, Inkuduk et Jalpak, les trois dernières présentant régionalement des horizons minéralisés en uranium (Figure 6). La série paléogène fait suite à la précédente sans discontinuité marquée de sédimentation, et comporte quatre formations : Uvanas - Kanjugan (Paléocène), Uyuk (Éocène inférieur), Ikansk et Intymak (Éocène Moyen et Supérieur) toutes les quatre présentant elles-aussi des minéralisations en uranium. La série néogène sablo-argileuse et la couverture quaternaire sont en revanche stériles.

Le gisement de Tortkuduk est porté par l'horizon productif Uyuk. Dans le secteur de Tortkuduk, l'Uyuk correspond à des dépôts margino-littoraux et comprend deux termes (Chichkov et Mendygaliev, 2002) :

- un terme inférieur sableux et aquifère, composé essentiellement de sables terrigènes souvent riches en feldspaths, en matière organique, avec des restes fréquents de poissons, et d'intercalations de lentilles silto-argileuses ;
- un terme supérieur silto-argileux imperméable, d'origine lagunaire ou palustre.

La puissance moyenne de l'aquifère (terme inférieur) dans le secteur de Tortkuduk est évaluée à une vingtaine de mètres.

2.3.2 Minéralisations uranifères

2.3.2.1 Les fronts minéralisés

Les minéralisations uranifères du bassin de Chu-Saryssu appartiennent au type "Roll-front". La carte de la Figure 7 montre la disposition générale des fronts du paléogène dans le secteur des gisements de Kanjugan, Muyunkum et Tortkuduk. Le front relatif au niveau Uyuk, qui nous intéresse ici, est de direction générale NNE, l'écoulement actuel de l'aquifère se faisant vers le NNW. La zone de Muyunkum prolonge vers le Nord le gisement de Kanjugan situé dans le même contexte géologique, mais en est toutefois séparé par un accident NW-SE (faille de Suzak) qui approfondit les minéralisations du compartiment Nord d'environ 100 m (Youdine et Efremov, 1997).

Le gisement de Muyunkum au sens large est divisé en trois parties, Muyunkum Sud (mis en exploitation par Katco, et ci-après dénommé "Muyunkum"), Muyunkum Centre (incomplètement développé) et Muyunkum Nord (ou Tortkuduk).

2.3.2.2 Le gisement uranifère de Tortkuduk

Les premiers travaux de recherche dans la dépression de Chu-Saryssu ont débuté après 1945, mais ne se sont vraiment développés que depuis 1971 (Chichkov et Mendygaliev, 2002). Ce sont les travaux de l'entreprise " Volkov Géologie " en 1972-1990 qui ont permis de découvrir les gisements de Kanjugan et Muyunkum y compris la section de Tortkuduk. L'exploration détaillée de ce secteur a été complétée par SM KATCO en 2001-2003 par forages à la maille 200-100 m x 50 m, aboutissant au calcul final des réserves.

La morphologie des concentrations uranifères exploitables épouse la forme du front d'oxydoréduction de l'Uyuk, beaucoup plus sinueux dans ce secteur que dans celui de Muyunkum Sud (Figure 7). Dans le plan vertical (Chichkov, et Mendygaliev, 2002), les minéralisations présentent des formes de Roll-front classiques, mais aussi de lentilles plus ou moins complexes qui ne se répètent pas de coupe en coupe.

Le gisement comporte deux gîtes distincts :

- le gîte 11y au Nord (Figure 8), de direction générale NE, et d'une longueur de 7 km environ ;
- le gîte 13y au sud, un peu plus profond, de forme générale en "W" ~ouvert vers le NNW, s'étendant sur 8 km environ dans le sens EW et sur 7,5 km dans le sens SN.

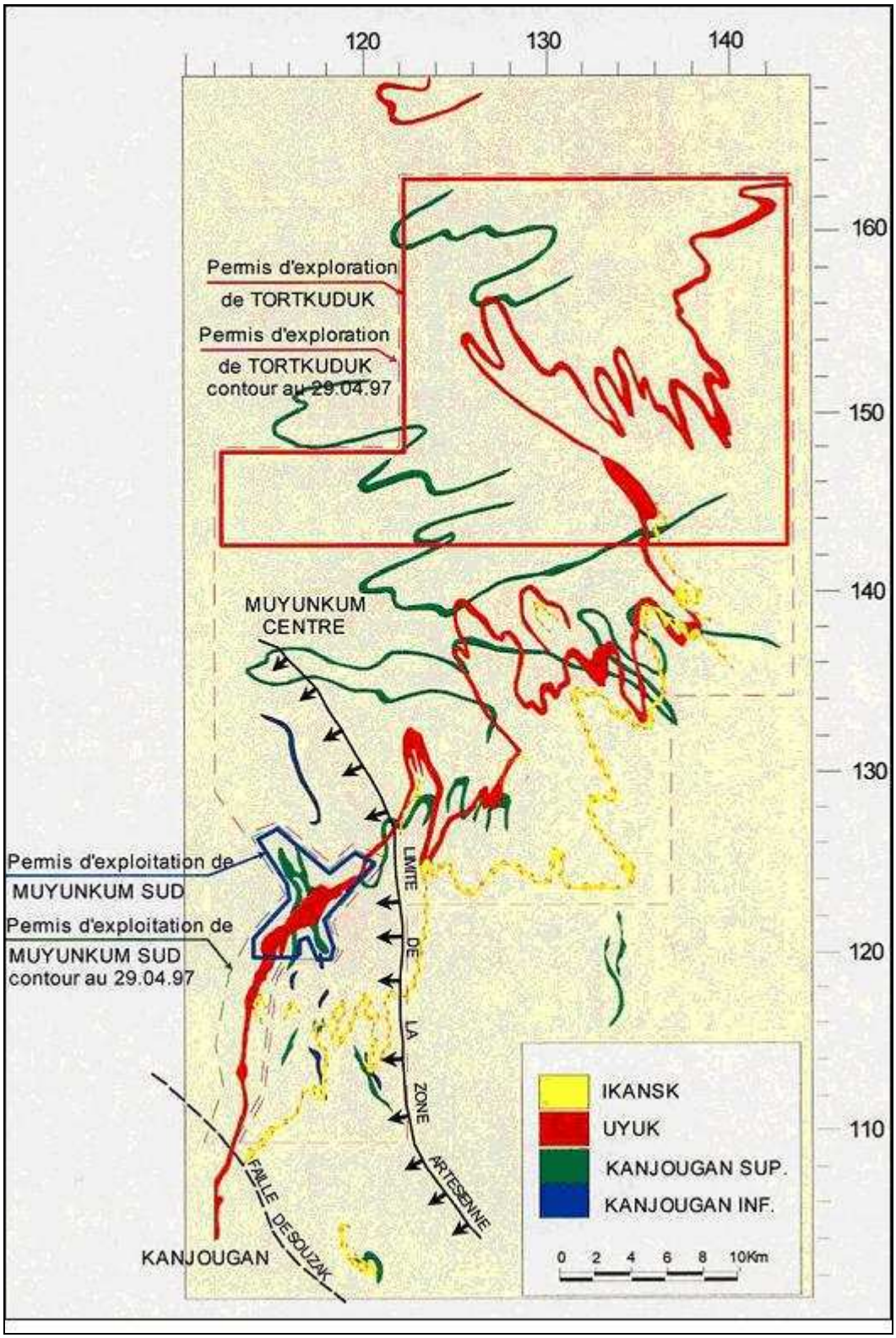


Figure 7 : Cartographie des fronts minéralisés dans les formations du paléogène dans le secteur Kanjougan-Tortkuduk.

Extrait de Schmitt et Lagneau, 2004. Le cadre en rouge indique le permis d'exploitation de Tortkuduk du front minéralisé de l'Uyuk.

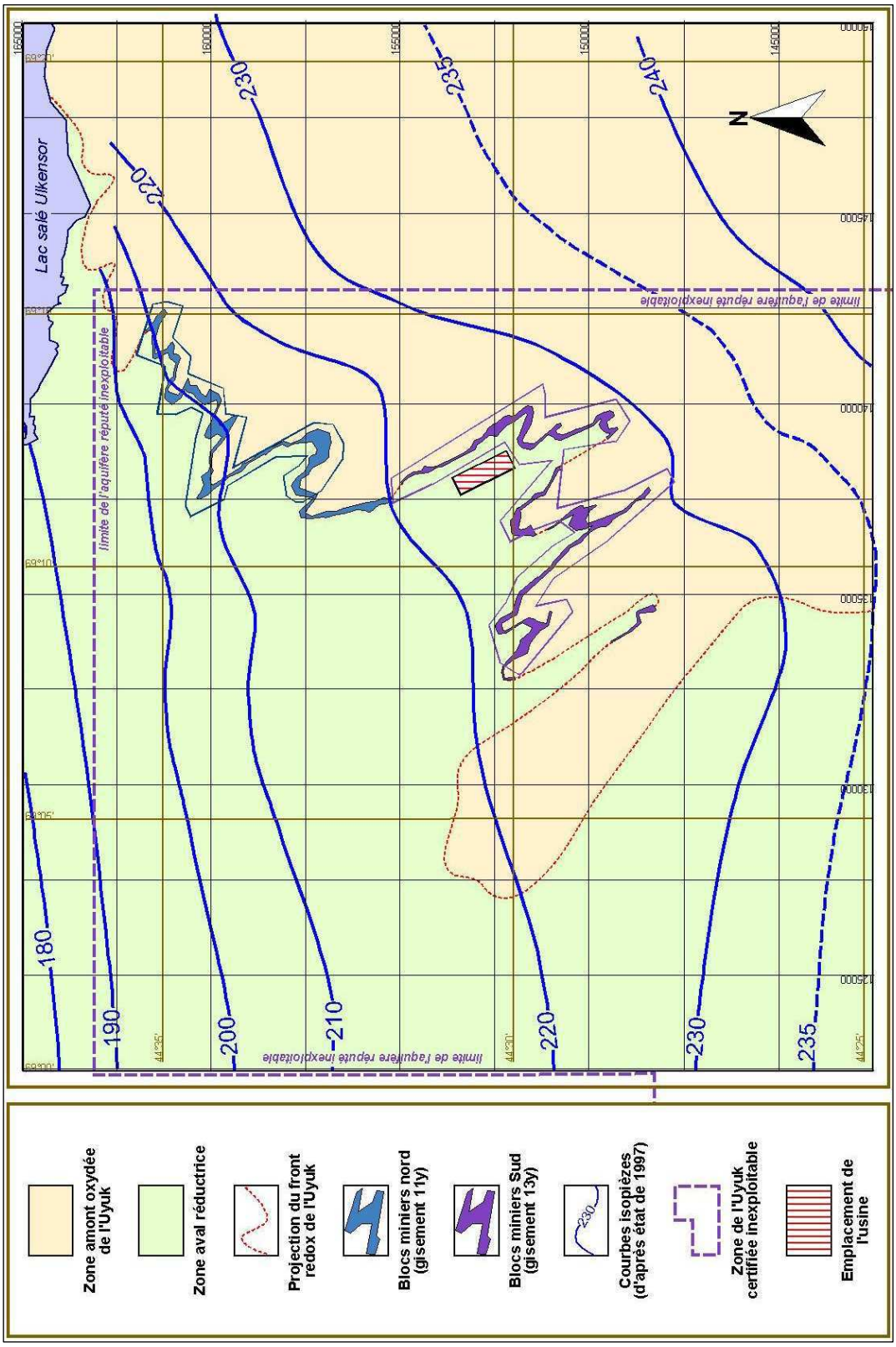


Figure 8 : Permis et bloc miniers du projet Tortkuduk replacés dans la zonalité régionale et la piézométrie de l'Uyuk.

Extrait de Schmitt et Lagneau, 2004. Infrastructure minière d'après projet SM KATCO; coordonnées en noir : grille kilométrique Katco-Volkov; en bistre : grille Pulkovo 42.

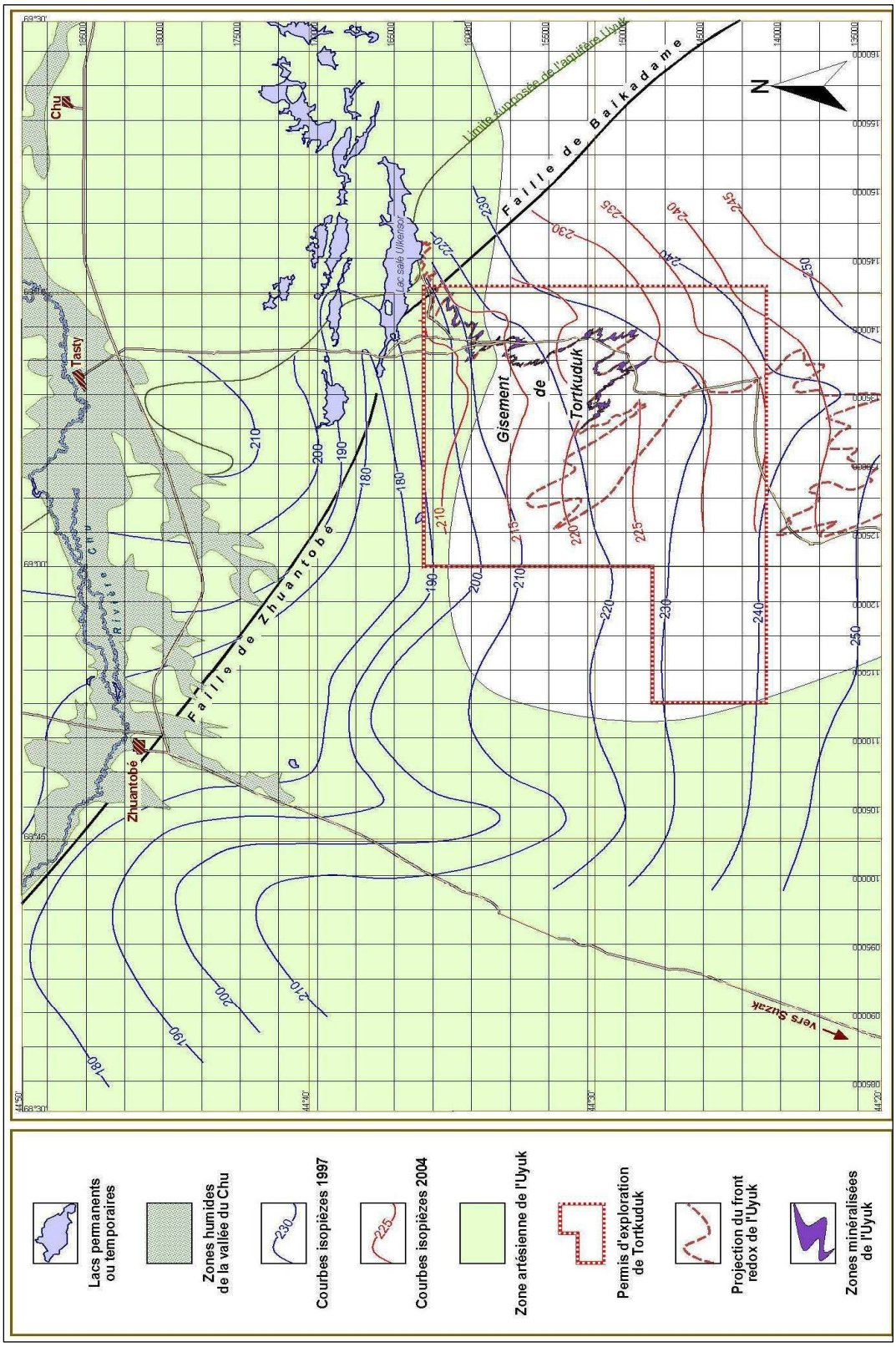


Figure 9 : Hydrogéologie régionale du secteur Tortkuduk-Tasty-Zhuantobé.
Extrait de Schmitt et Lagneau, 2004. L'écoulement régional se fait vers le Nord, en direction de la vallée de la rivière Chu. Coordonnées en noir : grille kilométrique Katco-Volkov; et en bistre : grille Pulkovo 42.

2.3.3 Hydrogéologie

2.3.3.1 Hydrogéologie régionale

Les horizons aquifères reconnus dans le bassin de Chu sont, de haut en bas : les sables et graviers du quaternaire récent, limités à la base par des formations plus argileuses ; les aquifères d'âge paléogène qui constituent l'essentiel des assises productives uranifères, à une profondeur variant de 200 m (au Nord) à 500 m (au Sud), ce sont des sables peu consolidés, sous une épaisse couverture argileuse d'âge éocène supérieur - pliocène ; et enfin, un aquifère très profond, d'âge crétacé, situé sous les formations imperméables à la base des sables éocènes, à une profondeur de 650 m dans la partie centrale du bassin. Ce sont les sables paléogènes, et plus spécifiquement la nappe de l'Uyuk, qui nous intéressent ici. L'essentiel des connaissances hydrogéologiques régionales relatives à cet aquifère, qui s'appuie sur l'état piézométrique de 1997 (Youdine et Efremov, 1997) est résumé par la Figure 9 :

- l'horizon aquifère productif de l'Uyuk est présent sur la majeure partie de la région, mais serait absent au NE, dans la région de Tasty, et au-delà du lac salé Ulkensor ;
- dans la partie sud de la région, l'écoulement général de la nappe de l'Uyuk se fait du Sud vers le Nord et accessoirement du SE vers le NW, cette disposition est compatible avec l'existence de zones de recharge régionales de l'aquifère dans le secteur de la chaîne du Karatau au sud, et à l'ESE du bassin de Chu (Figure 5), comme évoqué par différents auteurs (Youdine et Efremov, 1997 ; Seïtassanov, 2002 ; Sergun, 2002) ;
- par ailleurs, la surface piézométrique dessine un dôme centré au sud du village de Tasty, et l'écoulement paraît se faire vers le SW. Ceci suggère une recharge de l'aquifère paléogène depuis le NE (Sergun, 2002), ce qui est compatible avec la géologie régionale (Figure 5), mais s'accorde difficilement avec la disparition de l'horizon productif ;
- la nappe de l'Uyuk est captive dans toute la région, et artésienne dans la majeure partie de celle-ci. La zone non-artésienne se localise au SE, et coïncide avec les champs de dunes d'altitude élevée (250 m – 300 m) traversé par la piste Muyunkum-Tortkuduk ;
- un sillon piézométrique très marqué s'étend depuis l'extrémité occidentale du Lac Ulkensor en direction de l'ENE, jusqu'au voisinage du village de Zhuantobé et de la vallée de Chu. Ce creux piézométrique se situe à la cote absolue 180 – 170 m. Ces valeurs sont très proches des cotes de surface du lac salé du côté Est, de la rivière Chu au NW, et des zones marécageuses intermédiaires.

Cette disposition conduit à admettre une décharge de la nappe de l'Uyuk dans cette zone, probablement via la structure tectonique de direction ESE-WNW dite faille de Zhuantobé, et une alimentation au moins partielle du Lac Ulkensor, des zones marécageuses, et de la rivière Chu elle-même, par les eaux de l'aquifère Uyuk, voire par les eaux d'autres aquifères du paléogène.

2.3.3.2 Piézométrie de la nappe de l'Uyuk

Dans le secteur du gisement de Tortkuduk lui-même (matérialisé sur la Figure 9 par les contours du permis d'exploitation), la piézométrie de 1997 montre des charges variant en cote absolue de 240 m au sud, à 190 m au Nord. La direction générale d'écoulement est globalement de SN à SSE-NNW dans le secteur de Tortkuduk Nord.

Un autre état piézométrique, illustré en courbes rouges sur la même figure, est donné dans le rapport de 2004 de Nesterov et Tyupenko (2004). L'origine et l'époque des données ayant servi à dresser cet état restent toutes fois imprécises. Le gradient hydraulique à l'échelle du secteur semble un peu plus faible que pour l'état de 1994 ; la charge est toutefois élevée, notamment au Nord.

2.3.3.3 Caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère

Le niveau Uyuk dans le secteur de Tortkuduk a fait l'objet de différentes études hydrodynamiques, à la fois sur certains puits hydrogéologiques, et sur les puits du test pilote (Anonyme_c, 2004). Les principales caractéristiques hydrodynamiques déterminées à Tortkuduk (Tableau 1) sont typiques d'un aquifère captif dans un horizon sableux relativement homogène. Les caractéristiques hydrodynamiques ne semblent pas en outre différer de façon sensible entre les gîtes 11y et 13y (Chichkov et Mendygaliev, 2002 ; Anonyme_d, 2004). La vitesse d'écoulement des eaux souterraines de l'Uyuk à Tortkuduk a été évaluée à 15,6 m/an, pour une pente de la surface piézométrique J = 0,00195.

Tableau 1 : Caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère Uyuk à Tortkuduk. *D'après Anonyme_c, 2004.*

Paramètres	Valeurs	Remarques
Transmissivité moyenne	1,0.10-3 à 1,8.10-3 m²/s	milieu très homogène
Perméabilité *in situ*	5,6.10-5 à 9,9.10-5 m/s	caractéristique d'un sable fin
Diffusivité	T = 6,6 m²/s	
Porosité mesurée	29,1% à 41,22%	Moyenne proche de 35%

Tableau 2 : Données hydrochimiques récentes sur la nappe de l'Uyuk dans le secteur de Tortkuduk.
D'après Anonyme_b, 2001 et Anonyme_e, 2004. Concentrations en mg/L sauf indications contraires.

	T14	T15	T17	1N
	Uyuk minér	**Uyuk amont**	**Uyuk aval**	**Uyuk amont**
Température	21,2	24,5	22	
pH	7,83	7,59	7,76	8,19
Eh mV/Ag	-120	207	-125	265
Cond mS/cm	1123	1109	1168	
TDS calculée	1410	1205	1432	nd
Cl-	122	131	135	142
SO_4^{2-}	164	207	164	182
HCO_3^-	210	200	195	183
$CO3^{2-}$	--	--	--	--
F-	0,5	0,4	0,5	0,46
$NO3^-$	<0,25	1,32	<0,25	<0,25
SiO_2	23,52	32,47	24,79	22
$NH4^+$	<0,1	<0,1	<0,1	--
Na+	130	102	115	111
K+	3	3	3	4
Ca^{2+}	41	68	47	63
Mg^{2+}	25	34	23	30
Al^{3+}	<0,04	<0,04	<0,04	nd
Fe^{3+} tot	nd	nd	nd	<0,05
Mn^{2+}	0,05	<0,02	0,11	<0,02
Cu^{2+}	<0,003	<0,003	<0,003	nd
Pb^{2+}	<0,003	<0,003	<0,003	nd
Zn^{2+}	0,007	0,0066	0,013	nd
UO_2^{2+}	0,004	0,007	0,001	0,4
V	<0,015	<0,015	<0,015	--
Se	<0,0002	0,0075	<0,0002	--
Sn	<0,0025	<0,0025	<0,0025	nd
Cr	<0,002	0,0024	<0,002	nd
As	0,01	0,0095	0,0095	nd
Ra 226 (Bq/l)	38	0,085	0,074	nd

Tableau 3 : Composition chimique des sables minéralisés de l'Uyuk dans le secteur de Tortkuduk.
D'après Anonyme_e, 2004.

Gite	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
11y	90,00	0,26	4,00	2,30	0,01	0,09	0,27	0,08	2,96	0,06
13y	90,07	0,16	4,02	2,24	0,03	0,18	0,21	0,00	3,02	0,07

2.3.4 Contexte géochimique et hydrochimique initial

2.3.4.1 Zonalité de l'aquifère et front d'oxydoréduction dans le secteur de Tortkuduk

L'horizon Uyuk, porteur des minéralisations, est typiquement un gisement de type Roll-front, et présente ainsi une zonalité régionale bien marquée (Figure 8), avec :

- au Sud et à l'Est, c'est à dire vers l'amont compte tenu de la direction générale d'écoulement, des faciès clairs, oxydés ou blanchis ;
- au Nord et à l'ouest, c'est à dire essentiellement vers l'aval, des faciès sombres à verdâtres, et assez riches en matière organique d'origine terrigène ou marine.

Les deux zones sont limitées par un front redox dont le tracé très sinueux (Figure 8 et Figure 9) a été révélé avec précision par les campagnes successives de sondages d'exploration. Les zones minéralisées proprement dites se localisent le long de ce front et déterminent les deux gisements principaux 13y et 11y.

2.3.4.2 Hydrochimie de la nappe de l'Uyuk

Les caractères généraux des eaux de l'Uyuk à Tortkuduk selon la synthèse SM Katco/NPF Verchina de 2002 (Chichkov et Mendygaliev, 2002) sont : une température de 22 à 29°C, un pH entre 7,4 et 7,6, une charge totale dissoute (ou TDS pour Total Dissolved Solids} de 0,7 à 0,9 g/L, et un type chimique sulfato-chloruré calco-sodique.

Il existe beaucoup de documents antérieurs apportant certaines informations partielles sur la chimie des eaux de l'Uyuk, couvrant en partie le secteur de Tortkuduk, mais peu d'analyses complètes. Par analyse complète, on entend ici les analyses fournissant aussi bien des variables d'état du prélèvement (T°C, pH, Eh, …), que des dosages de la silice, des cations et anions majeurs, et des métaux en trace et radioéléments. Seul ce type d'analyse permet le calcul thermodynamique de la spéciation.

Des données à la fois complètes et bien identifiées sont fournies dans le "Point zéro" Safège (Anonyme_b, 2001) pour les sondages T14, T15, T17, ainsi que dans les suivis environnementaux de SM Katco, notamment pour les piézomètres de surveillance du pilote (Anonyme_c, 2004). Les analyses les plus complètes sont fournies dans le Tableau 2.

Le calcul en molalité montre que toutes ces eaux sont de type hydrogéno-carbonaté et chloruré sodique et calcique (sodique et magnésien pour l'eau de T17), avec une composante sulfatée accessoire. Le calcul thermodynamique (à l'aide du logiciel CHESS) réalisé par Schmitt et Lagneau en 2004 montre que la minéralisation totale (TDS reportée dans le Tableau 2) est dans tous les cas assez élevée (1,2 à 1,4 g/L). On notera que ces valeurs sont sensiblement plus élevées que les valeurs rapportées dans les études antérieures (0,7 à 0,9 g/L, Anonyme_c, 2004 et Anonyme_d, 2004).

Au-delà de ces points communs, les analyses présentent toutefois quelques différences notables :

- Les puits T14, T15, et 1N se localisent dans ou à proximité du gîte 11y, mais le puits T17, qui présente un écoulement artésien nauséabond (odeur de H_2S), est assez éloigné vers l'Ouest. Il correspond à l'eau la plus chargée et la plus réductrice et paraît fournir ainsi un bon exemple de l'hydrochimie de la zone aval de l'aquifère.
- Le puits T14 est en plein périmètre minéralisé. Son eau est aussi assez réductrice, et présente la concentration la plus élevée en Radium. Schmitt et Lagneau l'ont retenu dans leur étude comme un exemple de l'hydrochimie de la zone minéralisée dans son état naturel.
- L'eau de T15 se singularise par son potentiel redox fortement positif. C'est aussi l'eau la moins minéralisée, et celle qui présente le pH le plus faible. Son type chimique diffère aussi un peu des deux précédents. Bien que le forage T15 ne soit pas clairement situé en arrière du front redox régional, ces caractères paraissent assez typiques de la zone oxydée, et en l'absence d'autres prélèvements provenant de celle-ci, cette analyse a été retenue dans l'étude précédente comme modèle hydrochimique de la zone amont de l'Uyuk.

2.3.4.3 Minéralogie et géochimie des sables de l'Uyuk

2.3.4.3.1 Pétrographie et composition chimique

L'étude pétrographique et granulométrique des sables de l'Uyuk (Anonyme_e, 2004) montre qu'il s'agit de sables moyennement classés, plutôt fins, les grains sub-sphériques ayant une dimension moyenne de 0,5 à 0,1 mm. La composition chimique moyenne des sables pour les deux gîtes 11y et 13y est donnée dans le Tableau 3. Les deux compositions sont très comparables et correspondent à celle des sables quartzo-feldspathiques (ou arkosiques).

2.3.4.3.2 Composition minéralogique

La composition chimique des sables est intéressante, mais la mise en œuvre des codes de calcul thermodynamique et des outils de simulation nécessitent surtout la connaissance de la nature et de l'abondance des phases minéralogiques. L'étude pétrographique (Anonyme_e, 2004) fournit une composition minéralogique moyenne pour l'Uyuk de Tortkuduk. Cette étude indique que les niveaux minéralisés se composent de quartz (65 – 74 %), de feldspaths (9,5 – 19 %), de micas (muscovite, phlogopite, biotite, 4,5 – 5 %), de minéraux argileux (essentiellement montmorillonite et kaolinite Dara, 2002, 5 – 9 %), de matière organique (0,8 - 2,2 %), de minéraux accessoires (0,4 - 0,9 %) et de carbonates (0,1 - 0,4 %).

Cette composition paraît mieux s'accorder avec celle d'un sable quartzo-feldspathique, et a été retenue pour la construction des modèles thermodynamiques de l'Uyuk (Schmitt et Lagneau, 2004). Les oxy-hydroxydes de fer (hématite, goethite ou " limonite ") sont signalés dans certains échantillons correspondant essentiellement au faciès "oxydé". Bélières (2003) signale par ailleurs que le minerai de Tortkuduk est plus fin, et plus riche en carbone organique, que celui de Muyunkum.

2.3.4.3.3 Minéraux uranifères

Les minéraux uranifères primaires rencontrés sont la coffinite et l'uraninite-pechblende. Ils se localisent à la surface ou aux joints des grains détritiques et se développent parfois sur les débris végétaux. Pour les faciès les plus riches, dont les teneurs pourraient atteindre 2 à 4 %, Diracca (2002) et Brouand (2010) identifient la pechblende comme le seul minéral porteur, accompagné de calcite et de pyrite.

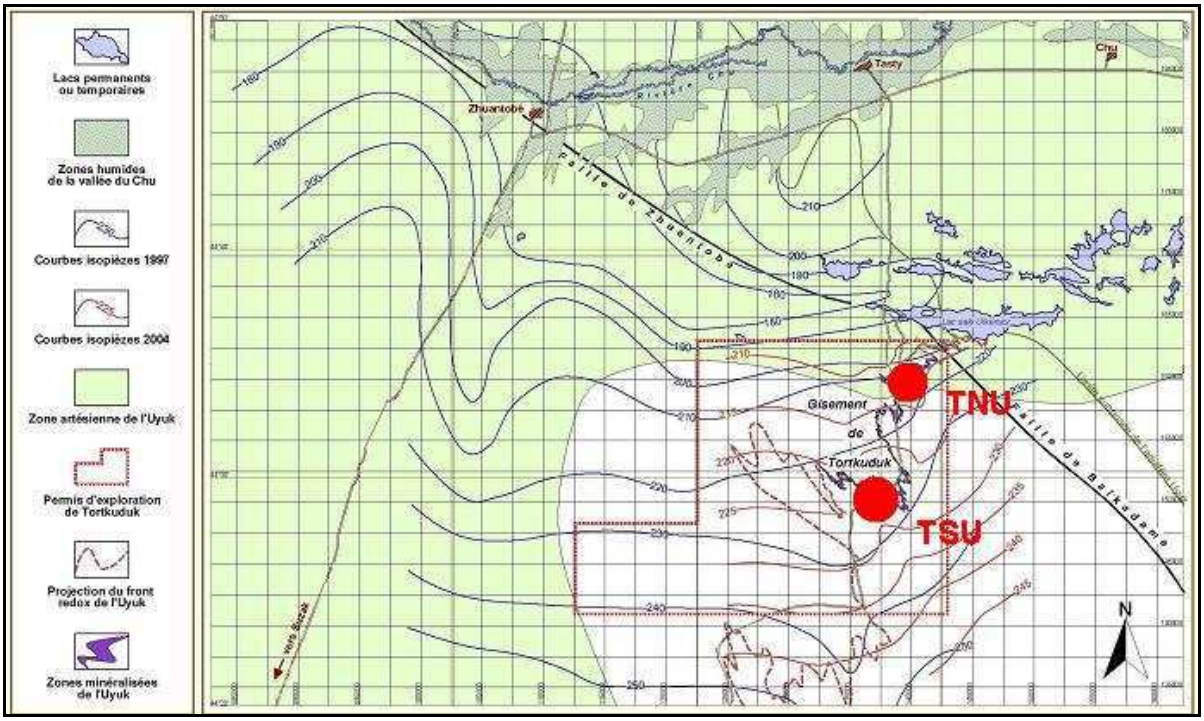


Figure 10 : Localisation des 2 zones d'échantillonnage (TSU et TNU). *Extrait de Schmitt et Lagneau, 2004.*

Figure 11 : Photographies de 3 échantillons prélevés à TSU. *L'échantillon de gauche (TSU 01 02 11 B) correspond à un sable oxydé, les deux autres à des sables réduits.*

2.4 Matériel étudié

Pour ces essais nous avons utilisé des échantillons de minerai provenant du gisement de Tortkuduk. Deux zones de ce gisement ont été échantillonnées (Figure 10) : Tortkuduk Sud (TSU) et Tortkuduk Nord (TNU). La zone TSU a principalement été échantillonnée dans sa partie minéralisée, alors que nous avons choisi d'échantillonner la zone TNU à la fois dans sa partie minéralisée (réduite) et dans sa partie stérile (oxydée) qui est aussi souvent percolée par la solution d'attaque lors de l'exploitation.

Le gisement est contenu dans une série silico-clastique qui présente les hétérogénéités de ce type de formations : alternance de niveaux sableux de granulométrie variables, intercalations argileuses, mais aussi hétérogénéités minéralogiques d'origine sédimentaire ou diagénétique avec sables plus ou moins matures, oxydés ou réduits (Figure 11) etc. Les caractères sédimentologiques influent directement sur le comportement hydrodynamique (perméabilité, porosité) et les équilibres géochimiques. Aussi, nous avons opté de faire les essais sur un échantillon " composite ", représentatif de la minéralogie réelle " moyenne " de chacune de ces zones du gisement (TSU et TNU), permettant de réaliser des lots comparables et homogènes pour des expériences successives et donc de déterminer la phénoménologie globale du procédé ISR (principales réactions de dissolution et de précipitation) ainsi que ses variables majeures.

Trois échantillons composites ont donc été réalisés :

- 1 composite pour la zone minéralisée TSU ;
- 2 composites pour la zone TNU : TNU_RED pour la partie minéralisée, et TNU_OX pour la partie oxydée stérile.

2.4.1 Echantillons TSU

2.4.1.1 Échantillonnage

Les matériaux dédiés aux essais de lixiviation ont été prélevés sur 8 sondages spécifiquement carottés pour cette étude (Figure 12 et Figure 13). Ces forages ont été forés dans la zone de TSU en octobre et novembre 2006. Au total 40 échantillons ont été prélevés lors du levé lithologique de ces carottes pour expédition au laboratoire d'analyse d'Areva, le SEPA (Service d'Études de Procédés et Analyses) à Bessines-sur-Gartempe.

L'expédition de ces échantillons du Kazakhstan au SEPA a été retardée pour des raisons administratives liées à la licence d'exportation. En effet, les échantillons ne sont arrivés que fin août 2007 au SEPA (plus de 9 mois de délais après leur prélèvement). Cette période de latence et le mode de conditionnement ont conduit à une oxydation atmosphérique importante des échantillons. Les conséquences de ce stockage prolongé seront abordées par la suite.

2.4.1.2 Préparation du composite

Ont étés réceptionnés au SEPA 40 échantillons représentant une masse totale d'environ 160 kg. Sur ces 40 échantillons, nous avons écarté 11 échantillons constitués majoritairement de matériel silteux et argileux qui ont une perméabilité trop faible pour réaliser les essais sur colonnes dans les conditions prévues. De plus, ces échantillons présentaient, à priori, moins d'intérêt dans le procédé ISR du fait de leur faible perméabilité *in situ*. Les 11 échantillons écartés ont été mis en attente au congélateur.

Les 29 échantillons restants ont ensuite été soumis aux traitements suivants :

- séchage à 60℃ ;
- tamisage à 6,5 mm afin de séparer les agrégats argileux, qui ont ensuite été stockés au congélateur ;
- concassage du passant à 6,5 mm et tamisage à 2 mm, répété jusqu'à ce que tout l'échantillon passe au tamis 2 mm ;
- quartage ;
- prélèvement de 200 g par échantillon pour analyse des teneurs en U et spectrogamma au SEPA (Ra226, Th234, Uspectro, U/eRa).

Les échantillons présentant une teneur en uranium inférieure à 100 ppm (5 au total), ont été écartés car les teneurs ont été jugées trop faibles par rapport aux moyennes des échantillons reçus. Au final, 24 échantillons prélevés sur 5 des 8 forages carottés ont été retenus pour les essais. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 4**.** Ces prélèvements ont permis de préparer 20 kg de composite TSU au prorata de leurs poids respectifs (Tableau 4).

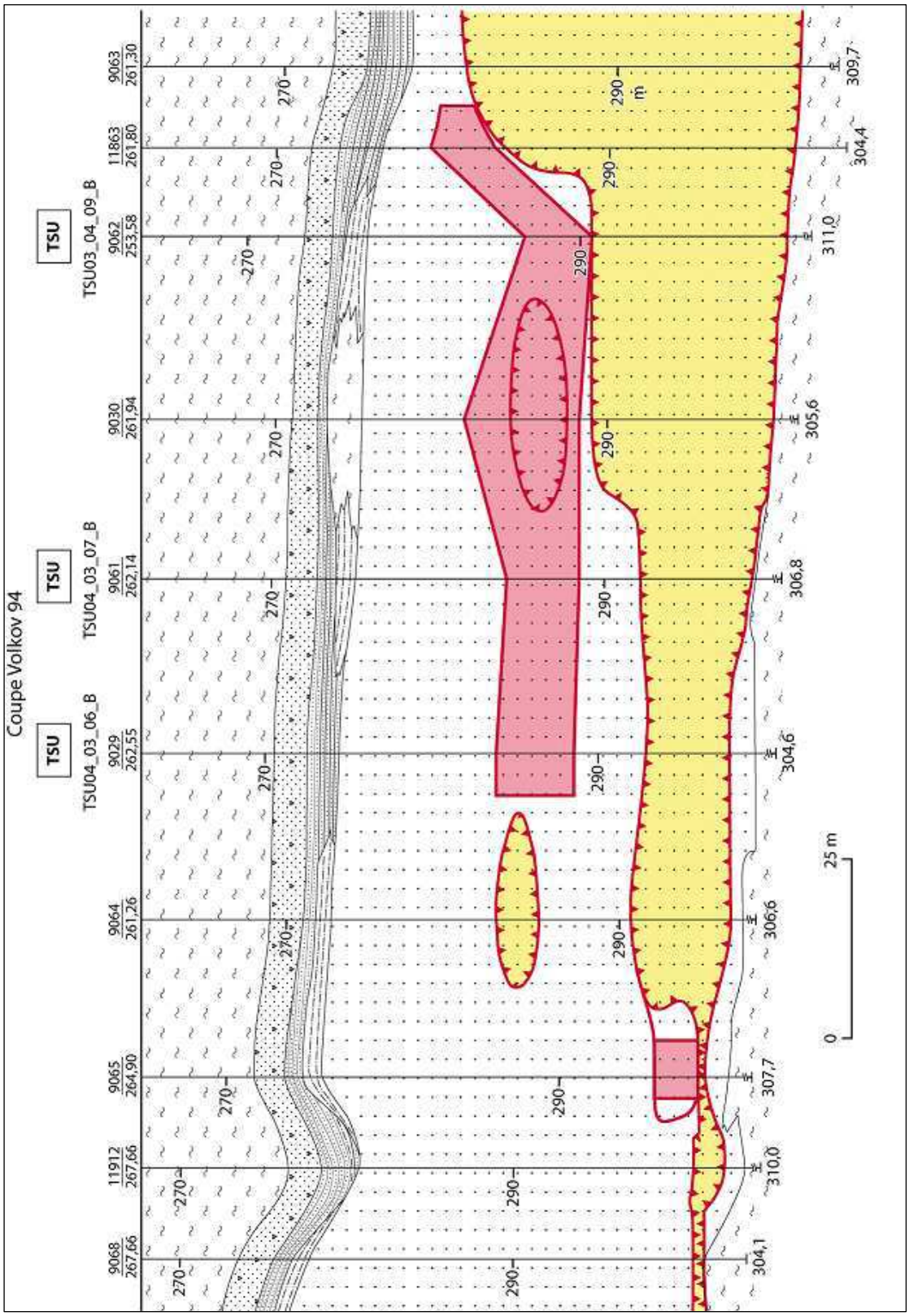


Figure 12 : Coupe Volkov 94 schématisée du gisement TSU dans la zone d'implantation des forages d'échantillonnage.

Les niveaux minéralisés sont en rouge, les niveaux oxydés en jaune. Les sondages marqués TSU sont ceux qui ont été effectués spécifiquement pour cette étude et dont une partie des carottes a été utilisée pour la confection des échantillons composites.

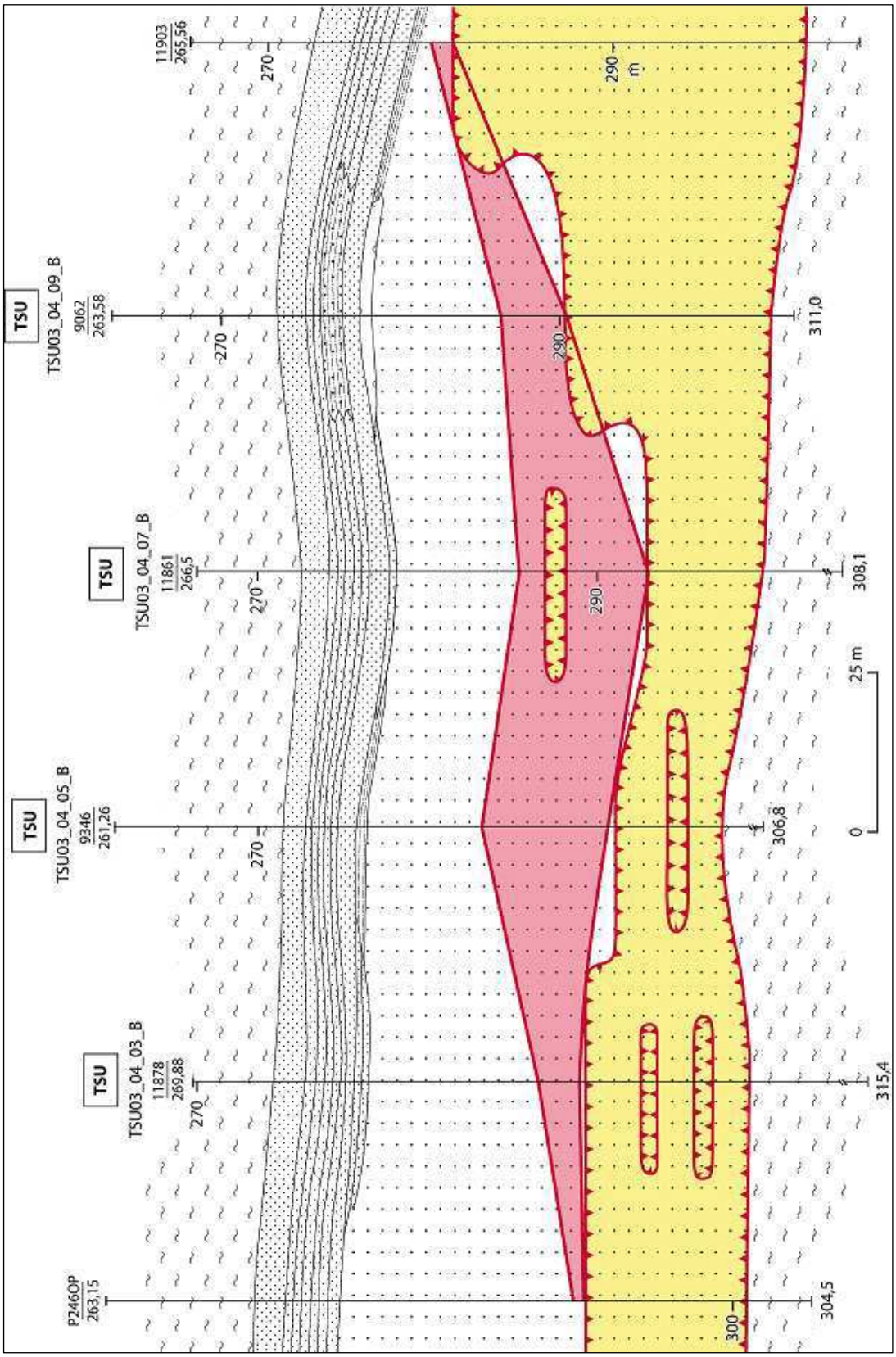
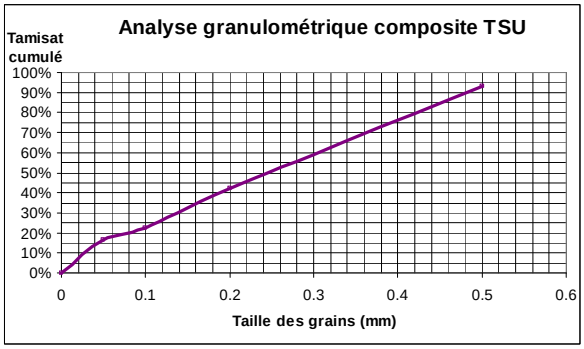


Figure 13 : Coupe Z43-11903 Katco schématisée du gisement TSU dans la zone d'implantation des forages d'échantillonnage.

Les niveaux minéralisés sont en rouge, les niveaux oxydés en jaune. Les sondages marqués TSU sont ceux qui ont été effectués spécifiquement pour cette étude et dont une partie des carottes a été utilisée pour la confection des échantillons composites.

Tableau 4 : Caractéristiques des 24 échantillons ayant servi à la préparation du composite TSU. STF (Sable Très Fin), SF (Sable Fin), SM (Sable Moyen), SG (Sable Grossier), STG (Sable Très Grossier).

	n°ech.	Profondeur		Description échantillons	métrage	Poids (kg)	Calcul (kg/m)	<6.5mm (g)	%	U chimie (ppm)
		debut (m)	fin (m)							
TSU_01_02_11_B	3	292	290.7	SM réduit	1.3	6.88	5.3	5636	7.18	3055
TSU_01_02_11_B	4	290.7	289.4	SF réduit à passées argileuses	1.3	7.33	5.6	5770	7.35	5469
TSU_01_02_11_B	5	290.2	290	SF à nodules d'argile jaune	0.2	0.87	4.4	619	0.79	3500
TSU_01_02_11_B	6	289	287.55	SF réduit à passées argileuses	1.45	9.85	6.8	6948	8.85	2034
TSU_01_02_11_B	7	287.55	286.75	SF réduit	0.8	4.15	5.2	3518	4.48	1994
TSU_01_02_11_B	8	286.75	285.45	SF a STF réduit avec lits argileux	1.3	6.40	4.9	5002	6.37	992
TSU_01_02_11_B	10	283.5	282.3	argile silt et STF gris fonce/vert fonce	1.2	7.16	6.0	3606	4.59	117
TSU_01_02_11_B	11	282.3	280.85	SF reduit	1.45	0.86	0.6	6991	8.91	1687
TSU_01_03_13_A	5	286	285.5	SM reduit avec galets d'argile	0.5	3.59	7.2	2133	2.72	604
TSU_01_03_13_A	6	285.5	285	SM reduit avec galets d'argile	0.5	2.15	4.3	1545	1.97	548
TSU_01_03_13_A	7	285	284.5	SM reduit avec galets d'argile	0.5	1.92	3.8	1269	1.62	1867
TSU_01_03_13_B	8	284.5	284	SM reduit avec galets d'argile	0.5	2.13	4.3	1668	2.12	875
TSU_01_03_13_B	9	282	281.35	SM reduit avec galets d'argile	0.65	3.45	5.3	2598	3.31	447
TSU_01_03_13_B	10	281.35	280.95	SM reduit avec galets d'argile	0.4	2.08	5.2	1374	1.75	2366
TSU_01_03_13_B	11	280.75	280.3	SM reduit avec galets d'argile	0.45	2.34	5.2	1847	2.35	1389
TSU_01_03_13_A	14	279.3	278.8	SF reduit avec galets d'argile	0.5	2.60	5.2	1730	2.20	1486
TSU_03_04_03_B	3	298.1	297.35	sable (grossier, fin, silt) reduit	0.75	2.80	3.7	1603	2.04	2477
TSU_03_04_03_B	4	293	292.4	SM reduit	0.6	2.96	4.9	1925	2.45	707
TSU_04_03_06_B	1	288	286.5	SM gris clair avec galets d'argile	1.5	3.57	2.4	5766	7.34	969
TSU_04_03_06_B	2	286	284	SM gris foncé à passées argileuses	2	5.37	2.7	3515	4.48	120
TSU_04_03_06_B	3	284	283.5	SM gris foncé à passées argileuses	0.5	4.79	9.6	1351	1.72	2180
TSU_04_03_07_B	1	288.9	288.4	SM / SG argileux gris	0.5	7.03	14.1	2124	2.71	775
TSU_04_03_07_B	2	288.4	287.2	SM / SF gris fonce	1.2	7.73	6.4	6529	8.32	1346
TSU_04_03_07_B	3	286	284.9	SF/ SM gris fonce	1.1	1.92	1.7	3436	4.38	279
				TOTAL	**21.15**	**99.93**		**78503**	**100**	**1662**



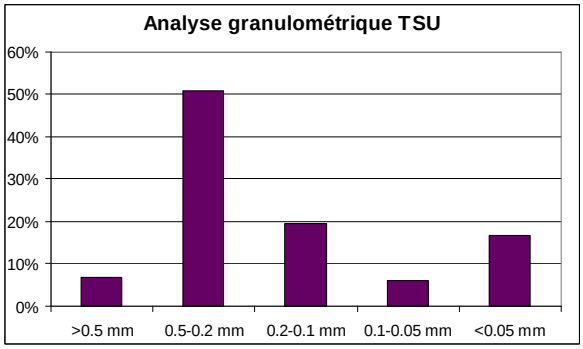


Figure 14 : Résultats de l'analyse granulométrique du composite TSU. *Analyses SEPA*

Tableau 5 : Composition chimique du composite TSU – Éléments majeurs. *Analyses SEPA*

%massique	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	U	CO_3^-	Corg	Stot	FeO
TSU	87.07	5.97	1.28	0.01	0.26	0.23	0.56	1.45	0.20	0.04	0.18	0.01	0.07	0.23	0.15

2.4.1.3 Caractéristiques du composite

Le composite TSU a été caractérisé par (Figure 14, Tableau 5 et Tableau 6) :

- analyse granulométrique au SEPA ;
- analyse chimique au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du CNRS à Vandœuvre-lès-Nancy ;
- DRX au laboratoire de Géologie du Centre de Géosciences de Mines ParisTech.

L'analyse granulométrique du composite indique un sable argileux, mal classé, avec une dimension moyenne de grain de 0,25 mm. La composition chimique du composite est celle d'un sable quartzo-feldspathique. Sa teneur en uranium est de 1794 ppm, ce qui est élevé par rapport à la teneur moyenne dans le gisement qui est de l'ordre de 800 ppm. La teneur en carbonates est faible. Du point de vue minéralogique, l'analyse DRX révèle que TSU est composé de quartz (95 %) et de feldspaths (5 %), ce qui s'accorde avec l'analyse chimique. Par contre, les phases minérales en faible proportion et/ou mal cristallisées ne sont pas décelées par la DRX. Ceci est en particulier le cas des minéraux porteurs d'uranium et des sulfures (pyrite), qui ont en revanche une importance cruciale dans la phénoménologie de l'ISR.

Tableau 6 : Résultats des analyses DRX des composites TSU et TNU. *Analyses Mines ParisTech. Le symbole * correspond à un % inférieur à 5. Plus le nombre de * est élevé, plus le % se rapproche de 5. L'analyse chimique montre que les éléments tels que Al_2O_3, Na_2O ou K_2O sont en proportion très faible dans les composites, ce qui confirme les faibles teneurs en feldspath obtenues par DRX. Les résultats présentés ci-dessus pour les composites TNU sont les moyennes des résultats obtenus sur les duplicats.*

NOM		MINERAUX (étude semi- quantitative)							Analyses chimiques sur les composites (%)		
COMPOSITE	GRANULOMETRIE	QUARTZ	MICROCLINE	ALBITE	MUSCOVITE	PYRITE	ARGILES	CALCITE	Al_2O_3	Na_2O	K_2O
TNU OX	> 1mm	95	**	*	*			5	2.97	0.34	1.46
	> 0,5 mm	100	*								
	> 0,2 mm	100	**		*						
	> 0,1 mm	95	5	***			*				
	> 0,05 mm	95	5	****	***		**				
	< 0,05 mm	95	5	****	***		***				
TNU RED	> 1mm	100	*			**			2.48	0.16	0.85
	> 0,5 mm	100	*								
	> 0,2 mm	100	*								
	> 0,1 mm	95	5	***		**	*				
	> 0,05 mm	95	5	****	**	**	**				
	< 0,05 mm	95	5	***	**	***	***				
TSU		95	5						5.97	0.56	1.45

	Composite	TNU OX	TNU RED	TSU
	Granulométrie	< 0,05 mm	< 0,05 mm	TOTAL
% ARGILES (étude semi-quantitative)	KAOLINITE	25	25	25
	ILLITE	10	10	10
	SMECTITE	30	60	60
	ILL/SMECT	35	5	-
	CHL/SMECT	-	-	5

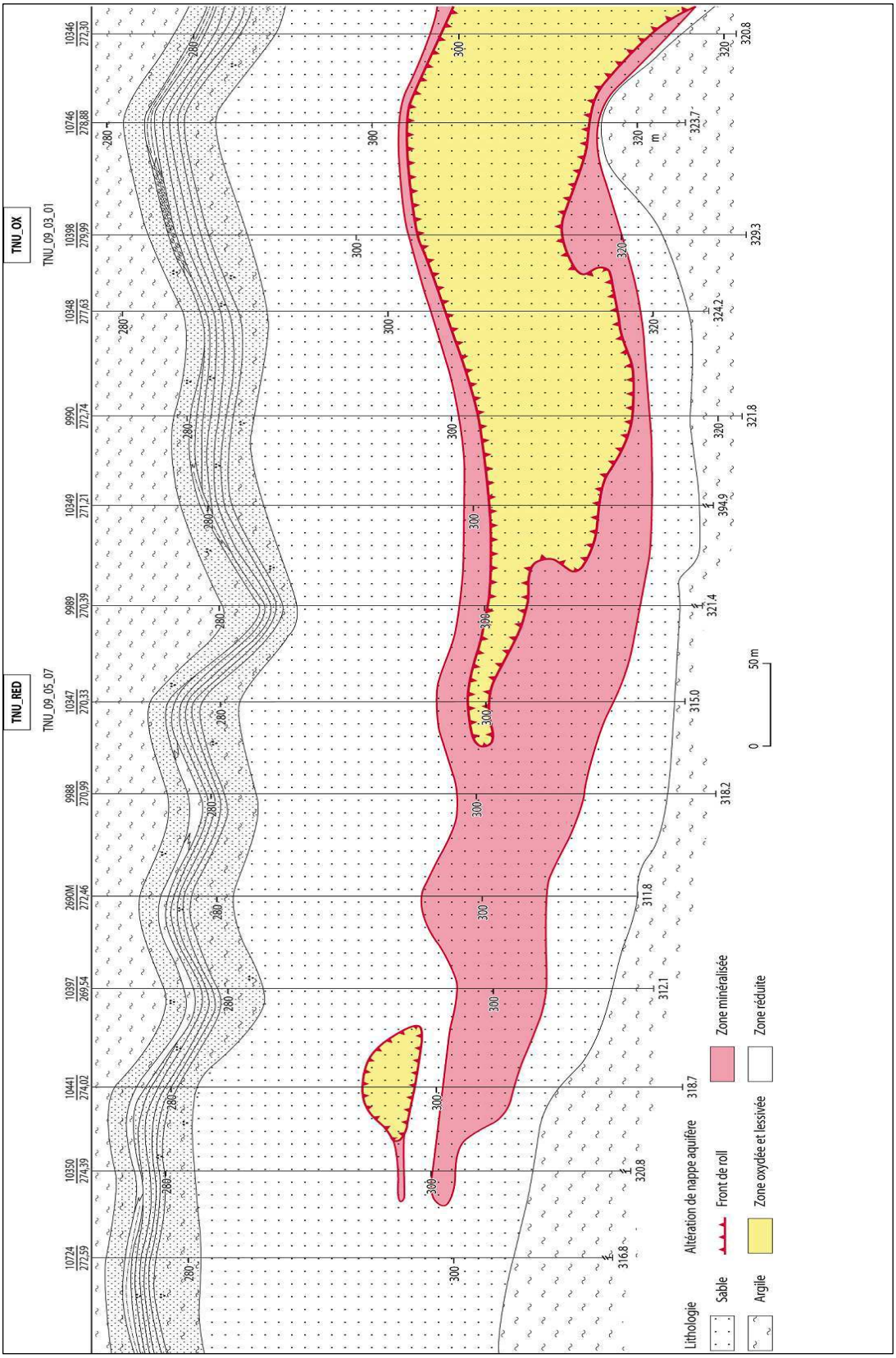


Figure 15 : Coupe schématisée P140 Katco du gisement TNU dans la zone d'implantation des forages d'échantillonnage.

Les niveaux minéralisés sont en rouge, les niveaux oxydés en jaune. Les sondages marqués TNU sont ceux qui ont été effectués spécifiquement pour cette étude et dont une partie des carottes a été utilisée pour la confection des échantillons composites.

2.4.2 Echantillons TNU

2.4.2.1 Échantillonnage

3 forages ont été carottés dans la zone TNU en juillet 2008 (Figure 15) pour l'obtention de nouveaux prélèvements dans des conditions d'échantillonnage mieux contrôlées, en particulier en évitant que les échantillons restent à l'état humide après prélèvement. Ces forages correspondent à l'emplacement de puits injecteurs dans le bloc 09 mis en production fin 2008 :

- La carotte 09_05_08 a été forée au niveau du front du roll-front, elle est donc principalement composée de matériel minéralisé en uranium.
- La carotte 09_05_07 a été forée dans la partie moyenne (ailes) du roll-front, elle est composée de deux niveaux minéralisés superposés et séparés par une zone lessivée oxydée et stérile.
- La carotte 09_03_01 a été forée à l'arrière du roll-front, elle est uniquement composée de matériel oxydé et stérile.

Les levés géologiques, réalisés immédiatement après forage, ont permis d'individualiser les échantillons en fonction de leur couleur, de leur granulométrie (argiles, silts, sables très fins à grossiers) et de leur nature (argileux, non argileux). Les forages ont été carottés par carottier simple, et certains échantillons ont été anormalement injectés par les boues de forage. C'est en particulier le cas du forage 09_05_08 qui de ce fait a été écarté de l'échantillonnage. Les échantillons sableux (perméables) ont été nettoyés de leur cortex extérieur pénétré par la boue. Les échantillons ont ensuite été séchés à 50℃ et emballés dans des sach ets plastiques hermétiques dans les plus brefs délais afin de limiter l'oxydation atmosphérique. En effet, l'oxydation est plus active tant qu'un film d'humidité favorise les réactions chimiques.

Un total de 38 échantillons, soit 80 kg environ, ont ainsi été expédiés au SEPA. Cette fois-ci, l'expédition a été plus rapide, les échantillons ont été réceptionnés au SEPA fin août 2008 (délai de 1 mois).

Tableau 7 : Caractéristiques des 14 échantillons ayant servi à la préparation du composite TNU_RED.
STF *(Sable Très Fin),* ***SF*** *(Sable Fin),* ***SM*** *(Sable Moyen),* ***SG*** *(Sable Grossier),* ***STG*** *(Sable Très Grossier).*

COMPOSITE MINERALISE: TNU_RED		Etat initial				Composite	
TNU_09_05_07_A		longueur		M kg	M (%)	M (%)	M kg
N°Ech.	Description échantillons	l(m)	l(%)				
4_2	SM vert clair (réduit)	0.45	6%	1.85	6%	6%	0.84
5_1	SM/G vert clair (réduit) avec qq galets d'argile	0.5	7%	2.55	8%	7%	0.93
6_1	SM vert clair (réduit)	0.4	5%	2.35	7%	5%	0.74
6_2	SM/G vert clair (réduit)	0.6	8%	3.36	11%	8%	1.12
6_4	SM/G gris foncé (réduit) à passées argileuses	0.2	3%	0.90	3%	3%	0.37
7_1	SM gris foncé (réduit)	0.37	5%	2.09	7%	5%	0.69
7_2	SM/G gris foncé (réduit) à passées argileuses	0.1	1%	0.63	2%	1%	0.19
7_3	SM gris foncé (réduit) à passées argileuses	1	13%	3.69	12%	13%	1.86
7_4	SM gris foncé (réduit) à passées de STF argileux	0.7	9%	1.23	4%	9%	1.30
9_3	SM gris clair (légèrement réduit)	0.25	3%	0.65	2%	3%	0.47
9_5	SG gris foncé (réduit)	0.4	5%	1.44	5%	5%	0.74
9_6	SG gris foncé (réduit) à passées argileuses	1.1	15%	4.84	15%	15%	2.05
9_7	SM/G gris foncé (réduit) à passées argileuses	0.6	8%	3.43	11%	8%	1.12
10_1	SG/TG gris foncé (réduit) à passées argileuses	0.85	11%	2.82	9%	11%	1.58
		7.52	**100%**	**31.81**	**100%**	**100%**	**14.00**

Tableau 8 : Caractéristiques des 19 échantillons ayant servi à la préparation du composite TNU_OX.
STF *(Sable Très Fin),* ***SF*** *(Sable Fin),* ***SM*** *(Sable Moyen),* ***SG*** *(Sable Grossier),* ***STG*** *(Sable Très Grossier).*

COMPOSITE STERILE: TNU_OX		Etat à l'arrivée				Composite	
TNU_09_03_01_A		longueur		M kg	M (%)	M (%)	M kg
N°Ech.	Description échantillons	l (m)	l(%)				
5_6	SM jaune foncé (oxydé)	0.5	7%	2.77	8%	7%	0.95
5_7	SM jaune clair (peu oxydé)	0.35	5%	2.16	6%	5%	0.66
6_1	SM jaune clair (peu oxydé)	0.26	4%	2.61	7%	4%	0.49
6_2	SM jaune foncé (oxydé)	1.22	17%	5.23	15%	17%	2.31
6_3	SG jaune foncé (oxydé)	0.13	2%	0.60	2%	2%	0.25
6_4	SM jaune foncé (oxydé)	0.12	2%	0.62	2%	2%	0.23
6_5	SM jaune foncé (oxydé)	0.09	1%	0.31	1%	1%	0.17
6_6	SG jaune foncé (oxydé)	0.25	3%	1.48	4%	3%	0.47
6_7	SM/G jaune foncé (oxydé) à passées argileuses	0.53	7%	2.24	6%	7%	1.00
6_8	SM jaune foncé (oxydé)	0.7	9%	3.02	9%	9%	1.33
6_9	SF jaune clair (peu oxydé)	0.54	7%	2.71	8%	7%	1.02
6_10	SM jaune clair (peu oxydé)	0.15	2%	0.95	3%	2%	0.28
6_11	SF jaune clair (peu oxydé)	0.15	2%	1.16	3%	2%	0.28
7_1	SF gris clair (légèrement réduit) qq grains de quartz	0.6	8%	2.79	8%	8%	1.14
7_2	SM jaune clair (peu oxydé) avec lentilles argileuses	0.4	5%	0.89	3%	5%	0.76
7_4	SM jaune clair (peu oxydé) avec lentilles argileuses	0.15	2%	0.56	2%	2%	0.28
7_5	SM jaune foncé (oxydé) avec lentilles argileuses	0.9	12%	3.45	10%	12%	1.71
7_6	SM gris clair (légèrement réduit) avec argiles riches en MO	0.15	2%	0.56	2%	2%	0.28
7_7	SM jaune foncé (oxydé)	0.2	3%	1.21	3%	3%	0.38
		7.39	**100%**	**35.32**	**100%**	**100%**	**14.00**

2.4.2.2 Préparation des composites

Deux composites ont été réalisés : TNU_OX (oxydé) et TNU_RED (réduit).

Le composite TNU_OX a été préparé à partir des échantillons provenant de la carotte 09_03_01 (arrière du roll-front), et le composite TNU_RED à partir des échantillons de la carotte 09_05_07 (aile du roll-front).

Contrairement aux échantillons TSU, les échantillons TNU n'ont pas été concassés.

Les échantillons de chacune des 2 carottes ont été préparés selon la procédure suivante :

- tamisage à 2 mm ;
- les blocs argileux et agglomérats sable-argile à dominance argileuse ont été mis de côté ;
- les agglomérats sableux ont été désagrégés à la cuillère pour obtenir un tout passant à 2 mm ;
- les échantillons ont été quartés pour mettre de côté :
    - 5 g qui ont été porphyrisés pour les analyses U et spectro gamma au SEPA (Ra226, Th234, Uspectro, U/eRa) ;
    - de 170 à 2300 g selon les échantillons, pour la préparation des composites (Tableau 7 et Tableau 8) ;
    - 200 g pour une étude granulométrique au SEPA si la masse restante le permet.

Au total, 14kg de chacun des composites ont été préparés à partir des échantillons au prorata de leur longueur dans chacune des carottes (Tableau 7 et Tableau 8).

2.4.2.3 Caractéristiques des composites TNU

Les composites TNU (TNU_OX et TNU_RED) ont été caractérisés par (Figure 16, Tableau 6, Tableau 9 et Tableau 10:

- analyse granulométrique au SEPA ;
- analyse chimique au SEPA ;
- DRX au laboratoire de Géologie du Centre de Géosciences de Mines ParisTech.

Afin de tester la représentativité des lots de 200 g de composite prévus pour les essais batchs, des analyses chimiques ont été réalisées sur 3 lots de 200 g pour chaque composite (Tableau 9), et les analyses granulométriques ainsi que la DRX sur 2 lots de 200 g pour chaque composite.

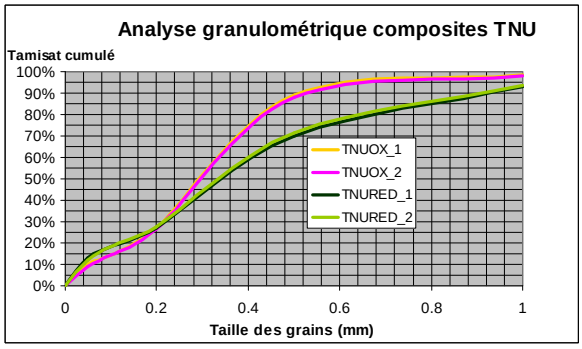
De plus, les analyses DRX ont été réalisées sur chaque fraction granulométrique des composites, car certaines phases minéralogiques, présentes en faible quantité, telles que la pyrite par exemple, sont liées aux fractions fines et ne seraient pas détectées si cette analyse était réalisée sur le composite global, ainsi qu'il en a été pour TSU.

Tableau 9 : Étude de la représentativité chimique des lots de composite TNU.
De même que pour la granulométrie, les résultats présentés ci-dessus indiquent une bonne représentativité (moyennes des coefficients de variation <5%) des lots de 200g de composites.

		TNURED 1	TNURED 2	TNURED 3	moy	écart type	Coeff. Variation %	TNUOX 1	TNUOX 2	TNUOX 3	moy	écart type	Coeff. Variation %
SiO2	%	79.68	79.18	79.86	79.57	0.36	0.45%	70.25	69.71	68.24	69.40	1.04	1.50%
Al2O3	%	2.47	2.48	2.52	2.49	0.03	1.08%	2.98	2.97	3.01	2.99	0.02	0.74%
Fe2O3	%	0.97	1.20	1.21	1.13	0.14	12.16%	0.83	0.79	0.83	0.82	0.02	2.67%
MnO	%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	3.34%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	3.86%
MgO	%	0.11	0.10	0.10	0.10	0.00	2.98%	0.07	0.07	0.07	0.07	0.00	0.79%
CaO	%	0.13	0.13	0.13	0.13	0.00	3.45%	0.29	0.30	0.31	0.30	0.01	2.92%
Na2O	%	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	7.52%	0.32	0.34	0.37	0.34	0.03	7.75%
K2O	%	0.84	0.85	0.87	0.85	0.01	1.59%	1.45	1.46	1.47	1.46	0.01	0.80%
TiO2	%	0.09	0.08	0.08	0.08	0.01	6.35%	0.07	0.06	0.07	0.07	0.00	4.84%
P2O5	%	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	6.10%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	1.01%
U	ppm	617	626	615	619	6	0.95%	7	6	6	6	1	9.12%
CO3-	ppm	10000	8380	9640	9340	851	9.11%	5150	4150	3860	4387	677	15.43%
Corg	%	0.03	0.03	0.04	0.03	0.00	1.88%	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	12.93%
						moy	4.38%					moy	4.95%

Tableau 10 : Composition chimique des composites TNU – Éléments majeurs.
Moyennes de 3 prélèvements testés (Analyses SEPA). Ces analyses comportent un « manque » sur les quantités de silice dosées, mais les valeurs pour les autres éléments sont correctes.

%massique	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	U	CO_3^-	Corg	Stot
TNUOX	69.40	2.99	0.82	0.01	0.07	0.30	0.34	1.46	0.07	0.02	0.00	0.44	0.01	0.35
TNURED	79.57	2.49	1.13	0.01	0.10	0.13	0.17	0.85	0.08	0.01	0.06	0.93	0.03	0.36



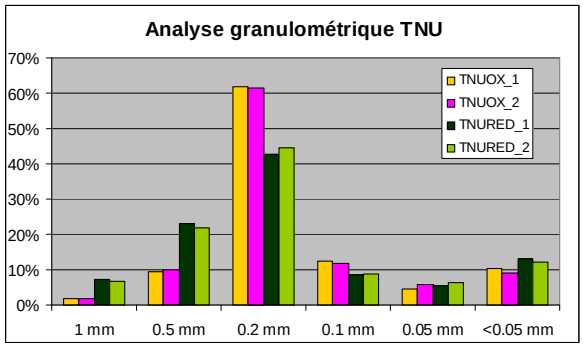


Figure 16 : Résultats des analyses granulométriques des composites TNU.
Analyses SEPA. Les résultats présentés ci-dessus indiquent une bonne représentativité des lots de 200g de composites, en effet les courbes de la figure de gauche se superposent pour chaque composite donné.

2.4.2.3.1 TNU_OX

Les résultats de l'analyse granulométrique indiquent un sable argileux, moyennement classé, avec une dimension moyenne de grain de 0.3 mm, soit à peine plus que pour TSU.

Comme pour le composite TSU, la composition chimique correspond à un sable quartzo-feldspathique. La teneur en uranium est quasi-nulle (6 ppm), ce qui est cohérent avec la géochimie de la zone amont d'un roll-front (zone oxydée, stérile).

L'analyse DRX révèle que TNU_OX est majoritairement composé de quartz et de feldspaths (microcline et albite), ce qui s'accorde avec l'analyse chimique. TNU_OX contient également muscovite, calcite et argiles.

2.4.2.3.2 TNU_RED

Les résultats de l'analyse granulométrique indiquent un sable argileux, mal classé, avec une dimension moyenne de grain de 0.34 mm, donc un peu plus grossière que pour TSU et TNU_OX.

Comme pour les composites TSU et TNU_OX, la composition chimique de ce sable correspond à un sable quartzo-feldspathique. La teneur en uranium est de 619 ppm ce qui est plus cohérent avec les teneurs moyennes rencontrées sur le gisement que dans le cas de TSU.

Du point de vue minéralogique, l'analyse DRX révèle que TNU_RED est majoritairement composé de quartz et de feldspaths (microcline et albite), ce qui est confirmé par l'analyse chimique. TNU_RED contient aussi de la muscovite, de la pyrite et des argiles dans les fractions fines.

Aucun carbonate n'a été détecté par l'analyse DRX. Mais l'analyse chimique (Tableau 10) indique une teneur en CO_3^- de 9340 ppm, soit le double de celle de TNU_OX et il est souvent admis que dans les roll-fronts les zones les plus carbonatées sont liées à la minéralisation en uranium, ce qui serait le cas ici. D'autre part, TNU_RED contient moitié moins de calcium que TNU_OX mais contient plus de magnésium. Ceci porterait à croire que les carbonates sont de type dolomitique dans le composite TNU_RED.

Si l'on compare la composition chimique des 3 composites testés (Figure 17), on remarque qu'elles sont très semblables. Seules diffèrent notablement les teneurs en carbonates et uranium.

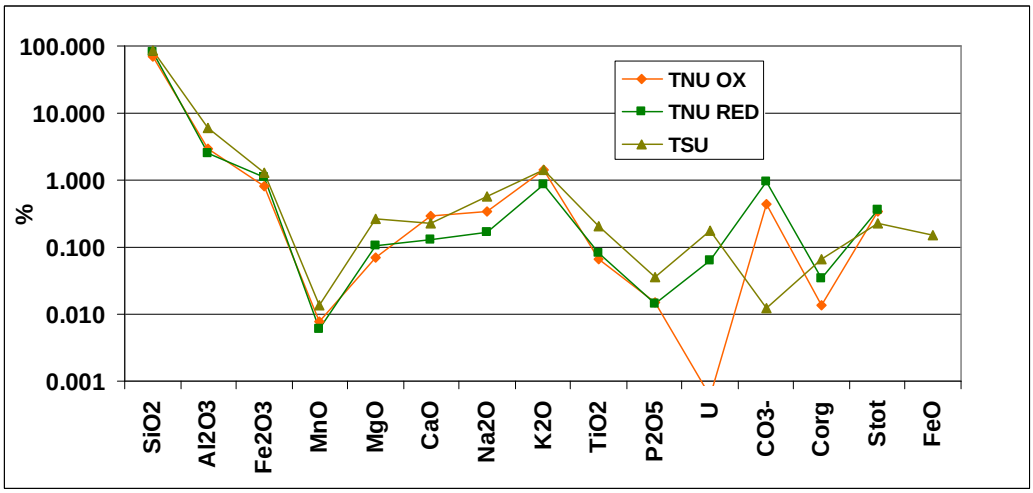


Figure 17 : Comparaison des compositions chimiques des 3 composites testés.
(TNU : Analyses SEPA, TSU : analyses SARM)Tests de lessivage acide en laboratoire

Figure 18 : Agitateur rotatif HEIDOLF Reax 20 (vitesse de rotation : 15 t/min) et flacons en polypropylène de 1L utilisés pour les essais batch.

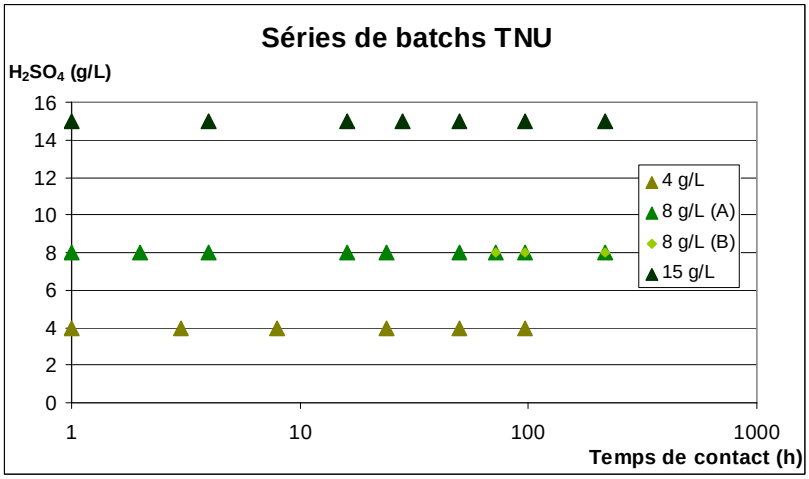


Figure 19 : Temps de contact testés pour les essais batch TNU.

3. Tests de lessivage acide en laboratoire

3.1 Contexte

Les essais en laboratoire ont été exécutés en partie au SEPA (Service d'Études de Procédés et Analyses) à Bessines-sur-Gartempe sous la supervision de Michel Bélières, responsable de la section Laboratoires d'essais, ainsi qu'au laboratoire de géologie du Centre de Géosciences de Mines ParisTech à Fontainebleau sous la supervision de Médard Thiry, enseignant-chercheur et directeur de cette thèse.

Les analyses minéralogiques des phases solides (DRX) ont été réalisées au Centre de Géosciences de Mines-ParisTech. Les analyses chimiques des phases solides ont été réalisées au SARM pour le composite TSU, et au SEPA pour les composites TNU. Les analyses chimiques des solutions ont été réalisées au laboratoire de chimie des eaux du Centre de Géosciences de Mines ParisTech pour la série d'essais sur le composite TSU, et au SEPA pour la série d'essais sur les composites TNU.

3.2 Objectifs des essais

Les objectifs de ces essais en laboratoire sont les suivants :

- analyser les solutions d'attaque obtenues dans des conditions expérimentales définies ;
- identifier les principales phases minérales attaquées et néoformées pendant le processus de lixiviation ;
- comparer l'effet de deux concentrations d'H_2SO_4 (8 g/L et 15 g/L) dans la solution d'attaque ;
- évaluer l'intérêt de l'ajout d'un oxydant (Fe^{3+}) à la solution d'attaque ;
- fixer les coefficients des lois cinétiques de dissolution des principales phases minérales attaquées afin de pouvoir les inclure ultérieurement dans la modélisation couplée chimie-transport du procédé ISR.

3.3 Essais en réacteurs fermés (batchs)

3.3.1 Dispositif et protocole expérimentaux

Les essais batchs sont dits statiques, car ils consistent à mettre en contact l'échantillon avec une solution non renouvelée dans un réacteur fermé et agité pour une durée déterminée.

Ces essais ont été conduits dans des flacons en polypropylène fermés (Figure 18), sous atmosphère neutre (azote), avec une solution d'attaque constituée d'eau déminéralisée + H_2SO_4, et agités pour des durées de contact déterminées (30 mn, 1 h, 2 h, 4 h … 216 h). En outre, des essais batchs à l'eau déminéralisée de durée courte (30 mn pour TSU, quelques secondes et 1 h pour TNU_OX, 1 h pour TNU_RED) ont été réalisés afin de préciser la nature des phases solides à solubilité élevée.

Les essais les plus courts pour la série TNU ont duré 1 h, alors que les essais les plus courts de la série TSU avaient été limités à 30 mn (Figure 19). Au cours de la première série d'essais (TSU) il s'est avéré que la filtration prenait un temps équivalent (~30 mn) à celui de l'essai lui-même. De ce fait, le temps de contact de la solution avec le solide varie beaucoup (30 mn en début de filtration, 1 h en fin de filtration). Pour les essais suivants (TNU), les temps de contact les plus courts ont été fixés de manière à correspondre au moins au double du temps de filtration afin de s'assurer de la pertinence des analyses chimiques effectuées par la suite.

L'atmosphère neutre a été choisie afin de mieux simuler l'environnement du procédé ISR qui se fait en profondeur sans renouvellement d'oxygène.

À la fin de chaque essai, le pH, le potentiel redox (Eh) ainsi que la conductivité électrique ont été mesurés, puis les solutions ont été filtrées à 0.45 µm avant conditionnement en flacons fermés pour les analyses chimiques.

Ce type d'essais permet ainsi de tester expérimentalement l'action des solutions d'attaque sur les matériaux du gisement de deux points de vue : d'une part la géochimie avec la nature des éléments mis en solution, donc des minéraux attaqués et la composition des solutions; et d'autre part les vitesses des mises en solution.

L'intérêt de ces essais est de prévoir l'évolution de la chimie de la solution en fonction du temps, pour être dans un premier temps couplée avec l'hydrodynamique des essais sur colonne, et dans un second temps avec celle du site d'exploitation.

3.3.1.1 Batchs TSU

La quantité de composite pour chacun des essais a été fixée à 50 g et le volume de solution d'attaque à 500 mL. Ces essais sont donc représentatifs d'un ratio liquide sut solide de 10 (L/S = 10). Le ratio L/S peut être assimilé au volume de solution traversant une unité de masse solide (en m^3/tonne), lors de tests de percolation sur colonne par exemple. Un L/S de 1 correspondrait ainsi au passage de 1m^3 de solution dans une colonne contenant une tonne de roche, ou de 1L de solution dans une colonne contenant 1kg de roche.

La solution d'attaque pour cette série d'essais est composée d'eau déminéralisée additionnée d' H_2SO_4 à 15 g/L. 10 essais batchs ont été réalisés pour les temps de contact suivants : 30 mn, 1 h, 2 h, 4 h, 16 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h et 216 h.

3.3.1.2 Batchs TNU

Afin de s'assurer une meilleure représentativité des lots par rapport aux essais TSU, la quantité de composite pour chacun des essais batchs TNU a été fixée à 200 g. Le volume de solution d'attaque a été fixé à 800 mL. Ces essais sont donc représentatifs d'un ratio L/S = 4.

La solution d'attaque est composée d'eau déminéralisée additionnée d' H_2SO_4. Trois concentrations en acide (4, 8 et 15 g/L) ont été testées pour chacun des composites TNU_RED et TNU_OX. Les temps de contacts testés pour ces 3 concentrations et pour chacun des composites TNU vont de 1h pour le plus court jusqu'à 216 h pour le plus long, et sont présentés Figure 19. Des doublons ont été réalisés pour tester la représentativité des lots de 200 g.

3.3.2 Résultats et interprétations des essais batchs

3.3.2.1 Remarques préliminaires sur les résultats des essais TSU

Le report des mesures physico-chimiques et des concentrations élémentaires relatives aux différentes séries d'essais font apparaître que certaines valeurs apparaissent comme "exotiques" par rapport à l'allure générale des courbes. C'est en particulier le cas de l'essai de durée 48h TSU (Figure 21, Figure 23, Figure 24, Figure 26 et Figure 27) qui montre des points incohérents avec ceux des autres batchs (pH et concentrations en magnésium, potassium, fer, aluminium et silice) en présentant systématiquement des valeurs plus fortes. Le sodium présente quant à lui une valeur plus élevée pour le batch de durée 72h (Figure 21).

Il est probable que ces valeurs "aberrantes" soient liées à une composition minéralogique différente ou à une contamination de ce lot par rapport aux autres. Les éléments chimiques concernés peuvent révéler la présence d'un produit d'oxydation de la pyrite, jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) ou natro-jarosite ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), qui lors de sa dissolution génère de l'acide qui attaque les silicates.

Il est également possible que ces points "aberrants" traduisent une hétérogénité des lots TSU, c'est pourquoi ils ont été éliminés de l'interprétation des courbes de dissolution.

3.3.2.2 Dissolution de l'uranium

3.3.2.2.1 Batchs TSU

Tout l'uranium est mis en solution après 1h de contact (Figure 20). Les variations des concentrations en uranium pour les temps plus longs sont attribuées à la variabilité de la concentration initiale en uranium des lots de 50g. L'uranium se révèle être très soluble, vraisemblablement sous forme de sel ou de produits amorphes. Ces produits d'uranium très solubles proviennent certainement de l'altération/oxydation des échantillons après prélèvement.

3.3.2.2.2 Batchs TNU

Pour les trois concentrations en acide testées (4, 8 et 15 g/L d'H_2SO_4) l'uranium est totalement mis en solution entre 50 et 72 h d'essai (Figure 20). La mise en solution est donc beaucoup plus lente que pour les essais TSU. La même quantité d'uranium est extraite pour les 3 concentrations en acide ce qui induirait que tout l'uranium extractible a été mis en solution. Les pentes du début des courbes de concentration sont régulières et relativement similaires pour les 3 concentrations. La cinétique de dissolution de l'uranium semble donc être équivalente pour ces 3 différentes concentrations en acide. Cela peut-être expliqué par les valeurs de pH des solutions d'attaques qui sont relativement proches (pH = 1.35 pour la solution à 4 g/L, pH = 1.1 pour celle à 8 g/L et pH = 0.86 pour la solution à 15 g/L d' H_2SO_4) et par le fait que l'on est en excès d'acide (rapports L/S forts).

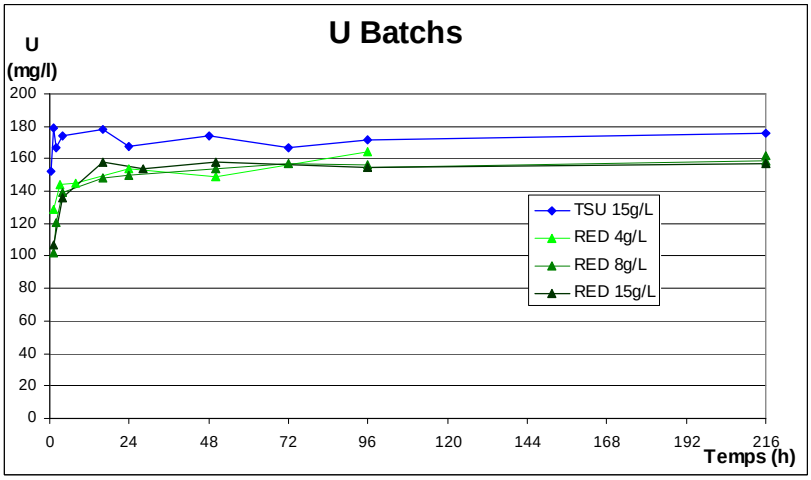


Figure 20 : Évolution de la concentration en uranium dans les solutions des essais batchs.

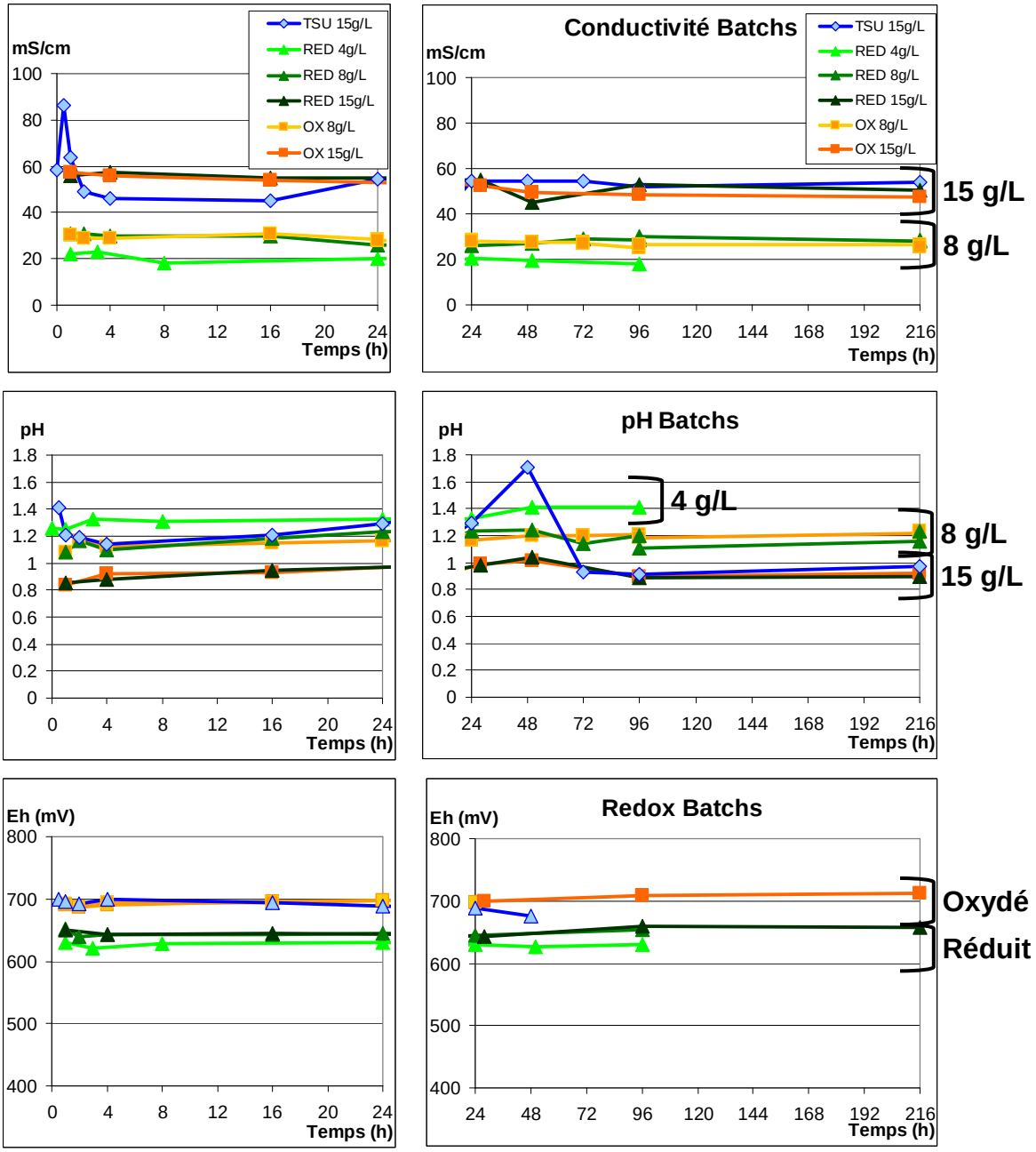


Figure 21 : Évolution des paramètres physico-chimiques dans les solutions des batchs.

3.3.2.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique traduit la capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant électrique. Cette grandeur est inversement proportionnelle à celle de résistivité électrique. L'unité de mesure communément utilisée est le Siemens par centimètre (S/cm), exprimé souvent en microsiemens/cm (µS/cm) ou millisiemens (mS/cm). La conductivité est approximativement proportionnelle à la quantité de solides (les sels minéraux) dissous dans l'eau. Ainsi, plus la concentration en solide dissous sera importante, plus la valeur de conductivité sera élevée. De même, une chute des valeurs de conductivité peut être liée à des phénomènes de précipitation. La mesure ne permet toutefois pas de déterminer quels sont les ions qui produisent cette conductivité ni dans quelle mesure ils y contribuent. Il ne s'agit donc, en l'occurrence, que d'une évaluation globale de tous les constituants dissous dans l'eau.

Globalement, et pour toutes les séries, on observe une légère baisse des valeurs de conductivité au cours du temps par rapport à celles des solutions d'attaque. Cela indique que des éléments précipitent au cours des essais.

Néanmoins, les valeurs de conductivité des séries réduites (TNU_RED et TSU) augmentent durant la première heure (Figure 21), fortement pour la série TSU, et très légèrement pour la série TNU_RED. Ces séries présentent ensuite une ou plusieurs valeurs basses dans leur courbe de conductivité. Ces valeurs basses apparaissent d'autant plus tôt que la concentration en acide est faible pour les séries TNU_RED, les éléments précipités sont donc sensibles à l'acidité.

Même si les valeurs de conductivité des séries TNU_OX tendent à diminuer au cours du temps, on notera toutefois une légère hausse des valeurs de conductivité pour les batchs TNU_OX à 8 g/L au bout de 16 h de contact.

3.3.2.4 pH

Pour une concentration donnée en acide (4, 8 ou 15 g/L), on observe des valeurs et une évolution identique du pH pour les composites des faciès réduits et oxydés (Figure 21) : une légère augmentation pendant les 48 premières heures d'essai, puis une diminution et une stabilisation à des valeurs un peu plus élevées que celles des solutions d'attaque.

Les deux attaques à 15 g/L sur matériel réduit (TSU et TNU_RED) montrent des valeurs de pH qui divergent nettement au début des attaques (entre 0 et 48 h), mais en revanche des valeurs finales identiques. Cela peut s'expliquer par une différence de la nature minéralogique et chimique du composite TSU, qui entrainerait une consommation d'acide plus importante en début d'essai que pour le composite TNU.

3.3.2.5 Eh

Quels que soient les composites et les solutions d'attaque, les valeurs de potentiel redox restent globalement stables durant toute la durée des essais, mis à part le composite TSU dont les valeurs de Eh chutent légèrement au cours du temps (Figure 21). Les valeurs Eh sont équivalentes pour un même composite sur les deux concentrations en acide testées. Le potentiel redox est donc plus influencé par la nature minéralogique et chimique des composites que par la solution d'attaque.

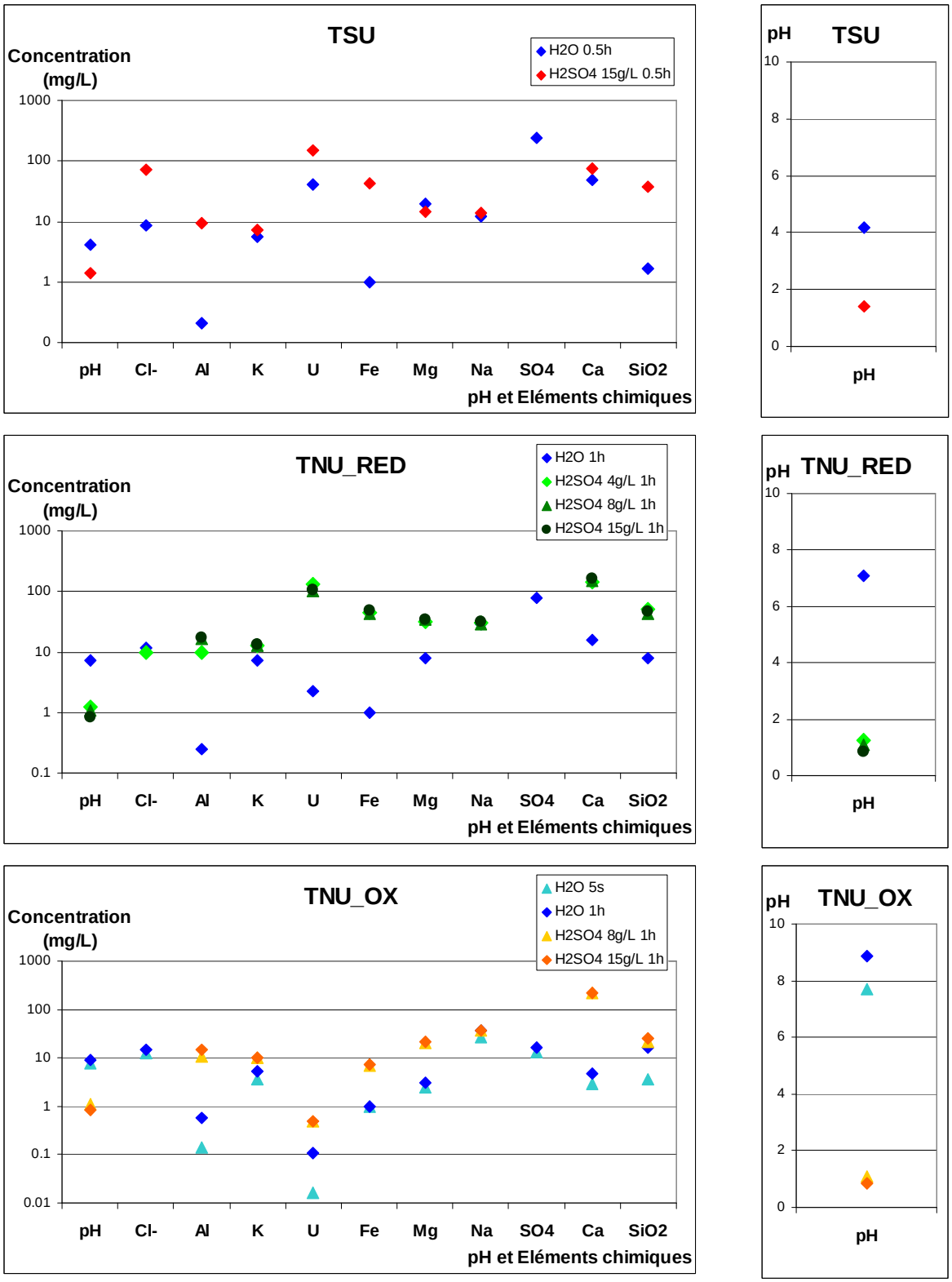


Figure 22 : Comparaison des concentrations en éléments dissous et des valeurs de pH dans les solutions des batchs à l'eau déminéralisée et des batchs à l'acide.

3.3.2.6 Sodium et potassium

Pour tous les composites, on observe une mise en solution initiale de sodium et de potassium dont les concentrations ne varient ensuite quasiment pas durant les premières 24 h des essais (Figure 23). La mise en solution initiale peut correspondre soit à la dissolution de sels précipités lors de l'évaporation de la solution interstitielle (NaCl, KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4), soit à la dissolution des produits de l'oxydation atmosphérique des échantillons réduits (alunite$_{(am)}$, jarosite$_{(am)}$), soit à un phénomène d'échange cationique.

Pour expliquer l'origine de la dissolution initiale, nous avons réalisé des batchs dont la solution d'attaque est uniquement constituée d'eau déminéralisée (Figure 22). Les temps de contact ont été les plus courts possible, soit 30 mn pour TSU et 1 h pour TNU (OX et RED), et un essai supplémentaire a été réalisé pour le composite oxydé (TNU_OX) où le contact entre solide et liquide n'a été que de quelques minutes, le temps d'opérer la filtration.

On remarque que les concentrations en sodium et potassium dans les batchs à l'eau déminéralisées sont très proches de celles des batchs acides, et si on compare ces concentrations avec celles en chlore et sulfate, on observe que le sodium et le potassium dissous initialement peuvent provenir de la dissolution instantanée de sels (chorures et sulfates).

D'autre part, lors des essais à l'eau déminéralisée, les concentrations en sodium et potassium du batch TNU_OX de 1 h sont supérieures à celles du batch de quelques secondes (Figure 22), ce qui confirme que la mise en solution du sodium ainsi que du potassium ne sont pas le résultat de la seule dissolution de sels.

On remarque également que les teneurs croissent avec l'acidité des solutions d'attaque. Il s'agit donc d'un phénomène plus lent, qui peut être la dissolution d'une phase solide sodique à cinétique de dissolution plus lente que les sels et catalysée par les ions H^+, et/ou des phénomènes d'échanges cationiques qui seront également plus lents que la mise en solution d'un sel et auront une intensité plus forte en conditions acides qu'au contact de l'eau déminéralisée. Par la suite, les concentrations augmentent peu et cette dernière augmentation correspond à la dissolution d'un ou plusieurs minéraux à cinétique lente tels que des feldspaths (albite, microcline) et/ou des micas (muscovite).

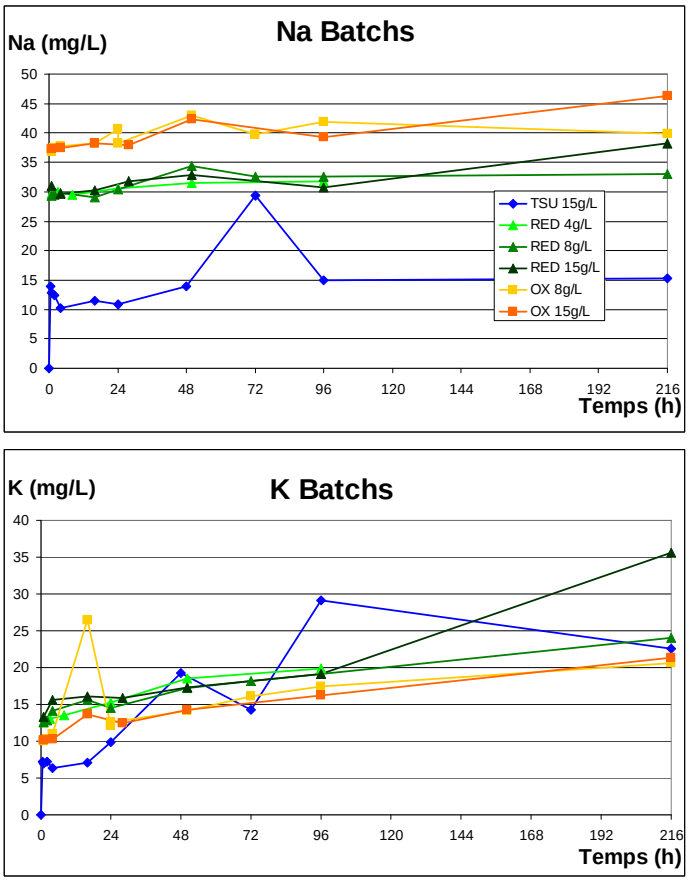


Figure 23 : Évolution des concentrations en sodium et potassium au cours des essais batchs.

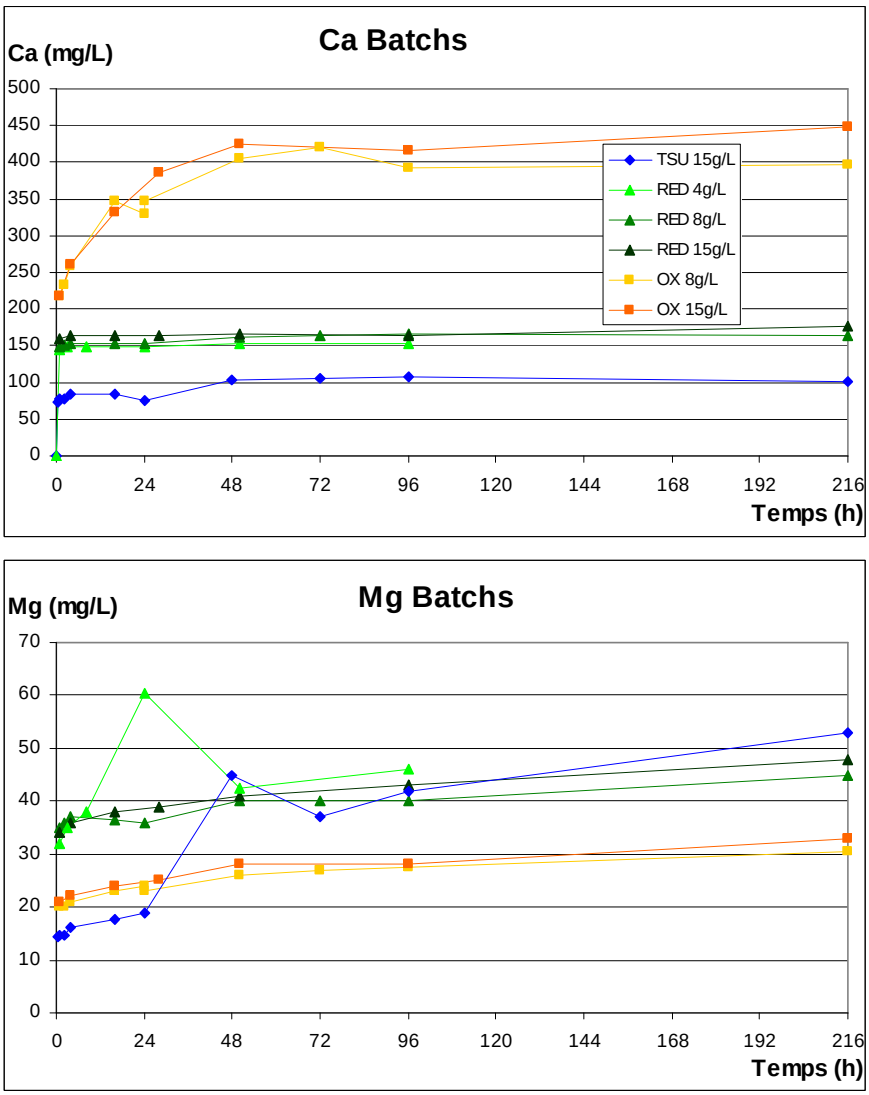


Figure 24 : Évolution des concentrations en calcium et magnésium au cours des essais batchs.

3.3.2.7 Calcium et Magnésium

Si on compare les teneurs en calcium et magnésium des solutions des batchs à l'eau déminéralisée à celles des batchs à l'acide sulfurique d'égale durée (Figure 22), on remarque que :

- pour le composite TSU, les teneurs en calcium de la solution à l'acide sulfurique sont un peu plus fortes que celles de la solution du batch à l'eau déminéralisée (un peu moins du double), alors que celles du magnésium sont proches. Il faut noter que le pH final de la solution du batch à l'eau déminéralisée est de 4.17, et donc relativement acide ;
- pour le composite TNU_RED, les teneurs en calcium et magnésium de la solution à l'acide sulfurique sont respectivement dix et cinq fois plus importantes que dans la solution à l'eau déminéralisée ;
- pour le composite TNU_OX, les teneurs en calcium et magnésium de la solution à l'acide sulfurique sont respectivement quarante sept et sept fois plus importantes que dans la solution à l'eau déminéralisée.

Pour un composite donné, on n'observe quasiment pas de différence de mise en solution du calcium et du magnésium aux différentes acidités testées (Figure 24), les teneurs en calcium et magnésium des solutions des batchs les plus longs (216h) sont toutefois légèrement supérieures dans les solutions des batchs les plus acides (15 g/L).

Par contre, la mise en solution du calcium et du magnésium ne se fait pas de la même manière pour les différents composites.

Concernant le calcium :

- pour les composites de faciès réduits (TSU et TNU_RED), la mise en solution du calcium est immédiate et n'évolue quasiment plus au cours du temps. Nous somme donc en présence d'une phase solide calcique à cinétique rapide qui est tout de suite entièrement dissoute (carbonate). Une seconde phase minérale contenant du calcium est contenue dans l'échantillon, puisque les concentrations en calcium augmentent ensuite très légèrement, mais elle est alors à cinétique de dissolution plus lente ;
- pour le composite oxydé (TNU_OX), après une forte mise en solution initiale (dissolution des carbonates), les teneurs en calcium augmentent de façon plus progressive, avec une cinétique relativement rapide mais qui diminue au cours du temps. Ce ralentissement de la mise en solution du calcium peut être interprété de deux manières : soit on s'approche de l'équilibre thermodynamique, soit on arrive à épuisement de la phase solide responsable de cette mise en solution de calcium. Ici, nous assistons donc à la mise en solution d'au moins deux phases solides calciques distinctes. D'autre part, les concentrations en calcium en solution sont bien plus élevées pour le composite oxydé que pour les composites réduits, ce qui est en accord avec la composition chimique du solide (Tableau 10).

Concernant le magnésium :

- pour les deux composites TNU, la majorité du magnésium est mis en solution de manière quasi immédiate et les cinétiques de mise en solution du magnésium sont équivalentes, la seule différence étant les valeurs des concentrations en solution, ce qui est cohérent avec les analyses chimiques du solide qui indiquent une teneur en magnésium plus importante pour le faciès réduit (TNU_RED) que pour le faciès oxydé (TNU_OX). Ensuite, les concentrations augmentent légèrement, il y a donc une seconde phase minérale magnésienne à cinétique plus lente (argile ?) ;
- pour le composite TSU, durant les premières 24 h on observe la même cinétique que pour le composite TNU_OX avec des valeurs de concentration légèrement plus basses, puis les valeurs font un saut pour rejoindre celles du composite TNU_RED et finalement les dépasser. Ici aussi, on peut considérer qu'il y a au moins deux phases solides magnésiennes à cinétiques distinctes, une première à cinétique très rapide (carbonate), et une seconde à cinétique plus lente (argile ?).

D'après les évolutions des teneurs en calcium et magnésium, on peut poser des hypothèses quant à la minéralogie réactive des différents composites. Les composites réduits (TSU et TNU_RED) seraient composés d'au moins deux phases solides à cinétiques différentes : l'une à cinétique très rapide (carbonates) et l'autre à cinétique bien plus lente (silicates). Le composite TNU_OX serait composé d'au moins deux phases : une à cinétique très rapide (carbonates), et une seconde à cinétique rapide (gypse ?). Les concentrations en mmol/L de calcium et de magnésium fournissent des indications sur les carbonates dissous (Figure 25), il s'agit certainement de dolomite et de calcite puisque les ratios molaires Ca/Mg sont supérieurs à 1.

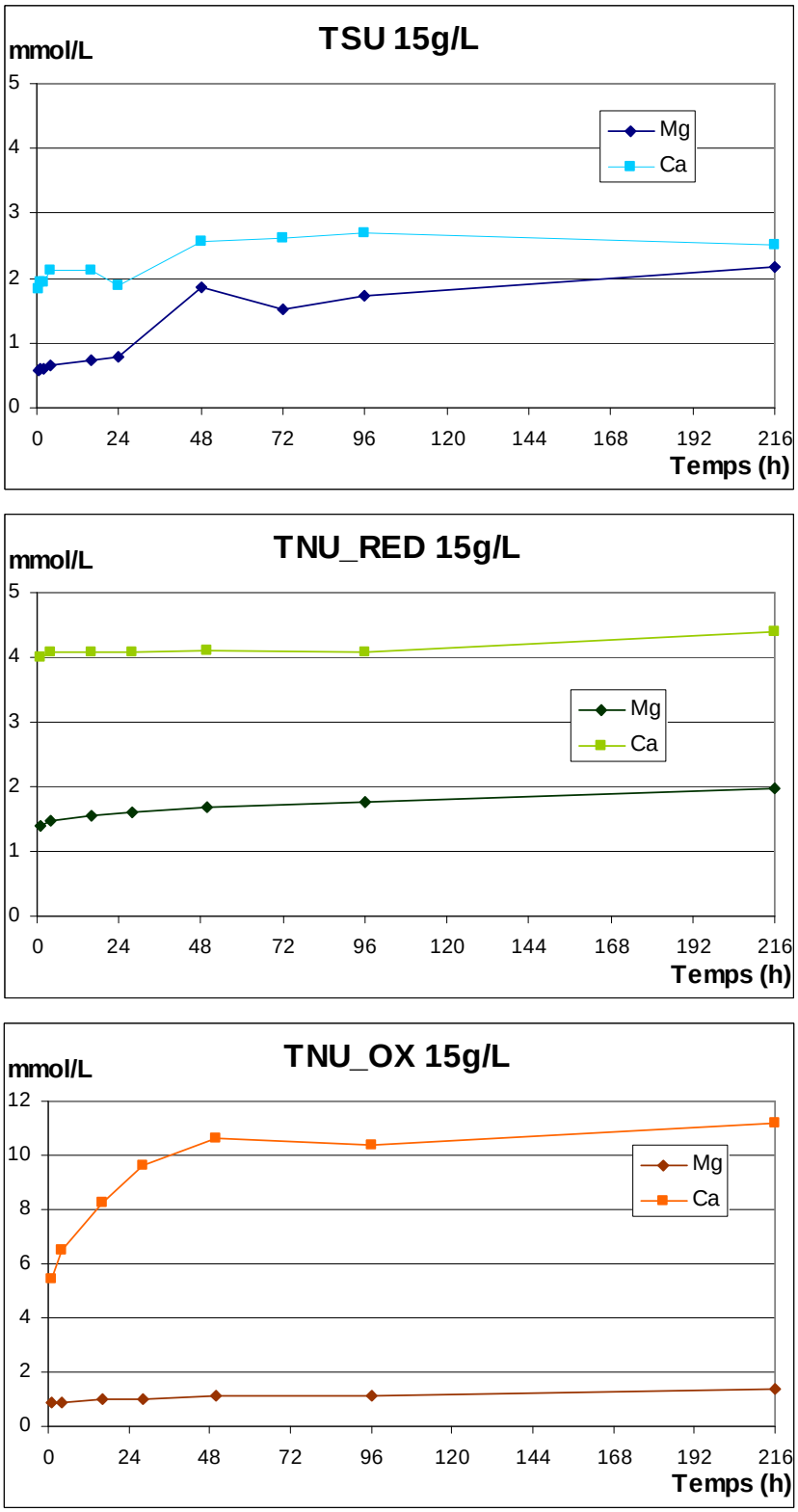


Figure 25 : Évolution des concentrations molaires en calcium et magnésium dans les solutions des batchs acides.

3.3.2.8 Fer

Pour tous les composites on observe une mise en solution initiale de fer dans les solutions des batchs acides (Figure 27), mais les teneurs sont différentes suivant les composites et légèrement supérieures dans les solutions les plus acides (15 g/L). Les teneurs en fer dans les solutions des batchs à l'eau déminéralisée sont très faibles pour tous les composites. Il s'agit donc de la dissolution de phase(s) ferrifères très soluble(s) en conditions acides, et catalysée par les ions H^+.

Les concentrations en fer sont plus élevées pour les composites réduits (TSU et TNU_RED) que pour le composite oxydé TNU_OX, ce qui est cohérent avec l'analyse chimique des composites (Figure 26 et Tableau 10) d'une part, et d'autre part avec la sensibilité des échantillons réduits à l'oxydation atmosphérique.

Pour les composites de faciès réduit (TSU et TNU_RED) la mise en solution du fer est de forme logarithmique : après la mise en solution initiale du fer, on observe une augmentation rapide des teneurs puis la pente des courbes diminue. Cela peut avoir plusieurs significations :

- la, ou les phases responsables de la mise en solution du fer sont entièrement dissoutes durant l'expérience ;
- on observe d'abord une phase de dissolution rapide de la pyrite en présence de l'oxygène dissous contenu initialement dans la solution ; une fois la solution d'attaque appauvrie en O_2 on observe une phase de dissolution plus lente de la pyrite.

La dernière hypothèse semble la plus cohérente, et sera donc retenue en première approche pour la construction du modèle conceptuel.

Pour le composite TNU_RED, on observe une mise en solution du fer plus forte dans la solution la plus acide (15 g/L) jusqu'au batch de durée 96h (Figure 27), alors que pour le batch le plus long (216h) la teneur en fer est cette fois plus forte dans le batch le moins acide (8 g/L). Ainsi, dans un premier temps, la mise en solution du fer est due à la dissolution d'une phase catalysée par les ions H^+, et dans un second temps à celle d'une phase inhibée par les ions H^+ (pyrite). Mais, compte tenu des incertitudes d'analyse (~10 %), ces teneurs de fin d'essai peuvent être en réalité équivalentes.

Pour le composite de faciès oxydé (TNU_OX), la mise en solution du fer est quasiment linéaire et les teneurs en fer sont plus fortes dans les solutions les plus acides (15 g/L).

Pour tous les composites, la mise en solution initiale du fer est liée à la dissolution d'oxydes/hydroxydes de fer très solubles, car mal cristallisés et/ou très fins (amorphes ?). Ces oxydes/hydroxydes de fer sont les produits de l'oxydation atmosphérique de la pyrite lors de l'échantillonnage et du stockage des échantillons pour les composites de minerai réduits (TSU et TNU_RED). Pour le composite stérile oxydé (TNU_OX), il pourrait s'agir d'oxydes/hydroxydes de fer fins (amorphes ?).

Les sorties ultérieures de fer dans les solutions des batchs des composites de minerai réduits peuvent être attribuables à la dissolution de la pyrite. Pour le composite oxydé (TNU_OX), la mise en solution du fer semble résulter essentiellement de la dissolution d'oxydes de fer bien cristallisés.

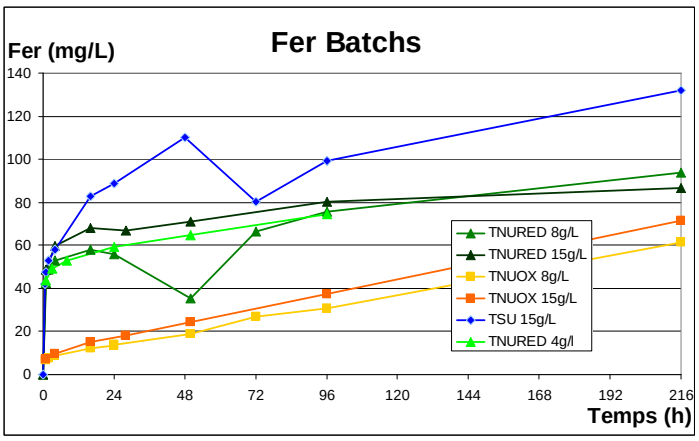


Figure 26 : Évolution des concentrations en fer au cours des essais batch.

3.3.2.9 Aluminium et Silice

Pour tous les composites, on observe d'abord une mise en solution initiale de l'aluminium puis une augmentation des teneurs (courbes paraboliques). Les cinétiques de dissolution sont croissantes avec l'acidité (Figure 27). La concentration en acide prime sur la composition minéralogique du solide. Par contre, pour une même acidité, on observe de plus fortes concentrations d'aluminium en solution pour les composites de faciès réduit (TSU et TNU_RED) que pour le composite de faciès oxydé (TNU_OX).

On observe également une mise en solution initiale de silice, mais la teneur en acide de la solution d'attaque n'a pas d'effet sur sa mise en solution (Figure 27), car la solubilité de la silice en milieu acide n'est pas sensible au pH.

Les dissolutions initiales peuvent être attribuées à la dissolution très rapide de phases alumineuses et siliceuses très solubles, de fraction granulométrique très fine (amorphes ?).

Les mise en solution ultérieures d'aluminium et de silice sont à attribuer à la dissolution d'un assemblage de différents minéraux et/ou de granulométries différentes (surfaces de contact), ce qui expliquerait les courbes paraboliques de pentes (vitesses de dissolution) décroissantes avec le temps, qui apparaissent au fur et à mesure que les fractions sont entièrement dissoutes.

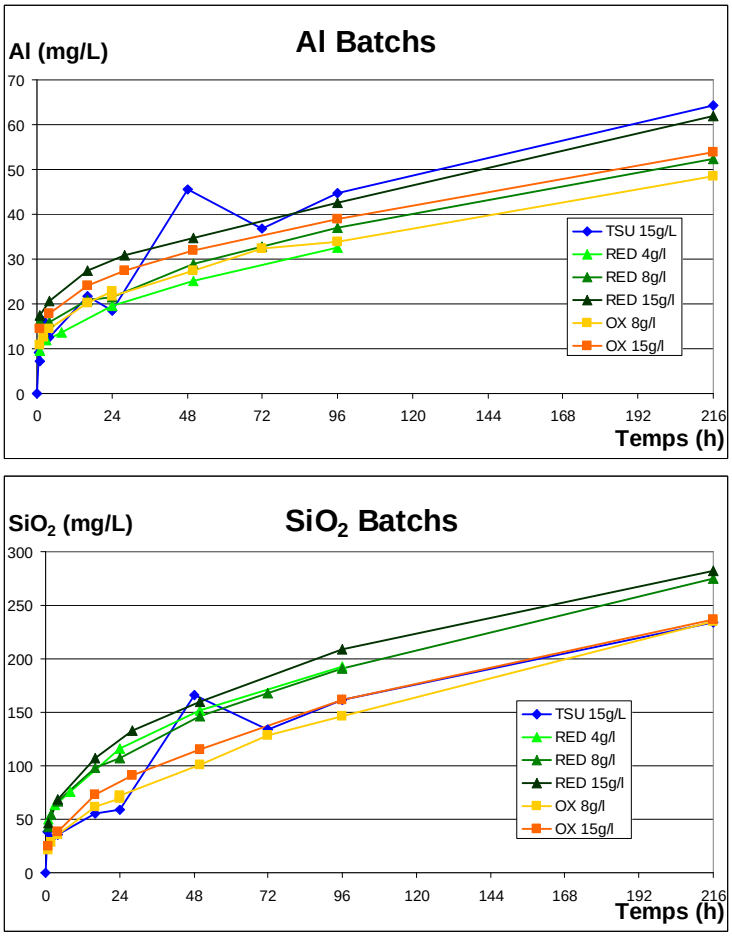


Figure 27 : Évolution des concentrations en aluminium et silice, au cours des essais batchs.

3.3.2.10 Ratio Al/Si

Si on s'intéresse aux ratios molaires Al/Si (Figure 28), on observe que l'on dissout plus d'aluminium que de silice durant les premières 48 h des essais. Les ratios Al/Si diminuent durant cette première période, puis se stabilisent. A la fin des essais, on dissout toujours plus d'aluminium que de silice. Ces phénomènes sont cohérents avec les mécanismes de dissolution des silicates (Oelkers, 2001), en effet les liaisons entre les atomes d'aluminium et d'oxygène se détruisent plus rapidement que les liaisons entre les atomes de silicium et d'oxygène.

3.3.2.11 Ratio Al/Na et Al/(Na+K)

Pour le composite TSU, les ratios Al/Na et Al/(Na+K) sont toujours quasiment identiques (Figure 28). Cela nous indique que la dissolution des feldspaths sodiques (albite) est plus importante que celle des silicates potassiques (feldspath-K, muscovite).

Pour les composites TNU, la différence est plus nette entre les ratios Al/Na et Al/(Na+K).

Pour tous les composites, les mises en solution d'aluminium et de silice sont liées à la dissolution acide de silicates alumineux, ce qui concorde avec les résultats de l'étude des composite par DRX. En revanche, il est impossible de distinguer les contributions spécifiques de chacun des silicates (feldspaths et argilesà présents dans le composite.

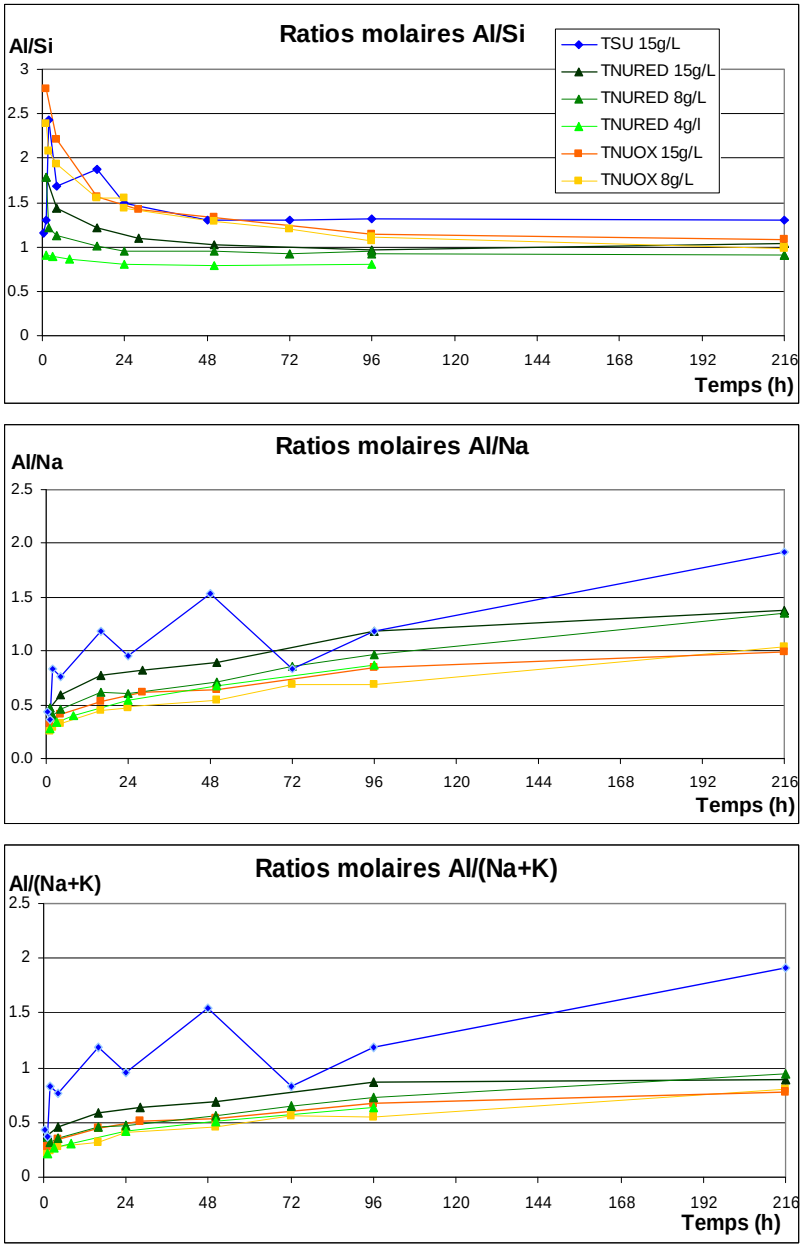


Figure 28 : Évolution des ratios molaires Al/Si, Al/Na, et Al/(Na+K) au cours des essais batchs.

Figure 29 : Nacelle et tampon utilisés pour le remplissage des colonnes

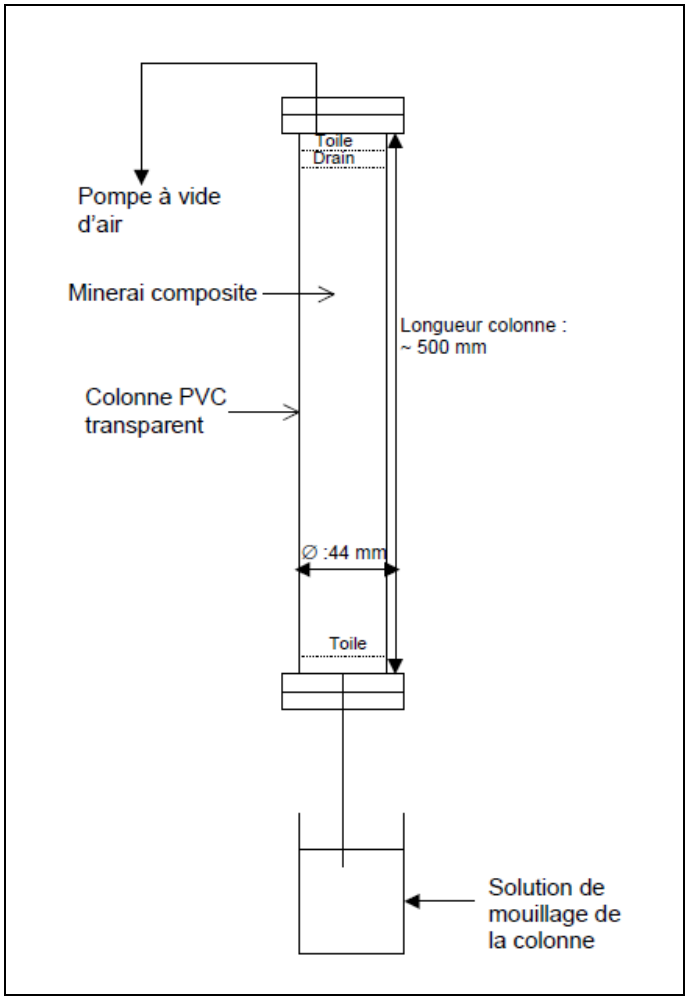


Figure 30 : Schéma du dispositif utilisé pour la mise en eau initiale des colonnes.

3.4 Essais sur colonnes

L'intérêt des essais sur colonne (dits dynamiques), vis-à-vis des essais en batchs dits statiques, est qu'ils permettent d'étudier le couplage des phénomènes géochimiques avec le transport hydrodynamique, et ainsi de se rapprocher des conditions d'exploitation par ISR.

Ces essais tendent à simuler sur de petites colonnes la circulation des solutions dans le terrain. Plus précisément, ils consistent à faire percoler une solution d'attaque de chimie connue, à un débit d'injection fixé, dans une colonne remplie de composite, dont les principales caractéristiques hydrodynamiques et minéralogiques sont connues. Les solutions de sortie de colonnes sont ensuite récupérées au moyen d'un échantillonneur. Des mesures de pH, Eh et conductivité électrique sont réalisées sur chacune des fractions recueillies. Au cours des essais, les pertes de charge ainsi que les débits de sortie de colonnes sont relevés afin de calculer le coefficient de perméabilité du composite et son évolution au cours du temps. Une étude minéralogique (DRX, analyse chimique) a été réalisée sur les composites de minerai avant et après essais afin de déterminer les phases minérales "réactives" au procédé, ainsi que les phases néoformées éventuelles.

3.4.1 Dispositif expérimental

3.4.1.1 Procédure

La procédure des essais sur colonnes a été définie à partir des essais menés antérieurement par Michel Bélières au Kazakhstan (Bélières, 2003). Nous avons utilisé des colonnes verticales en plexiglas de 50 cm de longueur et de 44 mm de diamètre à pression atmosphérique.

Le dispositif expérimental, les procédures de mise en eau des colonnes ainsi que la conduite des essais permettent d'acquérir différents paramètres hydrodynamiques :

- **Remplissage de la colonne**. La colonne est en position verticale et l'échantillon testé est déposé par petites fractions à l'aide d'une nacelle pour limiter les phénomènes de ségrégation, puis tassé à l'aide d'un tampon (Figure 29). En fin de remplissage, le poids de l'échantillon est connu et on peut calculer la densité de l'échantillon en place.
- **Mise en eau initiale.** "Mouillage" (Figure 30). La colonne fermée est mise sous vide, puis toujours en position verticale, on laisse pénétrer lentement la solution étudiée par le bas de la colonne (environ 2 heures pour remplir une colonne). La mise en eau de la colonne est ainsi effectuée du bas vers le haut, ce qui permet d'éviter à la fois le déplacement des particules fines dans la colonne et le piégeage de bulles d'air. On stoppe la pompe à vide dés que l'on aperçoit du liquide dans le tube en sortie de colonne (haut de la colonne). Par contrôle du volume d'eau introduit, on détermine le volume poral (PV – Pore Volume) de la colonne. Le PV est le volume total des vides de la colonne. Si on divise ce volume par le volume total de la colonne, on obtient la porosité totale de la colonne.
- **Mise sous pression atmosphérique** de la colonne, ainsi conditionnée en solide + eau. Il suffit de débrancher le tuyau de la pompe à vide pour mettre la colonne à la pression atmosphérique.
- **Circulation et percolation de solutions** (Figure 31, Figure 32 et Figure 33). Ces deux dispositifs permettront de simuler les différents types de circulation des solutions dans le terrain. Le dispositif en circulation permet la circulation de solutions dans les colonnes en *circuit fermé*, ceci afin de simuler la circulation lente de la solution interstitielle dans l'aquifère, hors phase d'exploitation, qui tend vers un équilibre chimique liquide-solide. Le dispositif en percolation permet la circulation de solutions dans les colonnes en *circuit ouvert*, ce qui permet de simuler les circulations de solutions en phase d'exploitation ISR, c'est à dire le circuit court entre injection et pompage en sortie.
- **Débits faibles**. Les débits d'injection de solution dans les colonnes sont fixés entre 100 et 300 ml/jour. Ceci afin d'obtenir des débits de l'ordre 0,5 PV/jour pour les phases de circulation et d'1 PV/jour durant les phases de percolation. Le débit d'1 PV/jour correspond au débit moyen sur l'exploitation.
- **Prélèvement des solutions**. En sortie de colonne, un échantillonneur de solutions (Figure 34) permet de prélever les échantillons liquides (percolats) par fractions de 6h, pour mesures et analyses, et aussi de calculer les débits de percolation moyennés sur 6h par pesée de ces fractions liquides. Les débits étant faibles, il est nécessaire de regrouper plusieurs fractions de 6h recueillies afin de pouvoir procéder au dosage des éléments en solution (teneurs en uranium, éléments majeurs, métaux et traces).

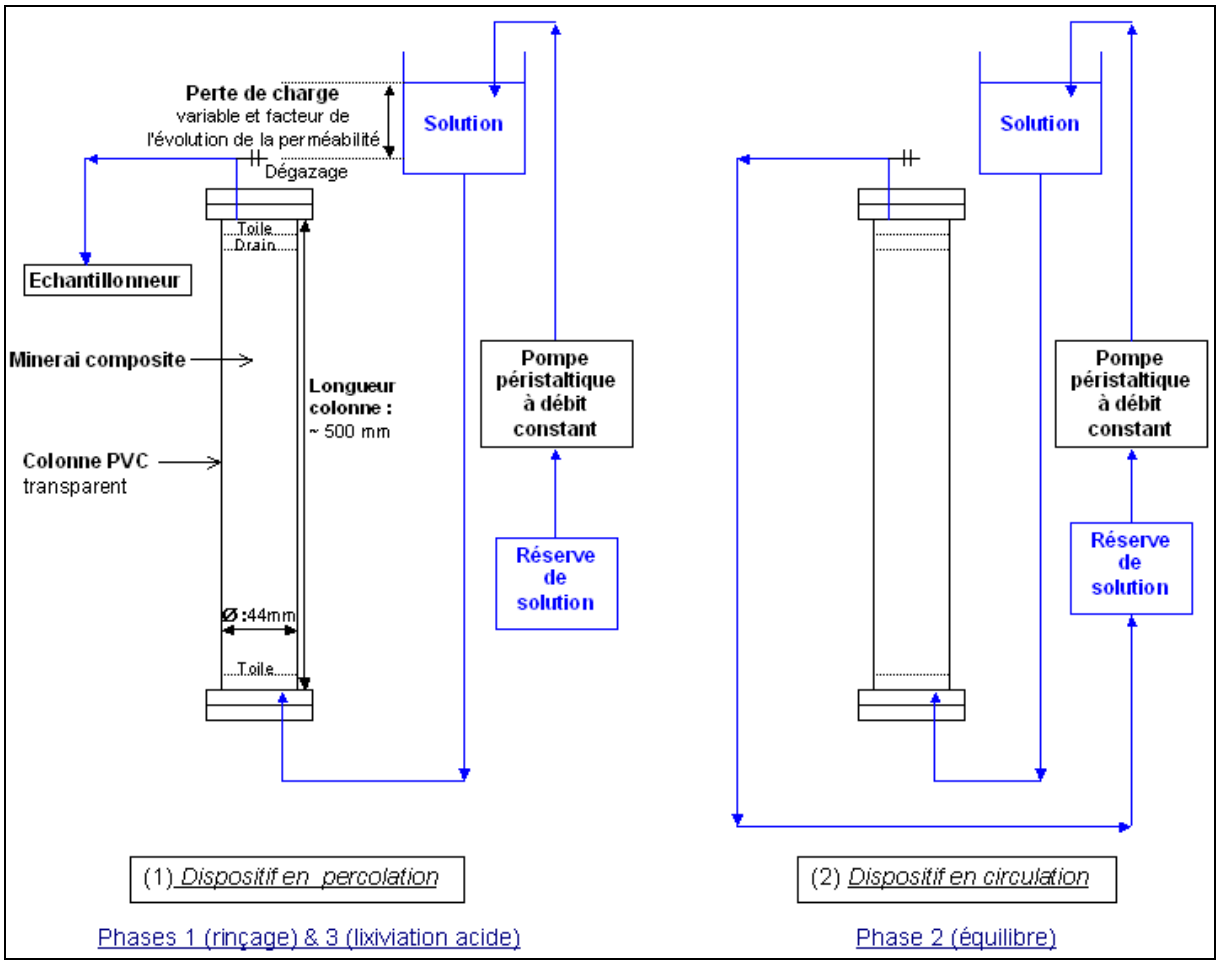


Figure 31 : Schémas des dispositifs expérimentaux utilisés pour les essais sur colonnes.
*(**1) : Dispositif en percolation** utilisé pour la percolation en circuit ouvert de solutions (solution type " nappe " et solution lixiviante acide). Les solutions sont pompées dans une réserve de solution par une pompe péristaltique pour être ensuite injectées dans un tube vertical, connecté à la colonne par le bas. La charge hydraulique dans le tube est plus importante que celle de la colonne, ce qui permet une percolation des solutions dans la colonne du bas vers le haut. Les solutions de percolation sont ensuite échantillonnées par fractions de 6 heures.*
***(2) : Dispositif en circulation** utilisé pour la circulation des solutions étudiées en circuit fermé. Avec ce dispositif, les solutions de sortie de colonne sont collectées dans un récipient d'où elles sont pompées pour être réinjectées dans la colonne. Ce dispositif permet de faire circuler la solution type " nappe " en circuit fermé afin d'approcher une mise à l'équilibre de la solution interstitielle avec la phase minérale.*

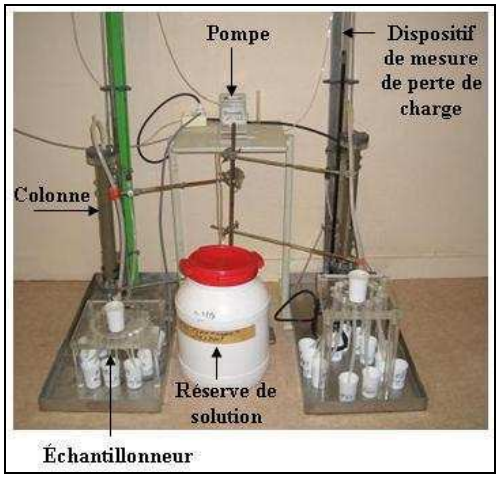


Figure 32 : Photographie du dispositif utilisé pour les essais sur colonnes.
2 colonnes en parallèle

Figure 33 : Photographie du dispositif de circulation de la solution type "nappe" en circuit fermé.
Les solutions de sortie de colonne sont collectées dans un récipient d'où elles sont pompées pour être réinjectées dans la colonne. Ce dispositif permet de faire circuler la solution type " nappe " en circuit fermé afin d'approcher une mise à l'équilibre de la solution interstitielle avec la phase minérale.

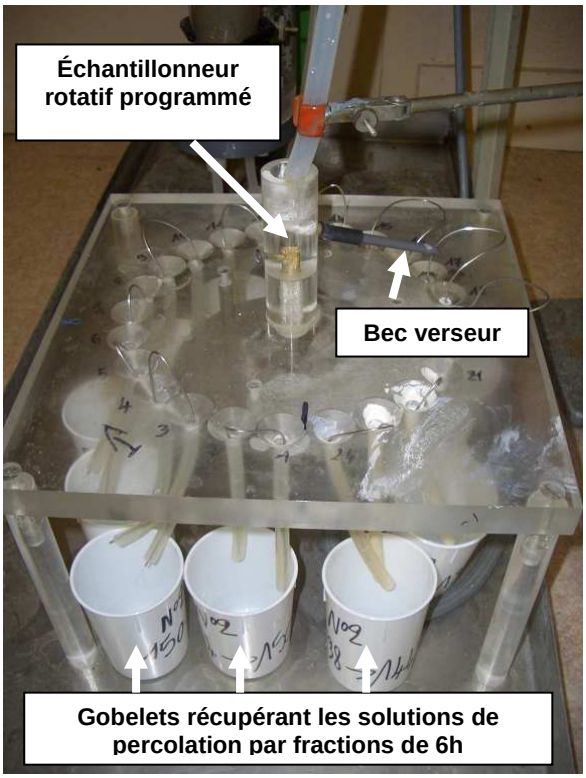


Figure 34 : Échantillonneur.
Les solutions de sortie de colonne sont récupérées par fractions de liquides de 6h de percolation au moyen de l'échantillonneur.

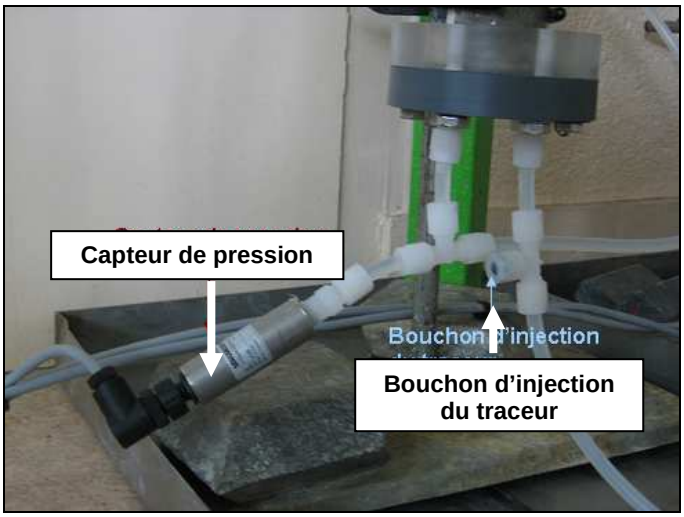


Figure 35 : Photographie du dispositif de mesure de perte de charge (capteur de pression) et d'injection de traceur utilisés pour les essais colonne TNU.

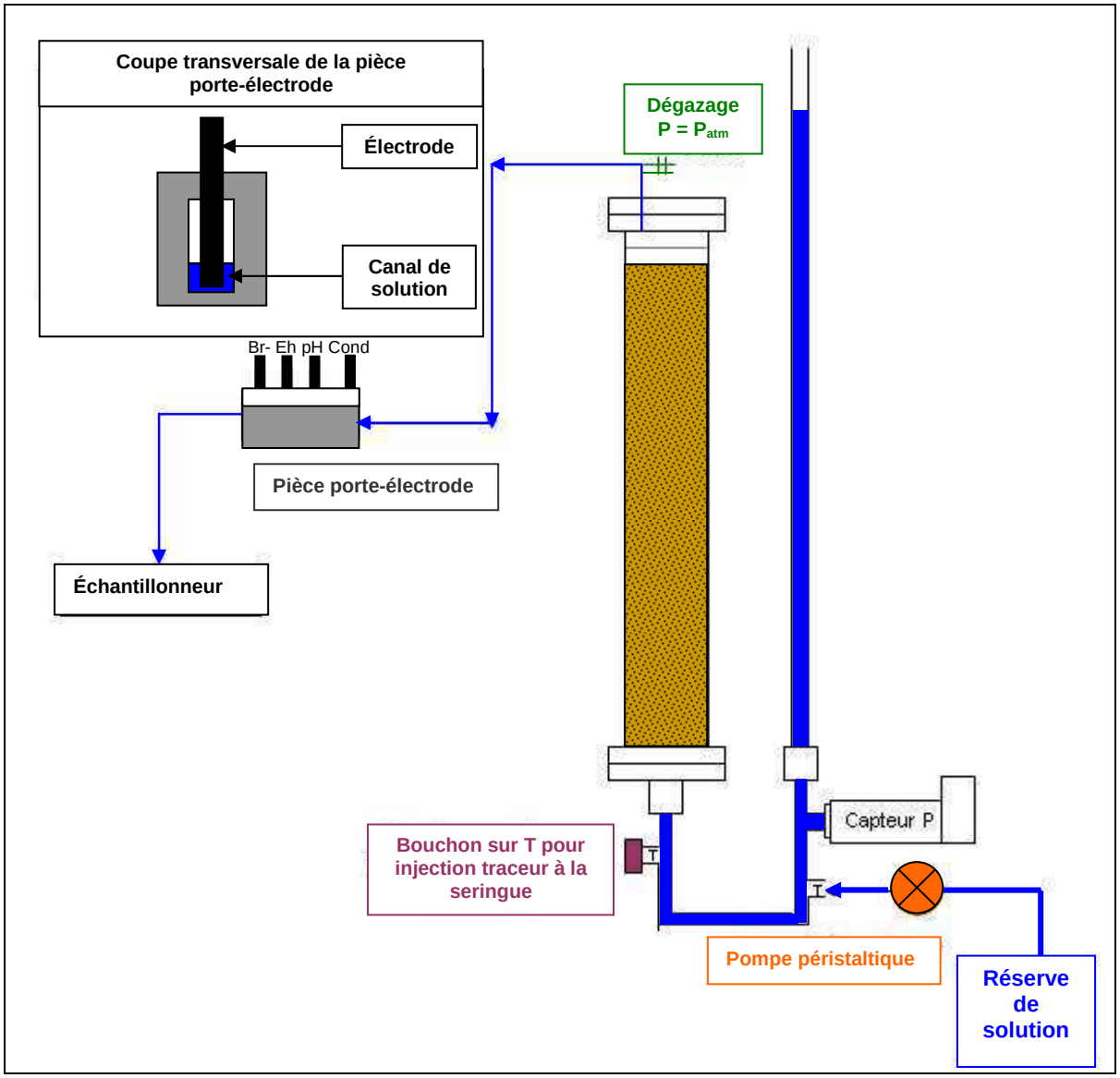


Figure 36 : Schéma du nouveau dispositif expérimental utilisé pour les essais colonne TNU.

3.4.1.2 Suivi des paramètres hydrodynamiques

- Colonne TSU : la perte de charge (Δh) a été relevée deux fois par jour (excepté le weekend). Comme expliqué plus haut, les débits de percolation en sortie de colonne moyennés sur 6h sont connus en mesurant les volumes récupérés par le biais de l'échantillonneur (Figure 34). Étant donné que la pompe péristaltique alimente les colonnes à un débit régulier d'environ 1 PV/jour, et que l'on connaît le débit en sortie de colonne, les variations de la perte de charge permettent d'estimer les variations de perméabilité au sein de la colonne grâce à la loi de Darcy : $\mathbf{Q = K.A.\Delta h/L}$, avec Q, le débit de sortie de colonne en m^3/s ; K, la conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité en m/s ; A, la section du milieu poreux traversé en m^2 ; Δh, la perte de charge en m ; et L, la longueur du milieu poreux traversé en m.
- Colonnes TNU : pour ces essais, nous avons choisi d'ajouter au dispositif de mesure de perte de charge des capteurs de pression (Figure 35 et Figure 36) reliés à une centrale d'acquisition de mesures, afin d'avoir un suivi en continu des pertes de charge, et ainsi de l'évolution de la perméabilité dans les colonnes au cours du temps.

3.4.1.3 Suivi des paramètres physico-chimiques

- Colonne TSU : des mesures de pH, conductivité électrique, potentiel redox (Eh), et de l'alcalinité (pour les solutions aux pH>4), ont été réalisées sur les fractions de solution de 6h récupérées par le biais de l'échantillonneur.
- Colonnes TNU : de même que pour les pertes de charge, nous avons voulu suivre en continu les paramètres chimiques (pH, Eh, conductivité électrique), la température afin de pouvoir effectuer les corrections nécessaires sur les mesures des paramètres, ainsi que la concentration en ion Br^-, élément choisi pour les essais de traçage.
- Une pièce porte-électrode en PVC a été usinée à cette fin par les techniciens du SEPA (Figure 37 et Figure 36). Elle est constituée d'un canal dans lequel baignent les électrodes. Cette pièce a été insérée dans le dispositif entre la sortie de colonne et l'échantillonneur. Les électrodes et un thermocouple (pour la mesure de température des solutions de sortie) ont été reliés à une centrale d'acquisition de mesures.

3.4.1.4 Incidents de fonctionnement

La cellule de mesure, mise en place pour la première série de colonnes TNU réalisée sur le composite de faciès oxydé (TNU_OX), a été la cause de dysfonctionnements lors de la phase d'attaque acide. Les solutions de sortie fortement chargées en éléments dissous ont donné lieu à des précipités au niveau des cellules de conductivité (Figure 38). La formation de précipités au niveau des cellules de conductivité indique qu'un phénomène d'électrolyse peut être à l'origine de ces précipités. En effet, les cellules de conductivité sont des capteurs *passifs*, contrairement aux autres électrodes utilisées sans ce dispositif qui sont des capteurs actifs. Un capteur *passif* nécessite une alimentation électrique alors qu'un capteur *actif* fonctionne comme une pile. Une cellule de conductivité est constituée de deux électrodes entre lesquelles circule un courant continu, ce qui a eu pour conséquence de polariser les électrodes et donc de provoquer une électrolyse. Des précipités ont également été constatés à d'autres niveaux de la pièce porte-électrodes.

Nous avons donc choisi de nous passer de ces pièces pour la série d'essais colonnes sur le composite de minerai TNU_RED, avec une exception pour les essais de traçage pour pouvoir suivre en continu l'évolution de la concentration en ion Br^-.

- Conséquences du dysfonctionnement de la cellule de mesures : la formation de précipités dans les cellules de mesures a des conséquences directes sur la composition des solutions prélevées en sortie de colonnes :
  - lors des précipitations les solutions recueillies sont "appauvries" en éléments qui entrent dans les précipités ;
  - dans les phases suivantes, les précipités sont susceptibles d'être remis en solution et de venir "enrichir" les solutions recueillies pour analyse ;
  - le dépôt de précipités sur les sondes a pu perturber les mesures physicochimiques ;
  - les précipités ont partiellement obturé le dispositif et donc perturbé les débits de percolation.
- Des analyses ont été effectuées par redissolution des précipités (Tableau 11), et ont montré que les précipités sont constitués majoritairement de sulfates et de calcium. La modélisation géochimique de ces analyses indique que les précipités sont constitués de gypse pour l'essentiel et d'un peu d'oxydes d'aluminium et de fer.

Tableau 11 : Résultats des analyses chimiques effectuées après redissolution des précipités à l'acide chlorhydrique.

	$SO4^{2-}$	Ca	Al	Fe	Mg
	g/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
OX1 (8g/l H_2SO_4)	2.92	1.63	25.8	17.2	34.5
OX2 (8g/l H_2SO_4 + Fe^{3+})	2.13	1.53	19.6	18.9	58.5
OX3 (15g/l H_2SO_4)	1.67	0.7	9.33	7.39	10.8

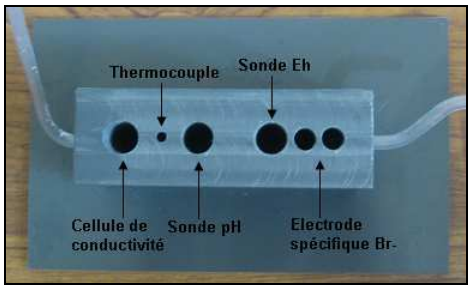


Figure 37 : Photographie d'une des pièces porte-électrode usinée pour les essais colonnes TNU.

Figure 38 : Photographie du précipité observé sur la cellule de conductivité lors de la phase de lixiviation acide des colonnes TNU_OX.

Tableau 12 : Comparatif des concentrations naturelles en éléments majeurs de la nappe de l'Uyuk et des solutions type "nappe" reconstituées pour les essais colonnes.

	Nappe Uyuk	solution type "nappe" TSU	solution type "nappe" TNU
Ca2+	41	13.6	19.3
K^+	3	8.52	3.54
Mg^{2+}	25	6	10.5
Na^+	130	123	132
Fe^{2+}	-	<1	<0.1
Fe^{3+}	-	<1	<0.1
Cl^-	122	125	138
SO_4^{2-}	164	32.1	136
HCO_3^-	210	153.72	72.3
SiO_2	23	27.6	14.4

3.4.2 Protocole expérimental

3.4.2.1 Solutions d'attaque

Afin de se rapprocher des conditions de l'exploitation *in situ*, nous avons préparé des solutions type "nappe" similaires à l'eau de la nappe de l'Uyuk au niveau du gisement de Tortkuduk (Tableau 12) d'après le rapport SAFEGE (SAFEGE, 2001). Les solutions type "nappe" TSU et TNU_RED n'ont pas strictement la même composition, cela est dû aux imprécisions de préparation des solutions.

Les solutions d'attaque ont été préparées à partir de cette eau de nappe à laquelle nous avons ajouté de l'H_2SO_4 aux concentrations désirées en fonction du test mené. En effet, les solutions d'attaque utilisées pour l'exploitation du gisement de Tortkuduk sont constituées d'eau de nappe additionnées d'acide sulfurique (H_2SO_4). En règle générale sur site on utilise une concentration en acide de 8 ou 15 g/L. C'est pourquoi nous avons mené des essais avec des solutions d'attaque composées de solution type "nappe" additionnées d'acide sulfurique à 8 et 15 g/L.

Nous avons mené différents tests sur les composites :

- Colonne TSU : Cet essai a uniquement été réalisé avec une solution d'attaque composée de solution type "nappe" + H_2SO_4 à 15 g/L additionnée d'un oxydant (Fe^{3+}) à 0,2 g/L ;
- Colonnes TNU : Nous avons mené l'expérience sur 3 colonnes en parallèle pour chacun des composites TNU (OX et RED) :
  - la <u>colonne 1</u> a été alimentée par une solution d'attaque composée de solution type "nappe" + H_2SO_4 à 8 g/L ;
  - la <u>colonne 2</u> a été alimentée par une solution d'attaque composée de solution type "nappe" + H_2SO_4 à 8 g/L et dopée en Fe^{3+} à 0,3 g/L ;
  - la <u>colonne 3</u> a été alimentée par une solution d'attaque composée de solution type "nappe" + H_2SO_4 à 15 g/L.

3.4.2.2 "Vieillissement" des solutions d'attaque

Les réserves de solutions restent au contact de l'air tout au long des essais. Cela induit une légère modification de la chimie des solutions type "nappe" (Figure 39), les solutions acides sont plus stables. Le redox, le pH et la conductivité électrique de la réserve de la solution type "nappe" augmentent au cours du temps. L'augmentation du redox est à attribuer à l'oxygénation de la solution au contact de l'atmosphère et l'augmentation du pH et des valeurs de conductivité à l'évaporation de la solution.

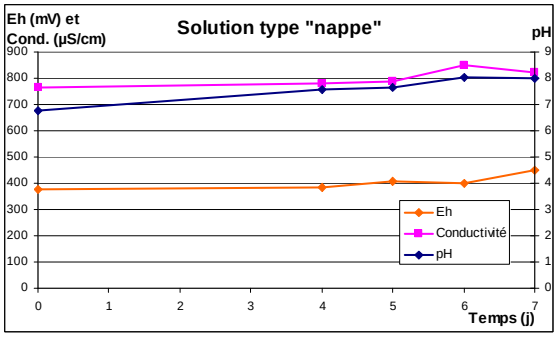


Figure 39 : Évolution des paramètres physico-chimiques de la réserve de solution type "nappe" au cours de la phase 1 des essais.

3.4.2.3 Déroulement des essais

Les essais se sont déroulés en 3 phases :

- **Phase 1 - Percolation par solution type "nappe" : Phase de rinçage.** Dans un premier temps, la colonne est alimentée en solution type "nappe" afin d'en extraire les phases solubles qui ont pu se former pendant l'échantillonnage et le stockage, et particulièrement les produits formés par oxydation de l'uranium et de la pyrite, c'est-à-dire les phases qui se trouvent en déséquilibre chimique par rapport à la solution interstitielle de la formation. Ce sont les phases qui sont extractibles au tout début des essais batch. La part d'uranium ainsi dissoute par la solution type "nappe" permet d'apprécier la qualité de conservation des échantillons. Cette phase permet en outre de stabiliser le débit de percolation et d'évaluer la perméabilité de la colonne. On règle l'alimentation en solution afin d'obtenir un débit d'environ 1 PV/jour. La durée de cette phase est conditionnée par les concentrations en uranium dissous dans les solutions de sortie, on a considéré que l'on peut passer à la phase suivante lorsque les concentrations sont de l'ordre de 1 mg/L, ceci en raison des teneurs en uranium maximales rencontrées dans la nappe hors phase d'exploitation.
- **Phase 2 - Circulation de solution type "nappe" en circuit fermé : Phase de "mise à l'équilibre".** Il s'agit ici de faire circuler la solution type "nappe" en circuit fermé pendant plusieurs jours à faible débit (~0,5 PV/jour). Les solutions de sortie de colonnes sont ainsi réinjectées dans les colonnes afin d'approcher une "mise à l'équilibre" de la solution interstitielle avec la phase minérale (Figure 31). Cette phase de "mise à l'équilibre" n'a pas été réalisée lors des précédents essais sur colonnes effectués au Kazakhstan par Michel Bélières (Bélières, 2003). Nous avons choisi d'introduire cette étape car elle permet d'approcher l'équilibre initial du système avant exploitation.
- **Phase 3 – Percolation de la solution acide : Lixiviation acide.** La dernière phase des essais consiste à reproduire en laboratoire et dans des conditions bien contrôlées la phénoménologie de l'attaque acide du minerai d'uranium. Ceci en faisant percoler la solution d'attaque dans les colonnes. Cette phase permettra :
    - d'identifier les principales phases minérales attaquées par la lixiviation acide ;
    - d'étudier la cinétique de dissolution de l'uranium ;
    - de caler les lois cinétiques de dissolution des principales phases attaquées par la lixiviation acide (minéraux uranifères, phases carbonatées, pyrite, muscovite, feldspaths ...) par le biais de la modélisation numérique ;
    - d'évaluer l'apport d'un oxydant (Fe^{3+}) sur la cinétique de dissolution de l'uranium.

3.4.2.4 Essais de traçage

Des essais de traçage ont été réalisés sur les colonnes TNU (séries OX et RED), afin de :

- déterminer les valeurs des paramètres hydrodynamiques tels que porosité efficace, et coefficient de dispersion cinématique ;
- évaluer l'influence de la lixiviation acide sur ces paramètres.

Dans cette optique, nous avons réalisé 3 traçages pour chaque colonne :

- un premier traçage au tout début de la phase de lixiviation acide ;
- un second traçage en fin de lixiviation acide ;
- un troisième traçage à vide (colonne sans composite de minerai) afin de déterminer les volumes "morts" du dispositif et ainsi procéder aux corrections nécessaires sur les résultats des essais de traçage précédent.

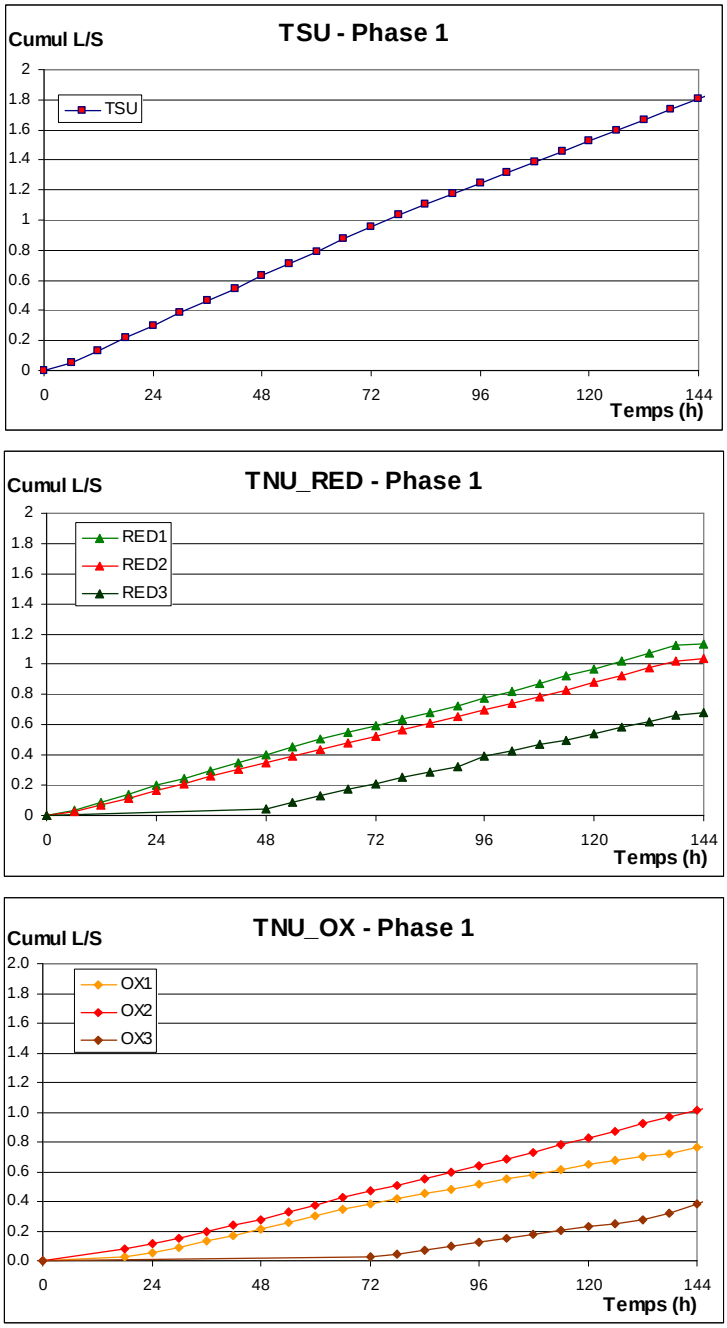


Figure 40 : Évolution du cumul L/S en fonction du temps lors de la phase de rinçage des colonnes TNU.

3.4.3 Phase 1 - Percolation par solution type "nappe" : Phase de rinçage.

3.4.3.1 Contrôle cinétique, contrôle par le transport et différences de débits

Suivant leur vitesse, les réactions géochimiques entre phases solides et liquides sont soit contrôlées par la cinétique, soit par le transport. Les réactions lentes sont dites à contrôle cinétique, car elles sont limitées par le temps de contact entre phases. Les réactions plus rapides sont elles limitées par l'apport en réactif et sont donc dites contrôlées par le transport.

Dans le cas des essais sur colonnes, on pourra déterminer le type de contrôle des réactions en comparant l'évolution des paramètres chimiques et des concentrations en solution des éléments chimiques, en fonction du temps et du volume de solution percolée pour chaque colonne.

Au cours des essais, du fait du mode de remplissage en solide, les colonnes ne peuvent pas avoir strictement la même perméabilité, ce qui implique des débits de sortie différents. De plus, pour les deux séries d'essais TNU (TNURED et TNUOX), une des trois colonnes testées en parallèle a eu une fuite au début de la première phase, ce qui a conduit à interrompre l'alimentation en solution de ces colonnes (RED3 et OX3) pour des durées de 24h (RED3) et 42h (OX3) afin de procéder à des réparations. Ceci a mené à des retards de percolation pour ces colonnes (Figure 40), et ainsi à des différences dans la chimie des solutions recueillies.

Après intervention sur les fuites de RED3 et OX3, les pentes des courbes sont similaires à celles des autres colonnes indiquant que les trois colonnes avaient des débits instantanés très voisins.

3.4.3.2 Conductivité électrique

En phase 1 des essais (phase de rinçage), il y a une augmentation rapide de la conductivité pour tous les composites avec cependant beaucoup moins d’amplitude pour le composite TNU_OX (Figure 41). Cette augmentation initiale de conductivité est suivie presque aussitôt d'une décroissance rapide, excepté pour la colonne TSU comme nous le verrons plus loin, jusqu’à atteindre une stabilisation à des valeurs proches de celles de la solution d’injection.

Ces pics de conductivité mettent en évidence le déséquilibre chimique entre les produits d’altération très solubles (minéraux et/ou amorphes), résultats de l’oxydation atmosphérique, et les solutions type "nappe". Ce déséquilibre se traduit par la dissolution très rapide de ces produits d’altération (principalement l'uranium, les sulfures tel que la pyrite, et les carbonates) à l'origine de fortes concentrations ioniques dans les solutions de sortie des colonnes. Ce déséquilibre est certainement dû à la longue période de stockage des échantillons en contact avec l'atmosphère avant leur expédition au SEPA.

Ce sont les composites réduits (TSU et TNU_RED) qui sont effectivement "oxydables" qui présentent les fortes concentrations à la mise eau. Le composite stérile (TNU_OX), qui ne contient pas de minéraux réduits ne présente pas cet effet.

Ces dissolutions sont plus intenses et durent plus longtemps (48h supplémentaires) pour la colonne TSU. Ceci est certainement dû à l’oxydation atmosphérique plus importante des échantillons TSU.

Les pics de conductivité des colonnes RED3 et OX3 sont décalés et de moindre amplitude par rapport aux pics des autres colonnes, cela est dû aux fuites en début de percolation ce qui a engendré à la fois un retard et une perte de solution et donc d’information.

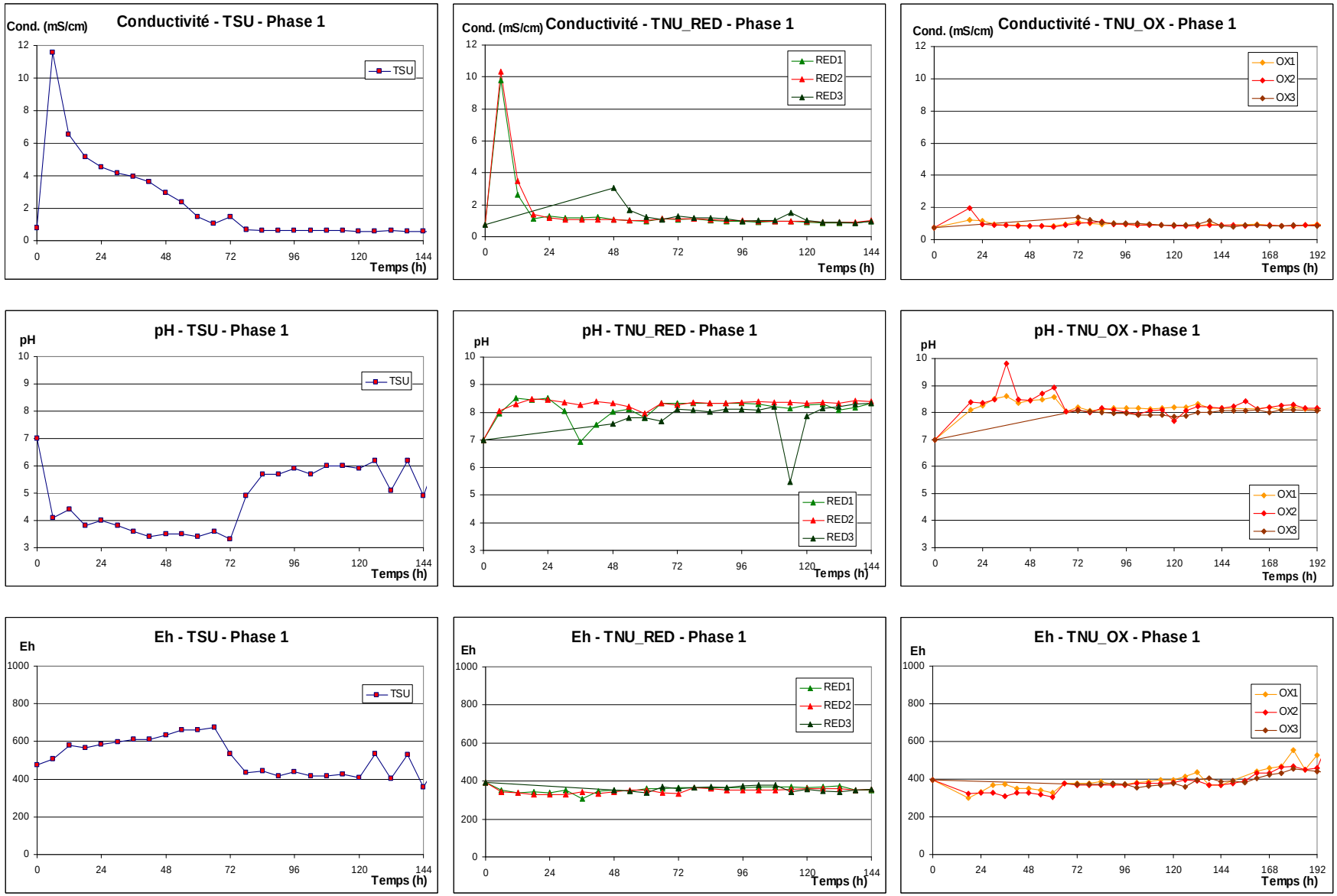


Figure 41 : Évolution des paramètres physico-chimiques des solutions de sortie des colonnes lors de la phase de rinçage des essais. *Les valeurs aux points d'abscisse 0 correspondent aux mesures réalisées sur les solutions type "nappe" injectées.*

3.4.3.3 Eh et pH

3.4.3.3.1 Colonne TSU

Les courbes de l'évolution du potentiel redox (Eh) et du pH au cours de la phase 1 des essais (Figure 41) montrent des oscillations très marquées pour la colonne TSU. Eh et pH varient en opposition, à l'augmentation de l'état d'oxydation du fluide correspond une baisse des valeurs de pH. Les oscillations des valeurs de Eh et pH pour la colonne TSU1 sont peut-être dues au montage expérimental, et notamment à la position du tuyau d'arrivée de solution (sortie de pompe pour l'alimentation des colonnes) dans le tube du dispositif de perte de charge (Figure 31). En effet, le débit d'alimentation des colonnes est plutôt faible (1 PV/jour soit environ 300 mL/jour), la solution s'écoule donc au goutte-à-goutte du tuyau de sortie de pompe vers le tube de perte de charge. Ainsi l'oxydation atmosphérique de la goutte peut se faire si le tuyau de sortie de pompe n'est pas noyé dans la solution du tube de perte de charge, et de façon différente suivant la position du tuyau par rapport au tube : si le tuyau est le long de la paroi du tube, la goutte s'écoule le long du tube et se trouve alors moins oxydée que si le tuyau n'est pas en contact avec les parois du tube.

C'est pourquoi il a été choisi pour la série de colonne TNU d'injecter les solutions par le bas du tube de perte de charge afin d'éviter les contacts avec l'atmosphère.

3.4.3.3.2 Colonnes TNU_RED

Au cours de la phase 1 des essais, et mise à part quelques points "dissonants", les valeurs de Eh et pH pour les 3 colonnes TNU_RED ne varient que très peu, et beaucoup moins que celles des colonnes des 2 autres composites (Figure 41 et Figure 44). Les valeurs de Eh et de pH des colonnes des 2 composites TNU suivent tout de même globalement la même évolution, alors que les colonnes TSU ont un comportement très différent (Figure 41).

On observe une très légère baisse du potentiel redox en début de phase, puis une remontée à un plateau dont les valeurs sont néanmoins inférieures à celles de la solution type "nappe" injectée.

3.4.3.3.3 Colonnes TNU_OX

Les courbes d'évolution du potentiel redox pour les colonnes TNU_OX se ressemblent globalement (Figure 41). Elles montrent tout d'abord une décroissance légère des valeurs par rapport à la solution injectée et restent à peu près stables durant 48h. Ensuite, elles remontent pour atteindre un second plateau à la valeur initiale du potentiel redox de la solution type "nappe" injectée dans les colonnes. En fin de phase 1, les valeurs croissent à des valeurs supérieures au potentiel redox initial de la solution type " nappe " injectée mais qui correspondent au potentiel redox de la solution type "nappe" en fin de phase 1. Les courbes d'évolution du pH pour les 3 colonnes TNU_OX sont aussi globalement les mêmes et très peu variables (Figure 45). Les valeurs augmentent rapidement à pH~8.5 et restent stables durant 48h, alors que la solution type "nappe" injectée est initialement à pH~7. Ensuite, les valeurs de pH diminuent et se stabilisent à pH~8.

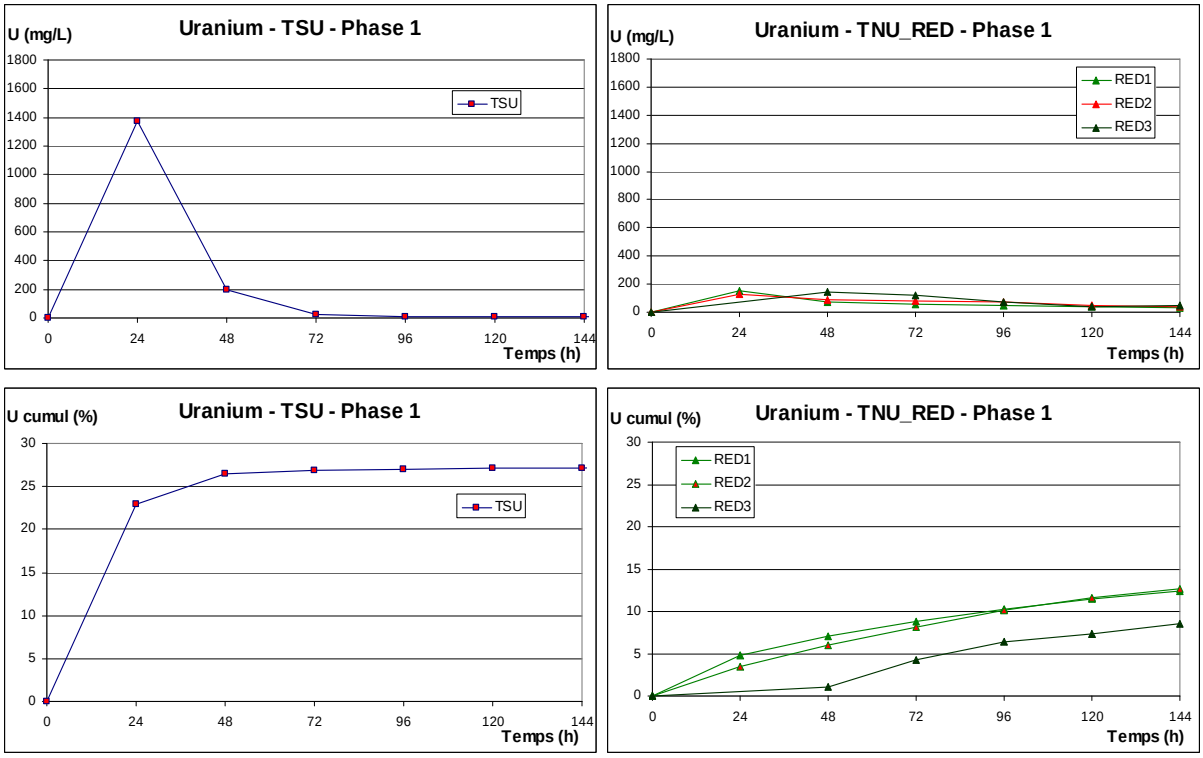


Figure 42 : Dissolution et récupération de l'uranium lors de la phase de rinçage des essais.

3.4.3.4 Uranium

3.4.3.4.1 Colonne TSU

Lors de la phase 1 des essais, environ 28 % de l'uranium contenu initialement dans la colonne TSU a été dissous (Figure 42) et la concentration maximale atteinte est élevée (>1 g/L) par rapport à ce que l'on observe sur site (max~600 mg/L) à la sortie des puits en production. Cette mise en solution est rapide, elle intervient dès le début de la percolation de la solution et est quasi-terminée au bout de 48h de percolation. Ensuite les concentrations en uranium dans les solutions sont de l'ordre de quelques mg/L. La solubilité de l'uranium doit être mise en relation avec la forte acidification qui se produit au début de la percolation des échantillons TSU. Elle est la conséquence de l'oxydation des minerais réduits (l'uranium est surtout soluble sous forme oxydée) et des sulfures pendant le stockage initial des échantillons (cf. 3.4.3.2). En effet, les zones de minéralisations uranifères sont en général liées aux matières organiques et sulfures (IAEA, 1985 ; Diracca, 2002 ; Brouand, 2010), c'est-à-dire dans les zones réduites du roll-front.

La mise en solution de l'uranium en début de la phase de rinçage des essais correspond à la dissolution d'une phase uranifère secondaire (cristallisée ou amorphe), très en déséquilibre vis-à-vis de la solution type "nappe". Le reste de l'uranium contenu dans les colonnes est par contre quasiment insoluble dans la solution type "nappe" étant donné les faibles concentrations en solution analysées par la suite.

La dissolution de l'uranium au cours de l'essai TSU n'est donc pas représentative de ce qui se passe lors de l'exploitation. C'est principalement pour cette raison, que nous avons décidé d'une seconde campagne d'échantillonnage (TNU), lors de laquelle nous avons essayé de limiter au maximum l'oxydation atmosphérique des échantillons prélevés.

3.4.3.4.2 Colonnes TNU

Nous ne présentons ici que les résultats des essais sur le composite réduit et minéralisé (TNU_RED), puisque le composite préparé à partir des faciès lessivés (TNU_OX) peut être considéré comme stérile étant donné sa très faible teneur en uranium (~6ppm).

On observe que lors de la phase de "rinçage" des colonnes, la dissolution de l'uranium a été bien moins importante pour la série TNU_RED que pour la série TSU (Figure 42). Néanmoins, on constate une dissolution d'environ 12 % de l'uranium contenu initialement dans les colonnes RED1 et RED2 (plus de moitié moins que pour TSU), et d'environ 8 % pour la colonne RED3 (3,5 fois moins que pour TSU). L'oxydation atmosphérique du minerai pendant le conditionnement n'a pas été évitée mais a été limitée. Il faudra donc, lors des interprétations ultérieures, prendre en compte ce phénomène pour estimer le rendement potentiel de la dissolution de l'uranium. La colonne RED3 pourrait avoir perdu moins d'uranium lors de cette phase que les colonnes RED1 et RED2 (Figure 42), mais ceci est dû à un arrêt de la percolation suite à une fuite sur cette colonne. Le cumul de solution percolée en est diminué, d'où une moindre quantité d'uranium lessivé, mais les concentrations des solutions sont comparables avec les autres.

Par comparaison avec les essais TSU, on constate que :

- les concentrations en uranium maximales atteintes sont bien plus faibles pour TNU que pour TSU. Les phases uranifères du composite TNU_RED sont moins en déséquilibre avec la solution type "nappe" que celles du composite TSU et ont donc été moins altérées lors des manipulations d'échantillonnage et le stockage.
- les rapports L/S de la série TNU sont moins importants. Deux raisons l'expliquent :
    - le Pore Volume (PV) des colonnes TSU est de l'ordre de 39 %, alors que celui des colonnes TNU est de l'ordre de 31 %, les débits d'injection n'ont donc pas été les mêmes ;
    - la durée de la phase 1 des essais TSU a été plus longue de 24h par rapport aux colonnes RED1 et RED2, et de 48h par rapport à la colonne RED3 ;
- la dissolution n'atteint pas de palier pour les colonnes TNU, contrairement aux colonnes TSU et les concentrations en uranium dissous en fin de phase sont encore de l'ordre de quelques dizaines de mg/L pour TNU, alors qu'elles sont de l'ordre de quelques mg/L pour TSU. On continue donc à dissoudre de l'uranium avec la solution type "nappe". Il s'agit d'une dissolution oxydative de l'uraninite par la solution type "nappe", qui n'est pas assez réductrice.

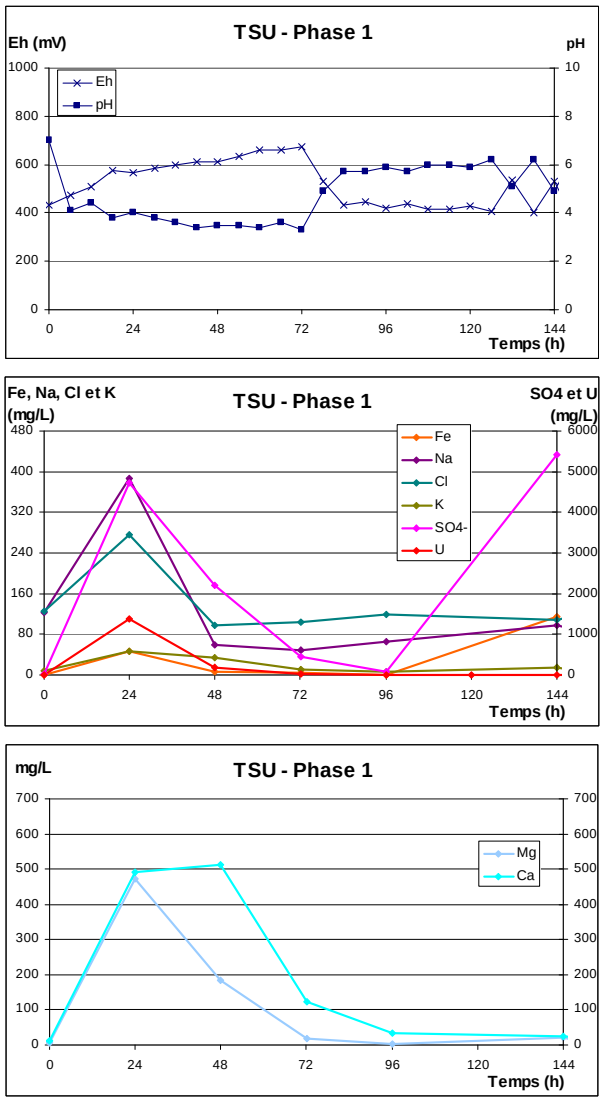


Figure 43 : Évolution du pH, Eh et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie de la colonne TSU au cours de la phase de rinçage des essais.

Les valeurs aux points d'abscisse 0 correspondent aux mesures et analyses réalisées sur les solutions type "nappe" injectées.

3.4.3.5 Chlorure

On observe une mise en solutions de chlore dans les premières solutions de sortie de toutes les colonnes (Figure 43, Figure 44 et Figure 45). Dans les solutions de sortie suivantes, les concentrations en chlore sont équivalentes à celles injectées ou légèrement supérieures (colonnes TNU_OX). Les teneurs de ces pics initiaux en chlore sont environ 10 fois plus élevées dans les échantillons réduits (TSU et TNU_RED) que dans le composite oxydé (TNU_OX). Du fait de la rapidité de sa mise en solution, le chlore provient certainement de la dissolution quasi-instantanée de chlorures précipités durant la phase de séchage des échantillons des composites, ce qui est cohérent avec les rapports molaires Na/Cl, K/Cl et (Na+K)/2Cl de ces pics de concentrations initiaux et avec les analyses des batchs à l'eau distillée (Figure 22).

3.4.3.6 Potassium

Les teneurs en potassium et leurs évolutions dans les solutions de sortie de colonne sont globalement similaires pour tous les composites (Figure 43, Figure 44 et Figure 45). On observe un pic initial entre 50 et 100 mg/L, puis un retour à des concentrations légèrement supérieures à celles injectées qui est rapide pour TNU_RED, et plus étalé pour TNU_OX et TSU. On peut présumer que le pic initial de concentration est à attribuer à la dissolution quasi-instantanée de sels potassiques, sans doute des chlorures d’après les rapports molaires K/Cl.

3.4.3.7 Sodium

Pour pratiquement toutes les colonnes, les concentrations en sodium évoluent globalement de la même manière que le chlore. Ces pics initiaux de concentration peuvent être attribués eux aussi à la dissolution quasiment instantanée de sels de sodium (chorures et sulfates) d'après les rapports molaires Na/Cl et Na/SO4. On peut toutefois noter que pour la colonne TSU, et après le pic de concentration initial, les concentrations en sodium sont inférieures à celles injectées (Figure 43). Il est possible qu’il se soit produit un phénomène d’adsorption sur les phases argileuses présentes dans le composite. Les solutions recueillies de la colonne RED2 ne font pas apparaître de pic initial en sodium, et présentent même aux premiers points d’échantillonnage une légère dépression en sodium au niveau du pic de chlore, le sodium a pu être adsorbé sur les argiles contenues dans le composite.

3.4.3.8 Fer

De même que pour le chlore, le potassium, et le sodium, on observe un pic de concentration initial en fer pour toutes les colonnes quel que soit le composite (Figure 43, Figure 44 et Figure 45). Néanmoins, les valeurs des pics de concentration sont bien plus importantes pour la colonne TSU que pour les colonnes TNU (plus de dix fois). Il s'agit ici de la dissolution d'oxydes/hydroxydes de fer très solubles, issus de l'oxydation atmosphérique de la pyrite pour les composites de minerai réduits (TSU et TNU_RED), et de faible cristallinité et/ou granulométrie pour le composite de minerai stérile (TNU_OX).

3.4.3.9 Sulfates

On observe un pic de concentration initial en sulfates pour toutes les colonnes quel que soit le composite (Figure 43, Figure 44 et Figure 45). Les teneurs des pics de concentration sont plus fortes pour la colonne TSU que pour les colonnes TNU (plus de vingt fois). Ensuite, et pour toutes les colonnes des deux composites TNU, les concentrations en sulfates sont équivalentes à celles injectées, alors que pour la colonne TSU la mise en solution des sulfates se poursuit et on ne retrouve les concentrations injectées qu'au bout de 96h de percolation de solution type "nappe". De plus, pour la colonne TSU, la mise en solution des sulfates suit la même évolution que celle du fer. Ainsi, on observe un second pic des concentrations en fer et sulfates en fin de phase 1. On peut mettre en correspondance les sorties de fer et sulfates avec les valeurs basses de pH et les valeurs hautes de potentiel redox.

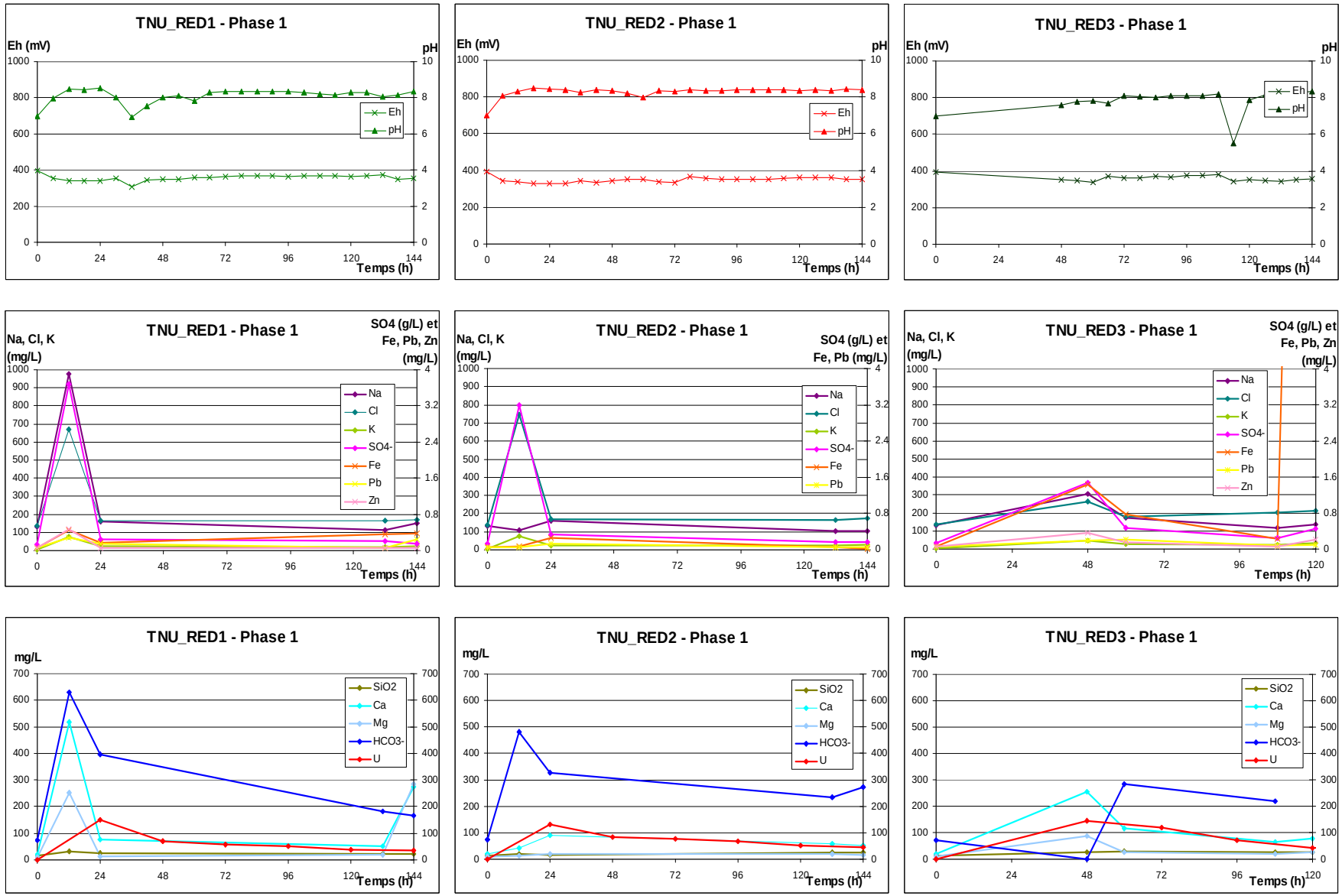


Figure 44 : Évolution du Eh, pH et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie des colonnes TNU_RED en phase de rinçage des essais. *Les valeurs aux points d'abscisse 0 correspondent aux mesures et analyses réalisées sur les solutions type "nappe" injectées.*

Pour la colonne TSU, ces mises en solution de fer et sulfates correspondent pour l'essentiel à la dissolution des produits d'oxydation des sulfures oxydés durant le stockage des échantillons, et particulièrement de la pyrite (FeS_2) avec libération d'acide sulfurique d'où les chutes de pH et les hausses du potentiel redox observées. Mais les sulfates mis en solution ne peuvent correspondre à la seule dissolution des sulfates de fer produits lors de l'oxydation des sulfures pour deux raisons :

- Les rapports molaires Fe/SO_4 sont trop faibles ;
- La courbe d'évolution des teneurs en sulfates des solutions de sortie de colonnes est plus étalée que celle du fer.

Les sulfates mis en solution sont donc également à attribuer à la dissolution de sulfates de sodium et éventuellement de potassium (mirabilite, sylvite) ce qui est cohérent avec les rapports molaires Fe/SO_4, Na/SO_4 et Na/Cl, ainsi qu'à la dissolution de gypse (cf. 3.4.3.12).

Pour les colonnes TNU_RED, une partie du fer et des sulfates mis en solution provient de la dissolution de produits d'oxydation de sulfures, du fait de la nature réduite de ce composite. Néanmoins, comme il l'a déjà été mentionné, l'oxydation atmosphérique des échantillons TNU a été limitée par rapport à celle de TSU, et on n'observe pas de dégagement d'acide durant cette première phase d'essais pour les colonnes TNU. Au contraire, les pH mesurés sont plutôt basiques. Les sorties de sulfates sont ainsi, pour les deux composites TNU, principalement dues à une dissolution quasi-instantanée de sulfates de sodium ou potassium ce qui est cohérent avec les rapports molaires des pics de concentration.

3.4.3.10 Plomb, Zinc et Cuivre

Pour toutes les colonnes et pour tous les composites, on n'observe que très peu de sorties en plomb, zinc et cuivre (Figure 44 et Figure 45). On notera tout de même un petit pic initial de cuivre dans les solutions des colonnes TNU_OX, et de plomb et zinc dans les solutions des colonnes TNU_RED.

3.4.3.11 Carbonates

Étant données les valeurs de pH acide des solutions TSU, nous n'avons pas pu procéder au dosage des carbonates (HCO_3^-). Pour les colonnes des deux composites TNU, on observe une mise en solution des carbonates tout au long de la phase de rinçage, avec un pic de concentration au bout de 24h de percolation. Les valeurs des concentrations dans les solutions des colonnes TNU_RED sont néanmoins bien plus importantes que celles des solutions des colonnes TNU_OX (~20 fois plus). Cela est lié à une teneur plus forte de carbonates dans le composite minéralisé (Tableau 9 et Tableau 10). On peut mettre en relation cette mise en solution de carbonates avec l'augmentation des valeurs de pH en sortie de colonne par rapport à celles injectées, d'autant plus que pour les colonnes TNU_RED la dissolution de carbonates est plus intense que pour les colonnes TNU_OX et s'accompagne de valeurs de pH plus élevées.

3.4.3.12 Calcium et Magnésium

Les évolutions des concentrations en calcium et magnésium dans les solutions de sortie des colonnes TSU sont similaires alors qu'elles divergent d'une colonne à l'autre pour les deux composites TNU (Figure 43, Figure 44 et Figure 45). On observe une mise en solution rapide et intense de calcium et de magnésium dans les solutions de la colonne TSU. Cette mise en solution s'étend sur les 96 premières heures de percolation de solution type "nappe" et peut-être mise en correspondance avec les valeurs basses de pH mesurées (Figure 43). On peut en déduire que l'acide sulfurique libéré lors de la dissolution des produits d'oxydation des sulfures a attaqué les carbonates calciques et magnésiens du composite TSU. On remarque également que la concentration maximale en calcium de la colonne TSU forme un plateau, et que l'on peut mettre en correspondance l'évolution des teneurs en calcium à celle des teneurs en sulfates. En effet, la dissolution des carbonates calciques par l'acide sulfurique a vraisemblablement provoqué la précipitation de gypse au sein des colonnes. Le gypse ainsi précipité est dissous lorsque les teneurs en calcium des solutions percolantes diminuent, et que leur indice de saturation vis-à-vis du gypse est de nouveau négatif.

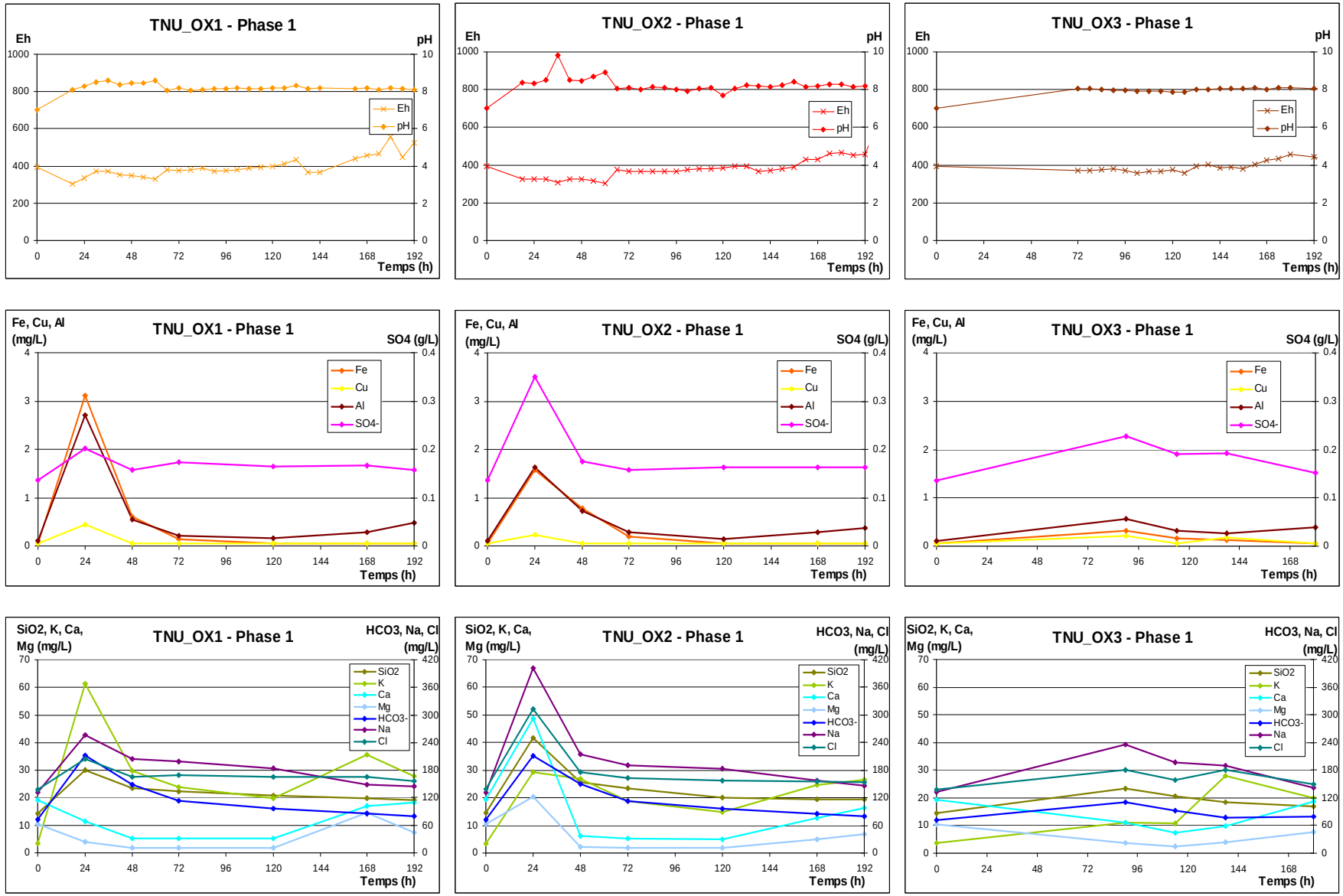


Figure 45 : Évolution du Eh, pH et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie des colonnes TNU_OX en phase de rinçage des essais. *Les valeurs aux points d'abscisse 0 correspondent aux mesures et analyses réalisées sur les solutions type "nappe" injectées.*

Pour les colonnes TNU, on observe des sorties brèves et intenses de calcium et de magnésium, quoique très divergentes d'une colonne à l'autre. Étant donnés les teneurs en carbonates, calcium et magnésium de ces percolats (au maximum ~600 mg/L), les faibles volumes percolés (au maximum ~200 mL/jour), ainsi que la brièveté de ces mises en solution (24-48 h), il ne peut pas s'agir de la dissolution de carbonates bien cristallisés présents initialement dans le gisement. En effet, il s'agit ici clairement de la dissolution de phases solides présentes en très faibles quantités et certainement mal cristallisés, car sinon les mises en solutions de ces éléments chimiques se feraient sur des temps plus longs. En outre, comme nous le verrons plus tard, il reste des carbonates dans la colonne après la phase de rinçage des colonnes, puisque lors de la phase de lixiviation acide des colonnes (phase 3), on observe à la fois un effet tampon sur le pH et de fortes mises en solution de calcium et magnésium. De même que pour le sodium, les chlorures, et le potassium, les mises en solution du calcium et du magnésium sont en grande partie attribuables à la dissolution de sels et/ou de carbonates précipités durant l'évaporation de la solution interstitielle.

3.4.3.13 Aluminium

Il n'y a quasiment pas d'aluminium dans les solutions de sortie des colonnes des composites réduits (TSU et TNU_RED).

Dans les solutions des colonnes TNU_OX on observe une sortie rapide d'aluminium mais de très faible intensité avec un pic entre 2 et 3 mg/L pour OX1 et OX2 et 0.5 mg/L pour OX3. On retrouve la concentration injectée au bout de 72 h, mise à part pour la colonne OX3 décalée dans le temps.

3.4.3.14 Silice

Pour toutes les colonnes des composites de minerai réduit (TSU et TNU_RED), la mise en solution de la silice est similaire (Figure 43 et Figure 44). Les concentrations des solutions de sortie de toutes les colonnes tendent à se stabiliser rapidement autour de 25 mg/L, ce qui correspond quasiment à la concentration en silice des solutions type "nappe".

Pour toutes les colonnes du composite stérile (TNU_OX), on observe un pic initial en silice, concomitant à celui en aluminium. Ces concentrations sont probablement liées à la dissolution de silicates d'alumines très fins (colloïdes ?). Ensuite, les teneurs en silice se stabilisent à des valeurs correspondant à la concentration en silice de la solution type "nappe" injectée.

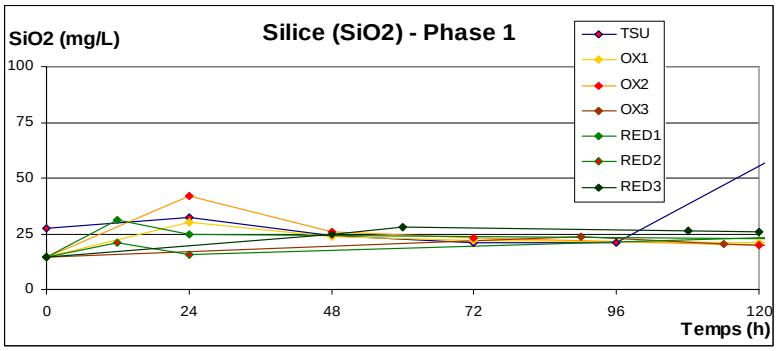


Figure 46 : Évolution de la concentration en silice dans les solutions de sortie des colonnes lors de la phase de rinçage des essais.

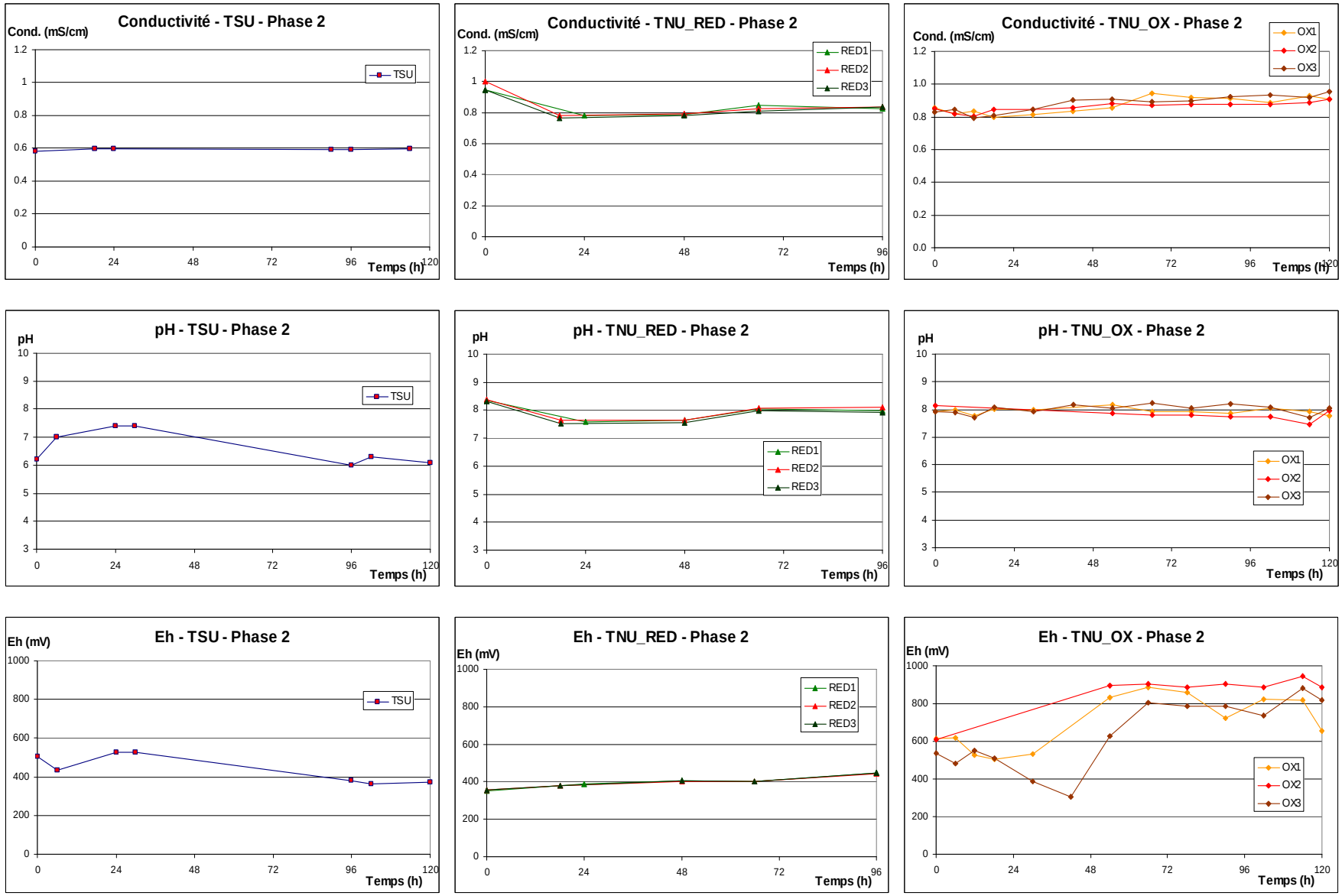


Figure 47 : Évolution de la conductivité électrique, du pH et du Eh des solutions des colonnes lors de la phase de "mise à l'équilibre" des essais. *Les valeurs aux points d'abscisse 0 correspondent aux mesures réalisées sur les solutions de sortie de colonnes en fin de phase 1.*

3.4.4 Phase 2 - Circulation de la solution type "nappe" : Phase de "mise à l'équilibre".

Pour rappel, durant cette phase, seuls le pH, le potentiel redox et la conductivité électrique ont été mesurés régulièrement (Figure 47), afin de s'assurer de la stabilité de la chimie des solutions et donc de la proximité d'un état d'équilibre entre la solution interstitielle et la phase solide.

3.4.4.1 Conductivité électrique

3.4.4.1.1 Colonne TSU

Lors de la phase 2 des essais, les valeurs de conductivité restent stables à 0,6 mS/cm ce qui correspond à la valeur de conductivité de la solution type "nappe" injectée. On peut ainsi en déduire que l'eau type "nappe" que l'on fait circuler dans les colonnes est proche de l'équilibre avec la phase solide en fin de phase 1.

3.4.4.1.2 Colonnes TNU_RED

Les valeurs de conductivités pour les trois colonnes RED sont très proches et suivent la même évolution. Elles chutent rapidement par rapport à celles de la fin de la phase 1 (~1 mS/cm) pour se stabiliser autour de 0.8 mS/cm. Cette baisse de conductivité indique qu'il y a eu précipitation de phases minérales ou amorphes au sein des colonnes, et que cette réaction a une cinétique relativement lente puisqu'elle ne se faisait pas durant le temps de percolation en système ouvert et que le débit de circulation est pour moitié inférieur à celui de percolation. Ensuite les valeurs remontent légèrement et restent stables.

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut (cf. 3.4.3.4), l'équilibre thermodynamique n'a donc pas été atteint en fin de phase 1 contrairement aux colonnes TSU. Les valeurs de conductivité atteintes restent plus élevées que celles de la solution type "nappe" des essais TNU (0.764 mS/cm).

3.4.4.1.3 Colonnes TNU_OX

Comme pour les autres séries de colonnes, les valeurs des trois colonnes TNU_OX restent très proches entre elles.

Pour ces colonnes, les valeurs de conductivités restent stables durant les premières 24 h pour ensuite augmenter puis se stabiliser autour de 0.9 mS/cm, valeur plus élevée que celle de la solution de type "nappe". Contrairement aux colonnes TNU_RED, la hausse des valeurs de conductivité indique qu'il y a eu dissolution d'une ou plusieurs phases solides, pour approcher l'équilibre avec l'assemblage minéralogique.

3.4.4.2 pH et Eh

De même que pour la conductivité, les valeurs de pH de la solution sont similaires et suivent la même évolution pour un composite donné.

3.4.4.2.1 Colonne TSU

On observe tout d'abord une augmentation des valeurs de pH, puis elles chutent pour se stabiliser autour de pH~6,2, ce qui correspond au pH en fin de phase 1.

Les valeurs de Eh restent globalement stables durant les premières 24 h de circulation puis chutent pour se stabiliser autour 370 mV, ce qui est légèrement plus réduit que la solution type "nappe". La chute de Eh en phase 2 (mise à l'équilibre) puis la stabilisation des valeurs aux alentours de 370 mV, indique une évolution vers des valeurs typiques d'un environnement moyennement réduit, ce qui est cohérent avec la géochimie du gisement. L'état d'équilibre semble donc avoir été atteint, ou fortement approché. Et contrairement à la conductivité électrique, qui montrait dès la deuxième partie de la phase 1, un état d'équilibre au niveau des réactions de dissolution et de précipitation, la phase de circulation a permis d'apprécier l'état redox de la phase solide. Ceci n'était pas possible en phase 1, puisque il s'agissait alors d'une phase de percolation, et que le potentiel redox est fortement sensible à l'oxydation atmosphérique.

3.4.4.2.2 Colonnes TNU_RED

L'évolution des valeurs de pH suit celle des valeurs de conductivité. On observe rapidement une légère baisse des valeurs qui se stabilisent autour de pH~8, valeur qui reste légèrement plus élevée que celle de la solution type "nappe" injectée initialement. Ensuite, les valeurs de pH augmentent légèrement et restent stables.

Les valeurs des potentiels redox des trois colonnes TNU_RED restent également très proches durant la phase 2. Les valeurs augmentent légèrement et régulièrement durant la phase 2 et ne sont pas stabilisées à la fin de cette phase de circulation. Elles manifestent une oxydation des solutions de

circulation au cours du temps, qui peut être expliquée par un apport d'oxygène à la solution due au dispositif expérimental.

3.4.4.2.3 Colonnes TNU_OX

Les valeurs de pH restent stables autour de pH~8 durant toute la phase de circulation, soit un pH plus basique que la solution type "nappe" injectée initialement.

Les valeurs du potentiel redox des solutions de circulation des trois colonnes TNU_OX suivent la même évolution au cours de cette phase d'essai, à savoir une augmentation forte puis une stabilisation à des valeurs élevées (800-900 mV). Par contre, les valeurs de potentiel redox divergent beaucoup entre colonnes. La forte oxydation du fluide peut être due à la dissolution d'une ou plusieurs phases minérales ou amorphes oxydées.

3.4.5 Phase 3 - Percolation par les solutions acides : Phase de lixiviation acide.

3.4.5.1 Déroulement des expériences

3.4.5.1.1 Temps de latence

Pour toutes les courbes de suivi des paramètres chimiques et des éléments en solution de la phase 3 des essais, on observe un palier initial dans les valeurs d'une durée d'environ 24 h. Ce palier est dû à la vitesse de percolation des solutions d'attaque qui est d'environ 50 cm/jour (soit un débit d'~1 PV/jour), c'est-à-dire qu'il faut environ 24 h pour que la solution injectée en bas de colonne atteigne le haut de la colonne et soit récupérée dans l'échantillonneur. Ainsi, en début de phase 3, on récupère d'abord les solutions injectées dans les colonnes en fin de la phase 2, et ce n'est qu'après environ 24 h de circulation qu'arrivent les solutions acides injectées en début de phase 3.

Il faut ajouter aussi que durant la phase 3 des essais, les débits injectés dans chacune des colonnes ne sont pas strictement les mêmes (Figure 48), ce qui peut induire des décalages temporels des réactions géochimiques contrôlées par le transport.

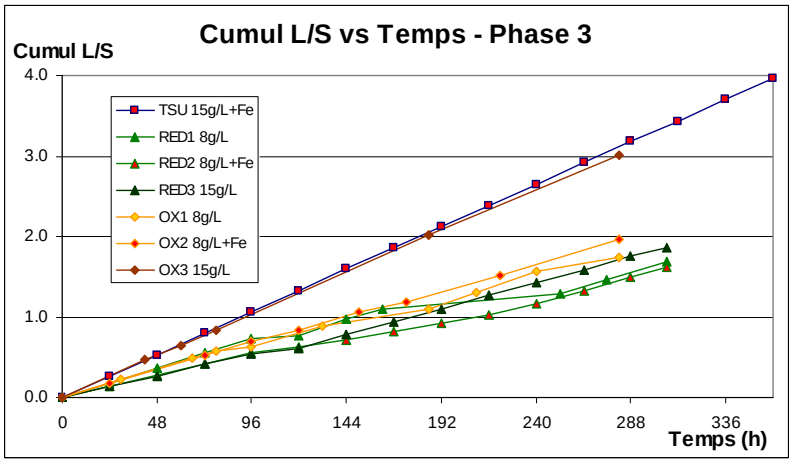


Figure 48 : Comparaison de l'évolution du L/S en fonction du temps pour toutes les colonnes lors de la phase de lixiviation acide des essais.

3.4.5.1.2 Interruption de la percolation de la colonne TSU.

Durant la phase 3 des essais menés sur la colonne TSU, nous avons été contraints d'interrompre la percolation au bout de 192 heures de lixiviation acide et pour une durée de 5 jours. Ce temps d'arrêt n'a pas été reporté sur les figures présentées (Figure 49, Figure 50 et Figure 54). En effet, les valeurs des mesures et analyses effectuées sur les solutions de sortie de colonne après reprise de la percolation ont été intégrées à la suite de celles reportées avant l'arrêt sans comptabiliser la durée d'arrêt. On notera également des arrêts dans la percolation des colonnes TNU, de plus courte durée que pour TSU mais dont l'effet est remarquable sur les volumes de solution recueillis en sortie de colonne, ce que l'on peut observer sur les courbes de l'évolution du ratio L/S en fonction du temps (Figure 48). La plupart de ces arrêts sont en fait liés à des fuites au niveau de l'alimentation des colonnes. Ces fuites sont la conséquence malheureuse du protocole d'injection de la solution traçante lors des essais de traçage.

Si la percolation a été interrompue, les réactions de dissolution dans les colonnes ont continué à se produire, c'est pourquoi on remarquera une hausse des valeurs plus ou moins importante dans les solutions de sortie des colonnes à la reprise des essais.

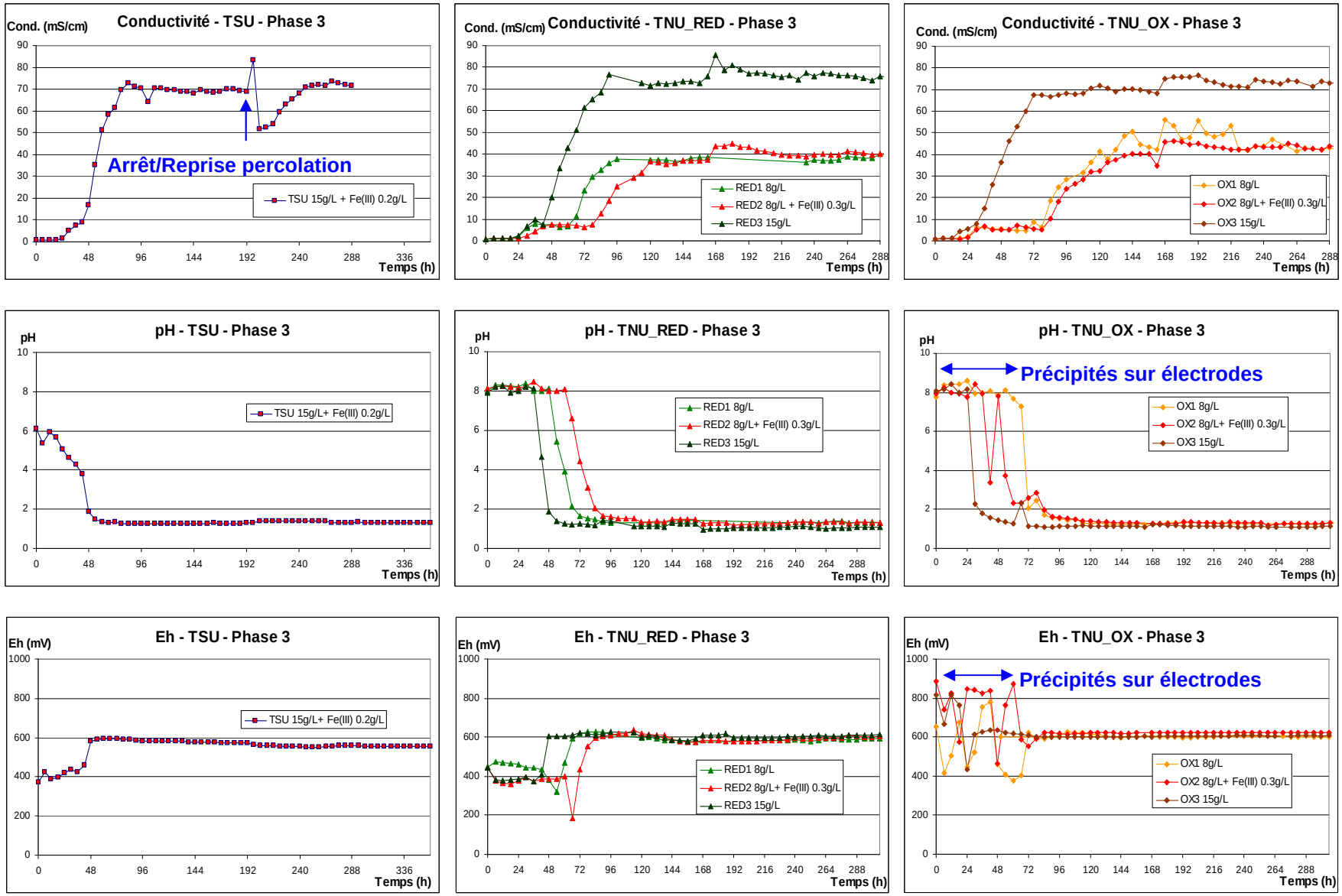


Figure 49 : Évolution de la conductivité, du pH et du potentiel redox dans les solutions de sortie de colonnes lors de la phase de lixiviation acide des essais. *Les valeurs aux points d'abscisse 0 correspondent aux mesures réalisées sur les solutions de sortie de colonnes en fin de phase 2.*

3.4.5.2 Paramètres physico-chimiques

3.4.5.2.1 Conductivité

Colonne TSU

Durant la phase de lixiviation acide des essais (Figure 49), après le temps de latence, les valeurs de conductivité électrique augmentent tout d'abord à des valeurs autour de 8 mS/cm et marquent un petit palier d'une durée de 18 h. Ensuite les valeurs augmentent de façon importante pour atteindre des valeurs élevées, de l'ordre de 70 mS/cm qui correspondent à peu près à la valeur de la conductivité des solutions d'attaque injectées.

La conductivité subit quelques variations brutales, avec un pic de conductivité à 198 heures, qui correspond à la reprise de la percolation après l'arrêt de 5 jours.

Colonnes TNU

On observe quasiment la même évolution pour les conductivités de la phase 3 des essais pour toutes les colonnes de la série TNU (Figure 49) :

- Une petite augmentation des valeurs de conductivité au bout d'environ 24 h de percolation (temps de latence) ;
- Un palier bien marqué autour de 8 mS/cm pour les colonnes percolées par les solutions à 8 g/L d'H_2SO_4 (entre 30 et 48 h de durée) et moins marqué pour les colonnes percolées par la solution à 15 g/L d'H_2SO_4 (18 h de durée) que l'on retrouve pour l'essai TSU ;
- Ce palier est suivi d'une augmentation de la conductivité des solutions de sortie pour atteindre un second palier à des valeurs proches de celles des solutions d'attaque injectées (40 mS/cm pour les solutions à 8 g/L d'H_2SO_4, et 74 mS/cm pour la solution à 15 g/L d'H_2SO_4).

Si on compare l'évolution des valeurs de conductivité en fonction du temps et en fonction du L/S (Figure 50), on remarquera que :

- L'augmentation des valeurs de conductivité est plus rapide et se produit pour un L/S moindre (moitié moins) pour les colonnes lixiviées à 15 g/L (RED3 et OX3). L'augmentation de conductivité est donc fonction de la quantité d'ions H^+ percolée puisqu'il y a la même quantité d'acide dans 1 L/S d'H_2SO_4 à 8 g/L que dans 0.5 L/S d'H_2SO_4 à 15 g/L ;
- Pour les colonnes TNU_RED lixiviées à 8 g/L (RED1 et RED2), les courbes de conductivité sont décalées dans le temps mais en phase en fonction du L/S. Cela signifie que les réactions géochimiques sont ici principalement contrôlées par le transport et/ou que des phénomènes géochimiques liés à l'addition de Fer^{3+} ont eu lieu dans la colonne RED2 induisant un retard dans la dissolution des phases solides ;
- Pour les colonnes TNU_OX lixiviées à 8 g/L (OX1 et OX2), les courbes de conductivité sont quasiment en phase à la fois en fonction du temps et du L/S.

Si on compare l'évolution des valeurs de conductivité de la colonne RED3 (15 g/L H_2SO_4) à celles des colonnes TSU (Figure 48), on constate que l'augmentation des valeurs est plus forte pour les colonnes TSU que pour la colonne RED3, nous reviendrons sur ce point plus loin.

3.4.5.2.2 Eh et pH

Colonne TSU

L'effet de la lixiviation acide est bien représenté par l'augmentation du potentiel redox à des valeurs caractéristiques d'un fluide très oxydé (Figure 49). En effet, injecter de l'acide correspond faire percoler dans les colonnes une solution oxydante par rapport à la solution type "nappe" qui a été mise à l'équilibre avec la paragenèse solide durant la phase 2 des essais. L'augmentation des valeurs redox se fait en deux temps : après le temps de latence elles augmentent d'abord légèrement et marquent un petit palier d'une durée de 24 h avant d'augmenter plus franchement à des valeurs autour de 600 mV. Ce premier palier peut être mis en regard du premier palier de conductivité. On observe une légère chute des valeurs redox à partir de la 192ème heure de percolation acide, soit à la reprise de la percolation après la période d'arrêt. Les valeurs de potentiel redox en sortie de colonnes restent néanmoins inférieures à celles des solutions injectées (~750-800 mV), elles ont donc perdu de leur pouvoir oxydant lors de la percolation de la colonne.

Après le temps de latence, les valeurs de pH chutent rapidement, mais restent néanmoins supérieures à celles des solutions acides injectées. Une partie de l'acide contenu dans les solutions d'attaque injectée est ainsi consommée au cours de la lixiviation acide.

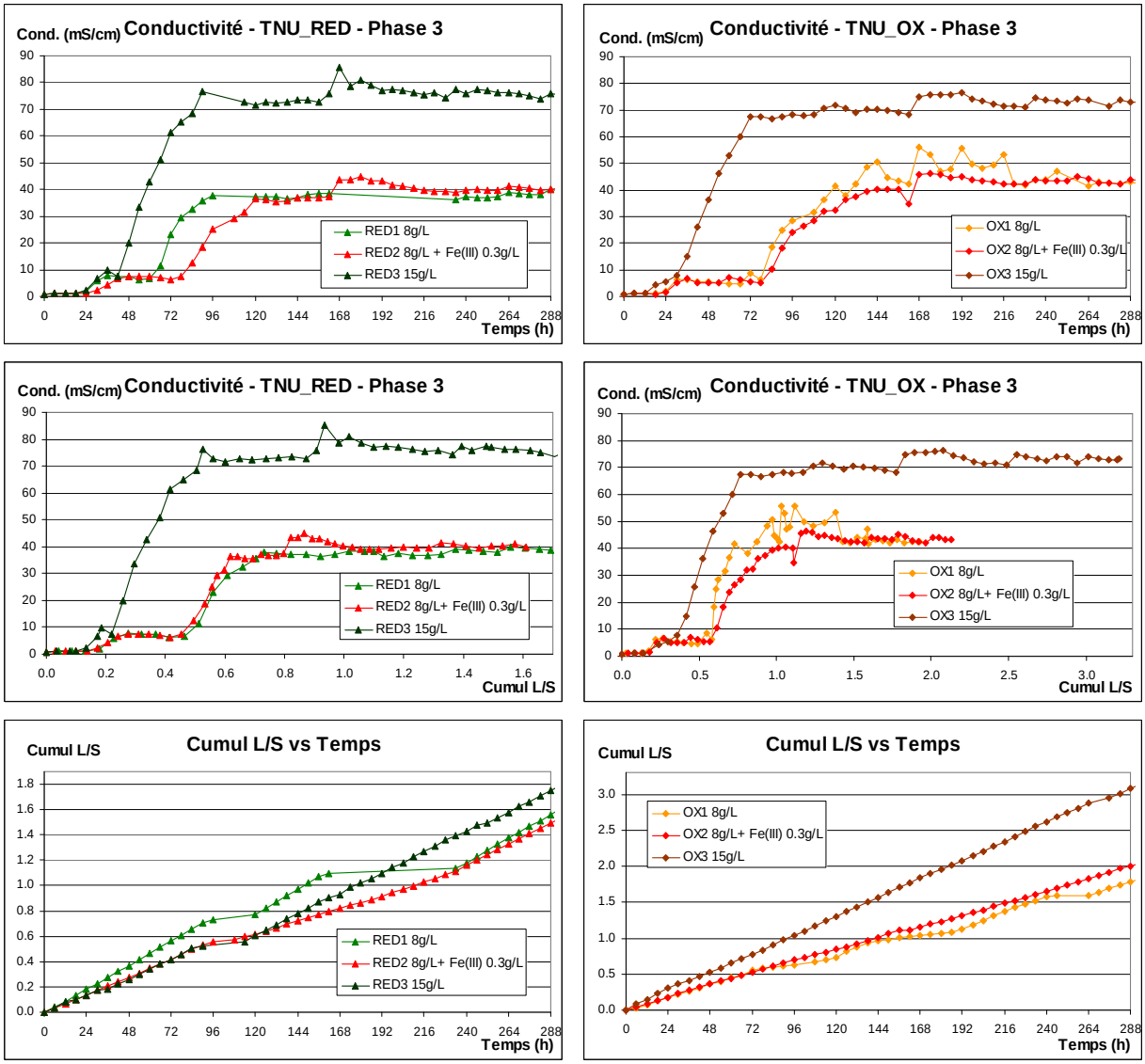


Figure 50 : Comparaison des évolutions des valeurs de conductivité en fonction du temps et du cumul de solution percolée lors de la phase de lixiviation acide des essais.

Colonnes TNU_RED

Pour les trois colonnes TNU_RED les premières valeurs de redox sont stables sur une durée de 42 h pour RED1, 60 h pour RED2 et 30 h pour RED3. Ces paliers de début de courbe sont d'une durée supérieure au temps de latence de démarrage de la colonne observé sur la conductivité. Ensuite les valeurs de Eh marquent une inflexion pour les trois colonnes, même si elle est très peu marquée pour la colonne RED3 (Figure 49). Puis les valeurs augmentent brutalement pour se stabiliser autour de 600 mV, ce qui est inférieur à la solution d'attaque injectée (entre 750 et 820 mV). Comme pour les essais sur les colonnes TSU, la solution d'attaque perd de son pouvoir oxydant lors de la percolation des colonnes.

Ainsi que pour le redox, les valeurs de pH des colonnes TNU_RED restent relativement stables plus longtemps que la durée correspondant au temps de latence. Une ou plusieurs réactions tampons interviennent en début de percolation acide, et retardent ainsi la chute de pH et la hausse de Eh. Ensuite, les valeurs de pH chutent brutalement pour atteindre des valeurs toujours légèrement supérieures à celles des solutions injectées. Ainsi que pour les colonnes TSU, une partie de l'acide injecté continue à être consommé tout au long de la percolation acide des colonnes. On observe que la chute de pH et l'augmentation de Eh sont plus rapides pour la colonne RED3 qui est la plus acide.

Si on compare l'évolution du pH et du Eh des colonnes RED1 et RED2 en fonction du temps, on remarque un décalage des courbes (Figure 49). Par contre, si l'on trace l'évolution de ces paramètres en fonction du L/S (Figure 51), les courbes sont en phase, la chute de pH et la hausse de redox sont donc contrôlées par le transport pour les colonnes lixiviées à 8 g/L d'H_2SO_4.

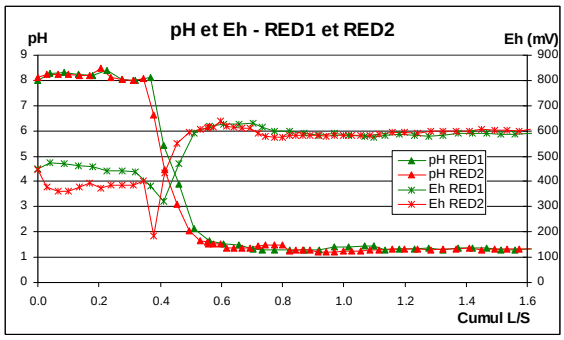


Figure 51 : Comparaison des évolutions des valeurs de pH et Eh en fonction du L/S des solutions de sortie des colonnes RED1 et RED2 lors de la phase de lixiviation acide des essais.

Colonnes TNU_OX

Contrairement aux colonnes TSU et TNU_RED, on observe de fortes fluctuations des valeurs du potentiel redox et du pH pour la colonne OX2 et uniquement de Eh pour les colonnes OX1 et OX3 pendant les premières 72 h de la phase 3 des essais (Figure 49). C'est durant cette période qu'il y a eu d'importantes précipitations sur les cellules de conductivité au niveau des pièces porte-électrodes et de ce fait les valeurs enregistrées sont peu fiables. Ensuite, les valeurs de potentiel redox se sont stabilisées à des valeurs autour de 600 mV, soit à des valeurs inférieures à celles de la solution injectée.

Les valeurs de pH augmentent légèrement en début de percolation acide et restent relativement stables (mise à part pour la colonne OX2) pour une durée supérieure au temps de latence dû au transport, ainsi que pour les colonnes de la série TNU_RED. Des réactions géochimiques tamponnent certainement le pH et le potentiel redox durant cette période, ce qui est confirmé par les précipitations observées au niveau des pièces porte-électrodes. Ensuite, et après quelques oscillations pour la colonne OX2, les valeurs chutent pour atteindre des valeurs légèrement supérieures à celles des solutions injectées. Une partie de l'acide injecté continue à être consommé tout au long de la percolation acide

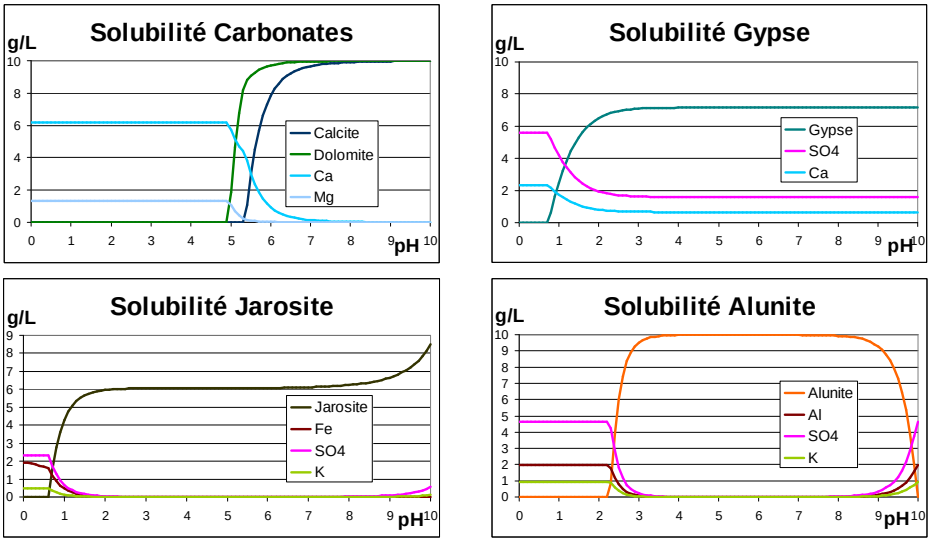


Figure 52 : Résultats de simulations thermodynamiques CHESS sur la solubilité des carbonates, du gypse, de l'alunite et de la jarosite en fonction du pH. *On introduit dans le modèle géochimique CHESS 10 g/L du minéral à tester, on fixe un pH initial à 10 et on titre le pH de 10 à 0 afin d'observer la solubilité du minéral en fonction du pH.*

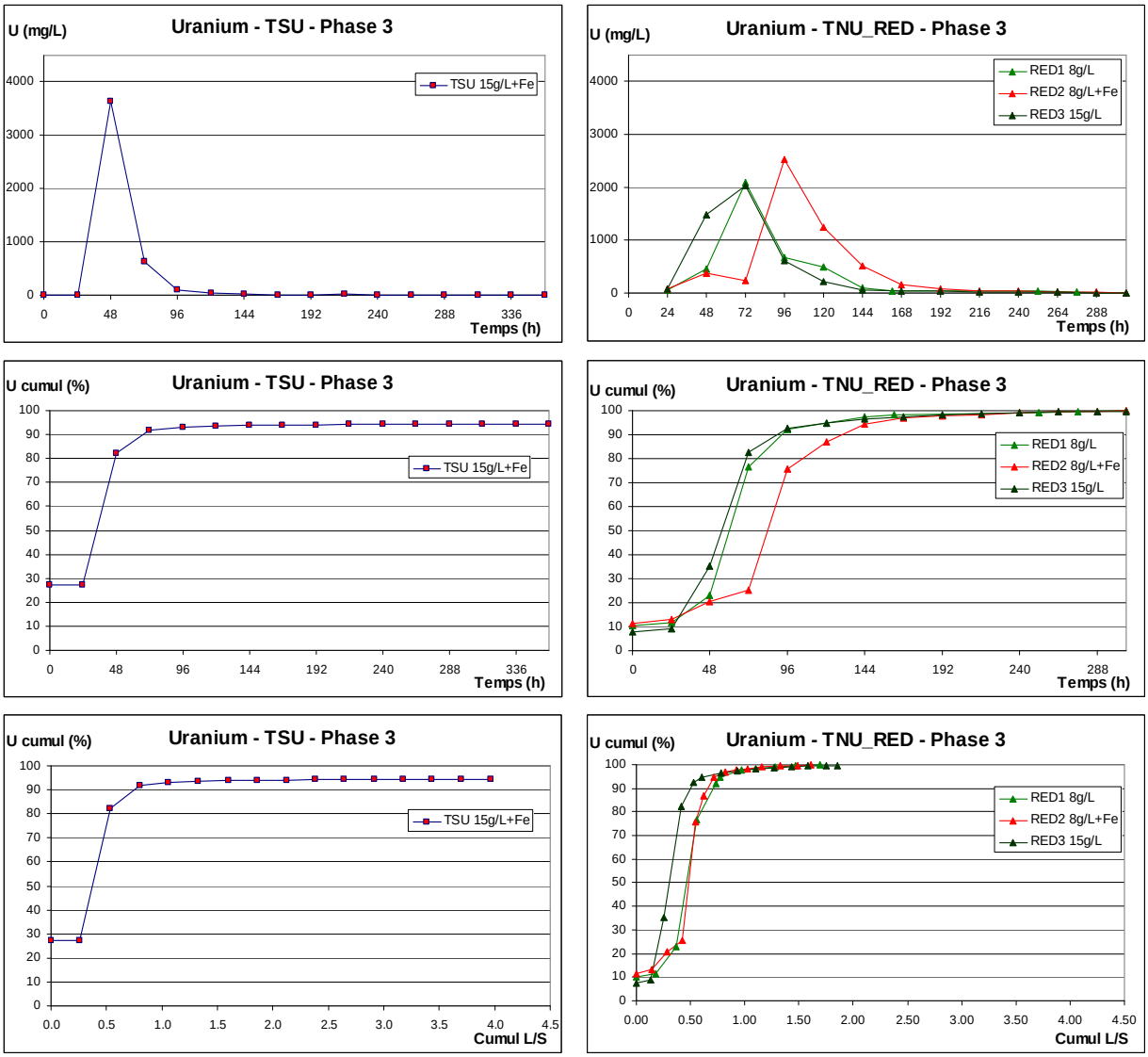


Figure 53 : Dissolution et récupération de l'uranium lors de lixiviation acide des essais.

3.4.5.3 Solubilités et pH

La solubilité de certains éléments chimiques (fer, aluminium, uranium) et phases solides (carbonates) est fortement sensible au pH (Figure 2 et Figure 52). Les carbonates et l'uranium sont mis en solution dès le début de la chute de pH, alors que le fer et l'aluminium ne le sont que quand le pH est franchement acide (<3). C'est pourquoi en début de percolation acide, certaines phases amorphes contenant de l'aluminium et/ou du fer (jarosite$_{(am)}$, natro-jarosite$_{(am)}$, hydroxydes de fer, alunite$_{(am)}$…) sont susceptibles de précipiter tant que la solution acide injectée se fait neutraliser par l'échantillon (dissolution des carbonates) et la solution résiduelle de l'équilibre. Une fois la colonne totalement acidifiée, lorsque le pH en sortie de colonne est à son plus bas, ces phases précipitées sont dissoutes rapidement, ce que l'on peut observer sous la forme de pics de concentrations dans les solutions de sortie de colonne.

3.4.5.4 Uranium

3.4.5.4.1 Colonne TSU

La mise en solution de l'uranium est relativement rapide lors de la phase 3 de l'essai (Figure 53), pratiquement tout l'uranium est récupéré en 72 h (soit environ 48 h de percolation acide), et 80 % de l'uranium contenu dans la colonne est récupéré en 48 h. Les concentrations maximales atteintes sont très élevées (~3-4 g/L) par rapport à ce que l'on observe sur site (max~600 mg/L). Le rendement final obtenu est plus important (~95 %) que celui habituellement atteint sur les exploitations (~85 %).

3.4.5.4.2 Colonnes TNU_RED

La dissolution de l'uranium est relativement rapide (Figure 53), mais avec un décalage de 24 h pour le pic de concentration par rapport à la colonne TSU pour la même acidité. Ceci s'explique par des vitesses de percolation plus lentes pour la série TNU (Figure 48). De plus, si on analyse la récupération en uranium en fonction du L/S (U %cumul, Figure 53) pour les colonnes lixiviées à 15 g/L (TSU et RED3), on récupère 80 % de l'uranium pour une quantité de solution percolée comparable. La récupération en uranium est ici contrôlée par le transport.

Si on s'intéresse aux concentrations en uranium des solutions de sortie de colonne, on observe que les premières sorties d'uranium ont lieu en même temps pour les trois colonnes TNU, mais à des valeurs de concentration très différentes : de l'ordre de 500 mg/L pour les colonnes lixiviées à 8 g/L (RED1 et RED2) et trois fois plus pour la colonne lixiviée à 15 g/L (RED3). On observe également que les pics de concentration ont lieu en même temps pour les colonnes RED1 et RED3 et sont de même amplitude (2 g/L), alors que celui de la colonne RED2 (dopée en Fer^{3+}) est retardé de 24 h et présente une valeur plus élevée (2.5 g/L).

Si on compare les colonnes lixiviées à 8 g/L (RED1 et RED2), on remarque que les pics de concentration sont décalés dans le temps mais ont lieu à la même valeur de L/S, de même pour les courbes de récupération, elles sont décalées dans le temps mais quasiment en phase en fonction du L/S. Le décalage temporel est dû à un débit de percolation moins important pour RED2 (Figure 48).

La cinétique de récupération d'uranium pour la colonne lixiviée à 15 g/L (RED3) est plus rapide que pour les colonnes lixiviées à 8 g/L (RED1 et RED2), car pour un L/S donné on a plus de récupération d'uranium pour RED3. Si on admet une sortie effective de la solution acide après un L/S~0.25, l'essentiel de récupération de l'uranium est atteint après un L/S de 0.5 pour RED3 (15 g/L) et vers L/S = 0.75 pour RED1 et RED2 (8 g/L). C'est-à-dire que l'extraction de l'uranium se fait pour la même quantité d'ions H^+ percolée puisqu'il y a une quantité d'acide du même ordre dans 0.5 L/S d'H_2SO_4 à 8 g/L que dans 0.25 L/S d'H_2SO_4 à 15 g/L.

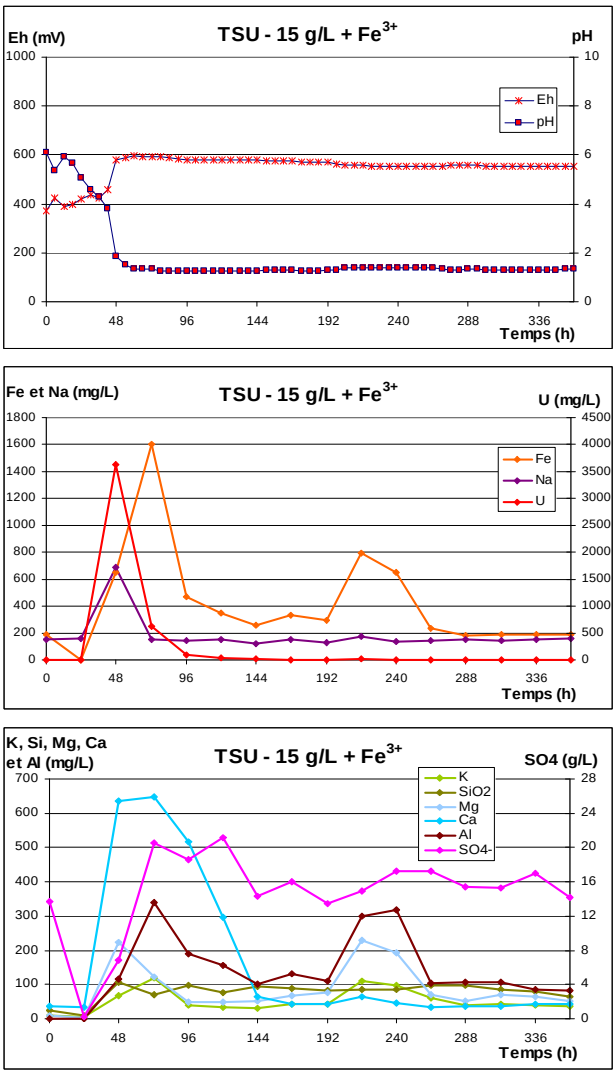


Figure 54 : Évolution du Eh, pH et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie de la colonne TSU lors de la phase de lixiviation acide des essais.
Les valeurs aux points d'abscisse 0 correspondent aux mesures et analyses réalisées sur les solutions d'attaque injectées.

3.4.5.5 Sodium

Pour toutes les colonnes des trois composites, on observe un pic initial de concentration en sodium (Figure 54, Figure 55 et Figure 56). Tout de suite après, les concentrations en sodium diminuent, mais restent globalement stables jusqu'à la fin des essais à des valeurs supérieures à celles injectées. Le pic de concentration est vraisemblablement lié à un phénomène d'échange cationique entre le sodium des phases argileuses et les H^+ des solutions acides injectées, car c'est une réaction rapide et cohérente avec la Capacité d'Échange Cationique (CEC) estimée pour les composites d'après leur composition en minéraux argileux (Tableau 13). Les sorties ultérieures en sodium sont dues à une réaction géochimique à cinétique plus lente, et si l'on se réfère aux analyses DRX effectuées sur le solide (Tableau 6), il s'agit de la dissolution d'albite (feldspath sodique).

Tableau 13 : Concentrations des pics de sodium en mEq/Len début de percolation acide.
Les valeurs de CEC (Capacité d'Échange Cationique) des argiles sont de l'ordre de 10mEq/100g pour la kaolinite, 25mEq/100g pour la chlorite, 110mEq/100g pour la smectite.

Colonnes	Concentration Na^+ (mEq/100g d'argiles)
TSU	13
OX1	6,2
OX2	2,6
OX3	1,4

3.4.5.6 Sulfates

En début de percolation acide on constate une chute plus ou moins marquée des sulfates. Cette chute des sulfates est concomitante avec une augmentation de la teneur en calcium dans les solutions. Deux réactions s'enchaînent : (1) dissolution de la calcite qui libère du calcium, (2) une partie du calcium précipite sous forme de gypse qui consomme du SO_4 injecté par la solution acide. De même, l'attaque acide des phases solides ferrique et alumineuses contenues dans les composites entraîne la libération de fer et d'aluminium en solution ce qui provoque des précipitations de phases amorphes alumineuses et ferriques de type alunite ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) et jarosite ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) et ceci tant que le pH acide des solutions percolantes est neutralisé par la dissolution des carbonates.

C'est pourquoi, et pour toutes les colonnes de tous les composites, mise à part pour la colonne RED2, on observe tout d'abord un "déficit" en sulfates par rapport aux teneurs des solutions injectées (Figure **54**, Figure 55 et Figure 56). Le fait qu'on observe des pics de concentration initiaux de calcium concomitants aux points bas des teneurs en sulfates, peut s'expliquer par l'étude des concentrations en calcium à l'équilibre avec le gypse (Figure 52) qui sont d'environ 660 mg/L tant que le pH<2. Ensuite, les teneurs en sulfates de toutes les colonnes augmentent à des teneurs supérieures à celles injectées, puis suivent différentes évolutions suivant les colonnes et les composites mais restent globalement supérieures aux teneurs injectées. L'augmentation des teneurs en sulfates est liée à la dissolution du gypse et des autres phases sulfatées (alunite, jarosite, amorphes …) précipités en début de percolation acide. Ces phénomènes de précipitation sont confirmés par la présence de précipités dans les flacons recueillant les solutions de sortie de la colonne TSU, et dans les pièces porte-électrodes pour les colonnes TNU_OX. Les précipités recueillis dans les flacons TSU ont été analysés par DRX et il s'agit essentiellement de gypse. Les précipités sur les pièces porte-électrodes des colonnes TNU_OX ont été analysés chimiquement (Tableau 11), et la modélisation géochimique des résultats de ces analyses indique qu'il s'agit pour l'essentiel de gypse accompagné de fer et d'aluminium.

Concernant la colonne RED2, la première fraction de solution analysée correspond aux solutions de sortie de colonne après 54 h de percolation acide, alors que les premières fractions de solution analysées pour les autres colonnes de la série sont antérieures. Il est ainsi probable que la première sortie en sulfates n'ait pas été échantillonnée.

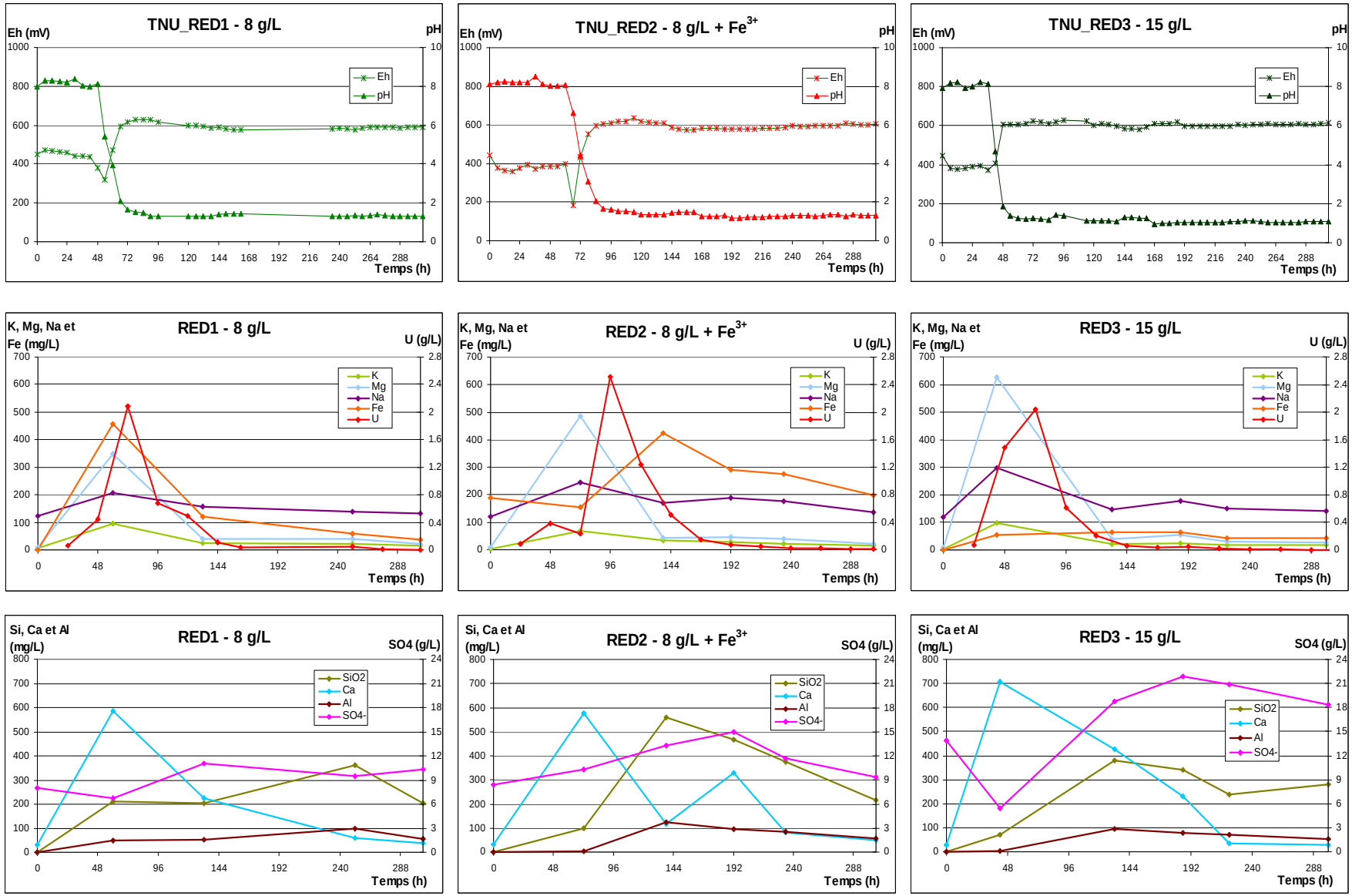


Figure 55 : Évolution du Eh, pH et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie des colonnes TNU_RED lors de la phase de lixiviation acide des essais. *Les valeurs aux points d'abscisse 0 correspondent aux mesures et analyses réalisées sur les solutions d'attaque injectées.*

3.4.5.7 Calcium et Magnésium

Pour toutes les colonnes de tous les composites, mise à part OX2, on observe une sortie rapide et intense de calcium et de magnésium dès que le pH commence à chuter (Figure 54, Figure 55 et Figure 56). Concernant OX2, les teneurs en calcium et magnésium des premières solutions de sortie sont moins importantes que pour toutes les autres colonnes et le pic de concentration en magnésium est décalé dans le temps par rapport à ceux des autres colonnes. Ensuite, pour toutes les colonnes, les concentrations en magnésium chutent brutalement et restent globalement stables à des teneurs qui restent supérieures à celles injectées. Pour ce qui est du calcium, les chutes des teneurs sont plus étalées que celles du magnésium pour les colonnes de composites réduits (TSU et TNU_RED), mais se stabilisent également à des teneurs légèrement supérieures à celles injectées. On notera que la colonne RED2 fait apparaître un second pic de concentration en calcium au temps 192 h. Les teneurs en calcium des solutions des trois colonnes TNU_OX continuent à augmenter après les premières sorties et elles suivent quasiment la même évolution que les concentrations en sulfates.

Pour tous les composites, les premières sorties en calcium et magnésium peuvent être attribuées à la dissolution acide des carbonates présents dans les composites, calcite et dolomite (cf. 3.3.2.7 et Figure 52). Les sorties ultérieures en magnésium peuvent être attribuées à la dissolution d'une ou plusieurs phases solides à cinétiques plus lentes telles que des smectites. Les sorties ultérieures en calcium semblent être dues à la dissolution à cinétique plus lente du gypse qui a précipité lors de l'attaque acide des carbonates.

3.4.5.8 Fer

Comme il l'a déjà été mentionné plus haut (cf. 3.4.5.3), pour toutes les colonnes de tous les composites, le fer n'apparaît dans les solutions de sortie de colonnes que lorsque le pH devient franchement acide (Figure 54, Figure 55 et Figure 56). Avant cela, on observe pour les deux colonnes TSU, ainsi que pour RED2 et OX2 (solutions d'attaque dopées en Fe^{3+}), un « déficit » en fer par rapport aux teneurs injectées. Il se produit certainement des précipitations de phase(s) ferrique(s) amorphes (oxydes/hydroxydes de fer, $jarosite_{(am)}$) au sein des colonnes tant que le pH est tamponné par la dissolution des carbonates.

Ensuite, on observe pour toute les colonnes (mise à part pour RED3) un pic de concentration en fer lorsque le pH est assez acide (Figure 54, Figure 55 et Figure 56). Après ce premier pic, les concentrations retombent pour rester supérieures aux concentrations injectées. Pour ce qui est de l'absence de pic de concentration pour la colonne RED3, l'explication la plus probable est qu'il n'a pas été réalisé d'analyses chimiques sur les solutions de sortie de colonne entre la 42ème et la 120ème heure d'essais, et si on se réfère à l'évolution du fer en solution lors des essais batchs à 15 g/L (Figure 27), il est fort probable qu''il y ait une un pic de concentration en fer dans les solutions de sortie de colonnes non analysées.

3.4.5.8.1 Colonne TSU

Cette colonne présente un second pic de teneur pour le fer, l'aluminium et le magnésium vers 210 h de percolation. Ces pics correspondent aux sorties qui ont suivi l'arrêt de la percolation pendant 5 jours après 192 h. Le premier pic de concentration pour la colonne TSU est observé à 72 h de percolation (Figure 54). Après ce premier pic, les concentrations en fer retombent pour rester supérieures aux concentrations injectées jusqu'à la 288ème heure de percolation. Ensuite, les concentrations en fer sont de l'ordre de 200 mg/L, ce qui correspond à la concentration injectée dans la colonne TSU.

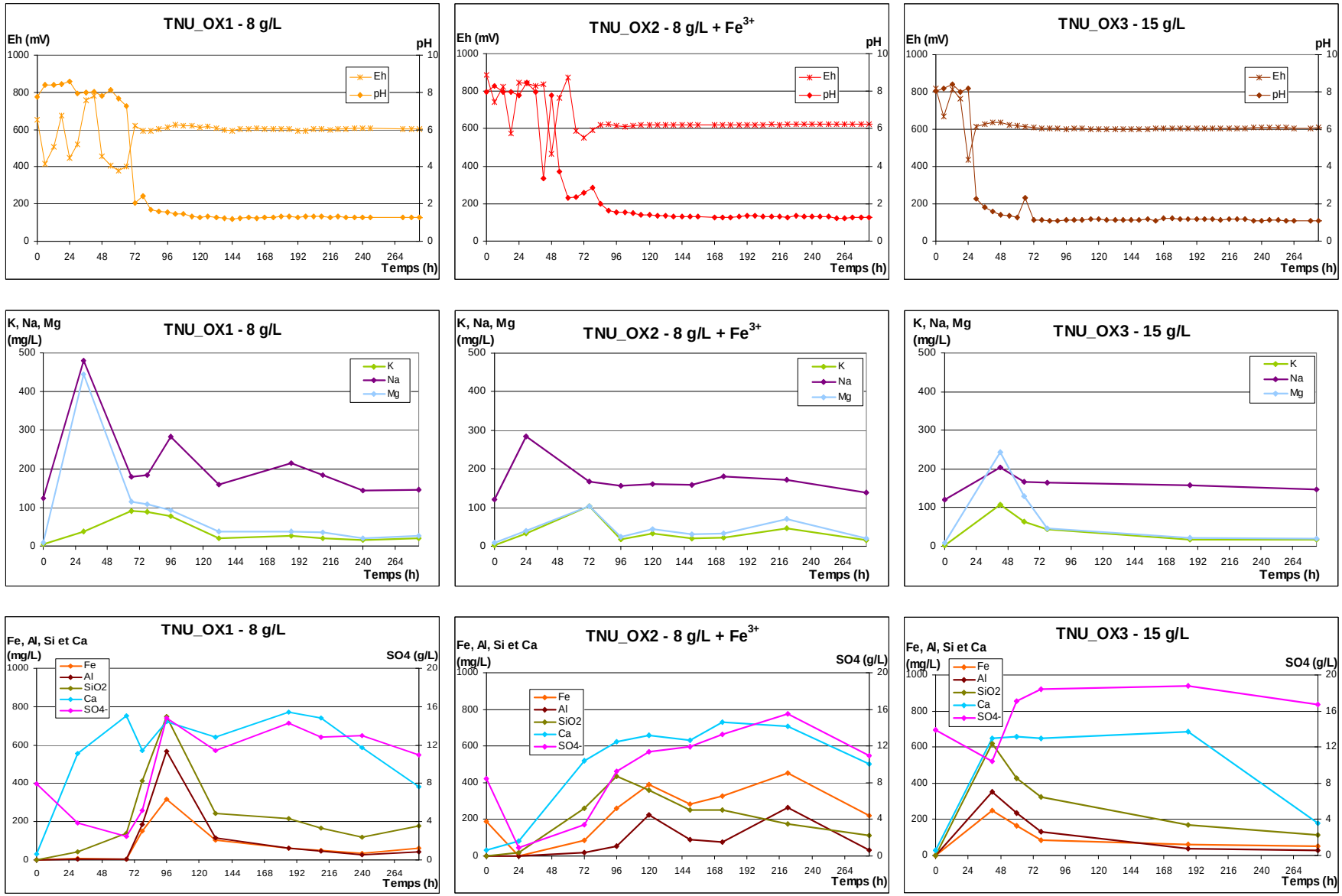


Figure 56 : Évolution du Eh, pH et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie des colonnes TNU_OX lors de la phase de lixiviation acide des essais. *Les valeurs aux points d'abscisse 0 correspondent aux mesures et analyses réalisées sur les solutions d'attaque injectées.*

3.4.5.8.2 Colonnes TNU_RED.

Les évolutions des concentrations en fer sont très différentes pour les trois colonnes (Figure 55) :

- RED1 (8 g/L H_2SO_4) : on observe un pic de concentration à 60 h de percolation acide, puis une décroissance des concentrations, mais celles-ci restent supérieures à celles injectées jusqu'à la fin de l'essai (36 mg/L à 306 h) ;
- RED2 (8 g/L H_2SO_4 + Fe^{3+} 0,2 g/L) : on observe à 72 h de percolation acide une concentration en fer inférieure à celle injectée, puis un pic de concentration à 144 h du même ordre de grandeur que celui de RED1, et enfin une décroissance des concentrations jusqu'à atteindre la concentration injectée en fin de percolation acide ;
- RED3 (15 g/L H_2SO_4) : on observe des concentrations en sortie de colonne supérieures à celles injectées, mais pas de pic, les concentrations restent stables (65 mg/L) pendant les 190 premières heures de percolation acide, puis diminuent (42 mg/L) et ne varient plus jusqu'à la fin de l'essai.

3.4.5.8.3 Colonnes TNU_OX.

Les évolutions des concentrations en fer sont elles aussi différentes pour les trois colonnes (Figure 56) :

- OX1 (8 g/L) : on observe une première sortie à 78 h et un pic de concentration au bout de 96 h de percolation acide. Ensuite, les concentrations en fer diminuent mais restent supérieures à la teneur en fer de la solution d'attaque ;
- OX2 (8 g/L + Fe) : la première sortie en fer a lieu au bout de 72 h. Par contre, on observe deux pics de concentration en fer à 120 h et 222 h de percolation. Entre ces deux pics les concentrations en fer sont à peu près stables pendant 24 heures, et après le second pic les teneurs chutent mais restent supérieures à la teneur en fer de la solution d'attaque ;
- OX3 (15 g/L) : la mise en solution du fer est plus rapide pour OX3, puisque la chute de pH s'opère plus rapidement. On observe un pic de concentration à 42 h de percolation. Puis les concentrations chutent rapidement jusqu'au temps 78 h, après les teneurs diminuent plus doucement mais restent toujours supérieures à la teneur en fer de la solution d'attaque.

Pour tous les essais, on constate un premier pic de concentration en fer qui peut être attribué à la dissolution d'une ou plusieurs phases solides contenant du fer et caractérisées par des cinétiques de réaction rapides. Les phases solides à cinétiques rapides sont vraisemblablement d'une part, des oxydes de fer plus ou bien cristallisés issus de l'oxydation de la pyrite lors du stockage des échantillons des composites réduits (TSU et TNU_RED) et présents initialement dans les échantillons du composite oxydé (TNU_OX), et d'autre part, des phases amorphes de type jarosite et/ou hydroxydes de fer qui ont pu précipiter en début de percolation acide et tant que la solution acide injectée se fait neutraliser (cf. 3.4.5.3 et Figure 52). La dissolution d'une phase solide cristallisée ou amorphe de type jarosite est compatible avec les ratios molaires Fe/K dans les solutions de sortie des colonnes (Figure 57), en effet la jarosite est caractérisée par un ratio Fe/K = 3. Des précipitations de phases ferriques en début de percolation acide ont été observées pour les colonnes TNU_OX sur les cellules porte-électrodes et sont plus importants dans les colonnes lixiviées à 8 g/L et particulièrement pour les colonnes dopées au fer ferrique (RED2 et OX2) puisque les solutions d'attaque sont neutralisées durant une plus longue période, comme on peut le constater sur les courbes de pH (Figure 49).

Les sorties ultérieures de fer peuvent être attribuées à la dissolution d'une ou plusieurs phases solides à cinétique plus lente pour les colonnes TNU (phases silicatées telles que des smectites), et à la dissolution thermodynamique de $pyrite_{(am)}$ pour les colonnes TSU.

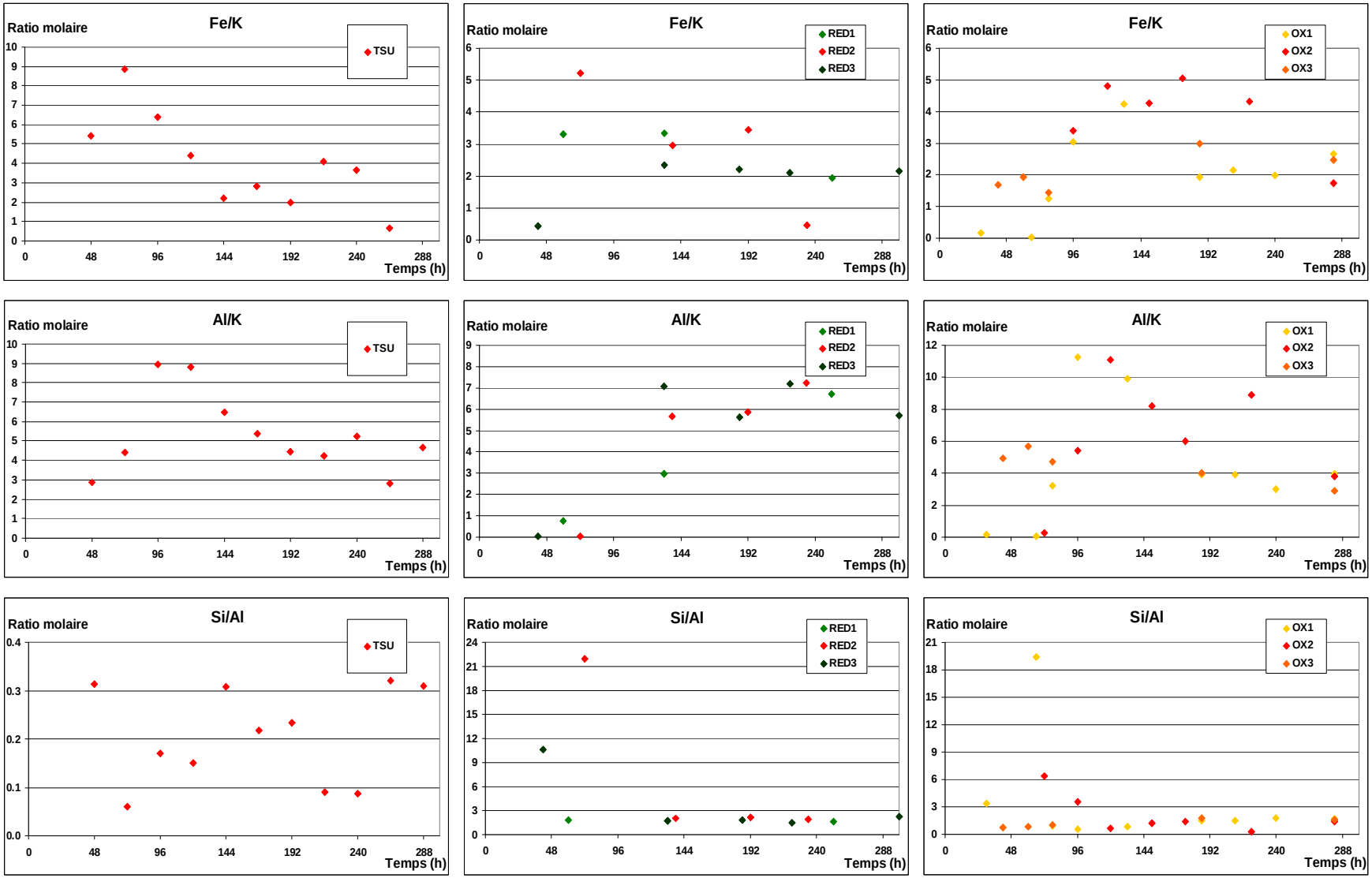


Figure 57 : Évolution des ratios molaires Fe/K, Al/K, et Si/Al au cours de la phase 3 des essais. *Les ratios molaires ont étés calculés à partir des bilans de concentrations des solutions. Les bilans correspondent pour chaque élément à la concentration en sortie de colonne à laquelle on soustrait la concentration de l'élément dé la solution injectée.*

3.4.5.9 Aluminium

Ainsi que cela a déjà été évoqué plus haut, les premières sorties en aluminium n'apparaissent que lorsque le pH est franchement acide, et cela pour tous les percolats.

3.4.5.9.1 Colonne TSU.

On observe une sortie d'aluminium au bout de 48 h avec un pic à 72 h de percolation acide, et un second pic à la reprise de la percolation après la période d'arrêt des essais (Figure 54). Entre les deux pics de concentration, les teneurs en aluminium sont relativement stables et largement supérieures aux teneurs en aluminium des solutions injectées. Les premières sorties en aluminium n'apparaissent que quand le pH est franchement acide et correspondent à la dissolution d'une ou plusieurs phases solides, caractérisées par une cinétique rapide, et en faible quantité car entièrement dissoutes en quelques jours. Il est probable qu'il s'agisse d'alunite et/ou de sulfate d'alumine plus ou moins bien cristallisés qui se seraient formés lors de l'oxydation des échantillons et/ou auraient précipité au début de la percolation acide et tant que le pH était tamponné par la dissolution des carbonates et la solution résiduelle de l'équilibre (Figure 52). La dissolution d'une phase solide cristallisée ou amorphe de type alunite est également mise en évidence par l'étude des ratios molaires Al/K dans les solutions de sortie de la colonne (Figure 57), en effet l'alunite est caractérisée par un ratio Al/K = 3. Les sorties ultérieures d'aluminium peuvent être attribuées à la dissolution d'une ou plusieurs phases à cinétiques plus lentes, telles que des silicates dont la présence dans le composite a été détectée par DRX (feldspaths, micas, argiles, Tableau 6).

3.4.5.9.2 Colonnes TNU_RED.

Les concentrations atteintes sont moins importantes que pour la colonne TSU et on n'observe pas de pic de concentration bien marqué. Les teneurs restent globalement stables tout au long de la phase 3. Ces sorties en aluminium peuvent être attribuées à la dissolution d'une ou plusieurs phases solides caractérisées par des cinétiques lentes, telles que des silicates dont la présence dans le composite a été détectée par DRX (Tableau 6).

Il est également possible que des précipitations de sulfates d'alumine se soient produites au sein des colonnes TNU_RED en début de percolation acide, les ratios molaires Al/K et Si/Al vont d'ailleurs dans ce sens (Figure 57), mais ces phénomènes sont alors bien moins importants d'un point de vue quantitatif que pour la colonne TSU.

3.4.5.9.3 Colonnes TNU_OX.

Les évolutions des teneurs en aluminium ne sont pas les mêmes selon les colonnes. Pour les colonnes OX1 et OX3, on observe un pic de concentration puis une décroissance rapide à des teneurs qui restent supérieures à celles injectées. Pour la colonne OX2, on observe un second pic de concentration à 222 h de percolation. Ce second pic de concentration est concomitant aux seconds pics de potassium et de fer, ainsi qu'au maximum de concentration en sulfates. Les premiers pics de concentration en aluminium des trois colonnes sont concomitants aux pics de fer, et silice. De même que pour la colonne TSU, les pics de concentration peuvent être attribués à la dissolution rapide de produits secondaires (alunite et/ou sulfates d'alumine) formés en début de percolation acide, ici également les ratios molaires Al/K et Al/Si vont dans ce sens (Figure 57) et les sorties ultérieures sont le produit de la dissolution d'aluminosilicates (Tableau 6).

3.4.5.10 Potassium

Pour toutes les colonnes de tous les composites, on observe un pic de concentration en potassium entre 48 et 72 h de percolation acide (Figure 54, Figure 55), c'est-à-dire une fois que les solutions de sortie des colonnes sont franchement acides. Ensuite, les teneurs en potassium diminuent et restent globalement stables (mise à part pour la colonne TSU) à des valeurs supérieures à celles injectées. Ces pics de concentrations en potassium sont à mettre en relation avec les pics de concentration en aluminium et fer, et peuvent être attribués à la dissolution des phases secondaires cristallisées ou amorphes (alunite, jarosite), produits d'oxydation des composites et/ou phases précipitées en début de percolation acide (Figure 52). Les sorties ultérieures de potassium sont liées à la dissolution de phases solides à cinétique plus lente, telles que des feldspaths potassiques, et des muscovites (Tableau 6).

3.4.5.11 Silice

Contrairement à la plupart des éléments chimiques étudiés précédemment, la solubilité de la silice n'est pas sensible au pH des solutions.

3.4.5.11.1 Colonne TSU.

On observe tout d'abord un "déficit" des teneurs en silice des solutions de sortie de colonne par rapport à celles injectées (Figure 54), puis les teneurs augmentent à des valeurs autour de 90 mg/L et restent relativement stables tout le long de la percolation acide. Le "déficit" initial en silice peut être attribué à la précipitation de silice amorphe, et les sorties ultérieures à la dissolution à cinétique lente des silicates contenus dans le composite (Tableau 6).

3.4.5.11.2 Colonnes TNU_RED.

Les teneurs en silice sont plus importantes que celles des solutions de la colonne TSU (entre 200 et 600 mg/L), et pour chaque colonne l'évolution de ces teneurs suit celle de l'aluminium (Figure 55). Les évolutions des teneurs en silice sont différentes selon les colonnes :

- pour RED1, les teneurs sont relativement stables autour de 200 mg/L avec une valeur haute à 360 mg/L au bout de 252 h de percolation acide ;
- pour RED2, on observe un pic de concentration à 560 mg/L au bout de 138 h de percolation acide, ensuite les teneurs baissent doucement mais restent supérieures à 200 mg/L ;
- pour RED3, on observe également un pic de concentration mais d'amplitude plus faible (380 mg/L) au bout de 132 h de percolation acide, ensuite les teneurs diminuent un peu mais restent là aussi supérieures à 200 mg/L.

La mise en solution de la silice dans les colonnes TNU_RED peut être attribuée à la dissolution à cinétique lente d'aluminosilicates présents dans le composite (Tableau 6).

3.4.5.11.3 Colonnes TNU_OX.

Les évolutions des teneurs en silice sont sensiblement les mêmes pour toutes les colonnes, et suivent à peu près les évolutions des teneurs en fer et aluminium (Figure 56). Les pics de concentrations en silice concomitants à ceux de fer et d'aluminium, mais on remarquera que la silice est mise en solution plus tôt (Figure 56), notamment pour la colonne OX1 au point d'analyse 66 h. Or le pH de la solution de sortie de colonne OX1 au bout de 66 h de percolation acide est de 7,3, la silice mise en solution ne proviendrait donc pas de la dissolution d'une phase siliceuse contenant du fer et de l'aluminium. Les pics de concentration indiquent qu'il s'agit de la dissolution d'une phase solide caractérisée par une cinétique rapide est présente en faible quantité dans la colonne.

3.4.6 Suivi des paramètres hydrodynamiques

3.4.6.1 Colonne TSU

En phase 1 de l'essai (Figure 58), les paramètres hydrodynamiques sont globalement stables pour la colonne TSU. Au cours de la phase 3 des essais (Figure 58), les débits sont stables, mais les pertes de charge à l'alimentation augmentent, et donc la perméabilité diminue d'un facteur 3. Cela indique qu'il se produit des phénomènes de précipitation dans la colonne, suffisants pour supplanter les effets des phénomènes de dissolution inhérents à l'attaque acide. Soit il se produit plus de précipitation que de dissolution, soit les phases minérales précipitées sont moins denses que celles dissoutes au cours de l'attaque acide. On remarquera que les perméabilités en début de phase 3 sont plus faibles qu'en fin de phase 1, ce qui peut indiquer qu'il y a eu des phénomènes de précipitation au cours de la phase 2 de mise à l'équilibre.

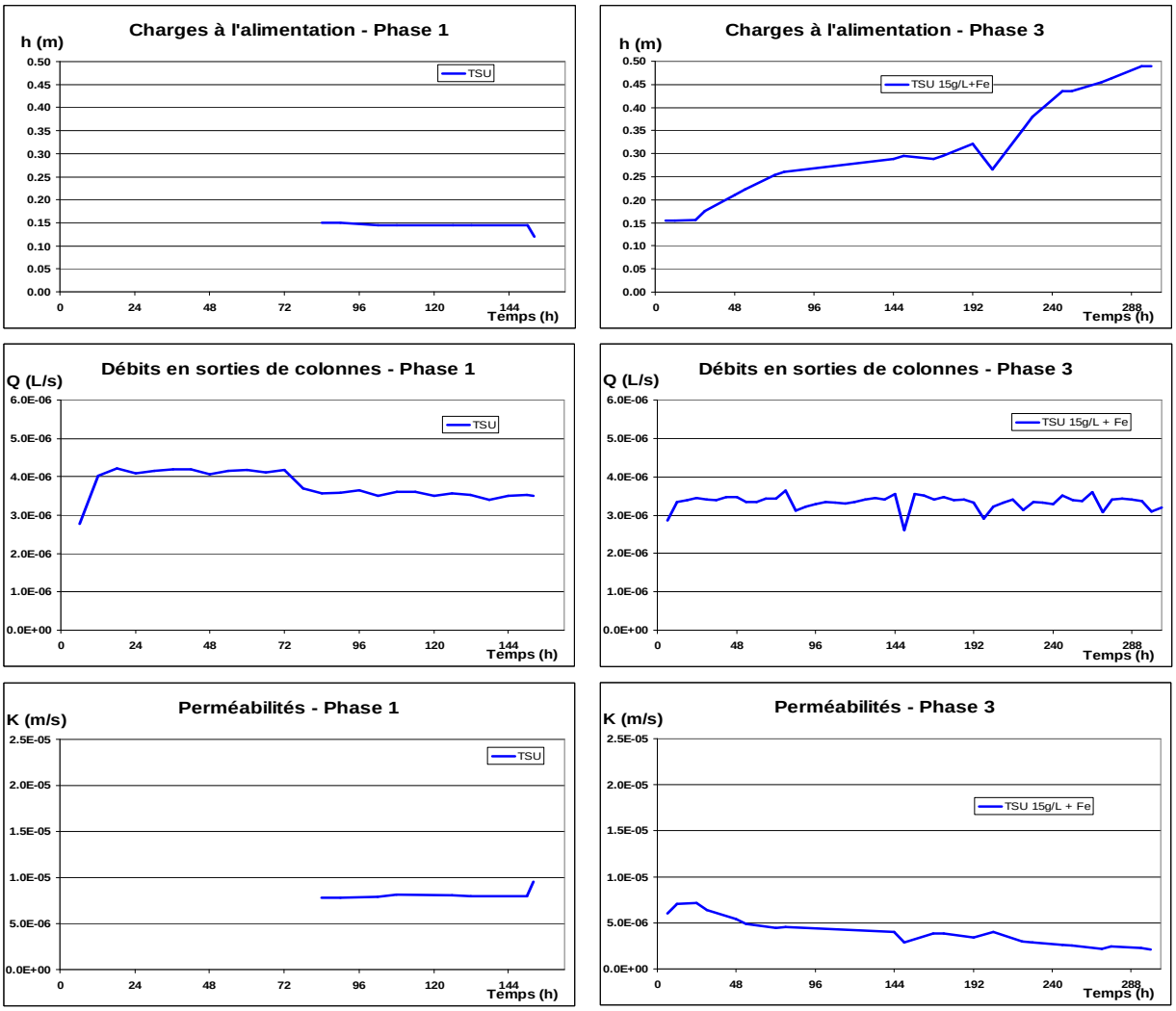


Figure 58 : Évolution des paramètres hydrodynamiques des colonnes TSU.

3.4.6.2 Colonnes TNU

3.4.6.2.1 TNU_RED

Lors de la phase 1 des essais, les perméabilités des colonnes TNU_RED varient peu (Figure 59).

Au cours de la phase 3, les paramètres hydrodynamiques connaissent quelques variations accentuées, notamment lors de l'essai de traçage effectué au bout de 102 h de percolation acide pour toutes les colonnes qui a occasionné une fuite à l'alimentation pour la colonne RED1 et en sorties de colonne pour RED2 et RED3, et de nouveau pour la colonne RED1 sur une période de 60 h durant laquelle une fuite en sortie de colonne est survenue durant le week-end. Comme pour les essais réalisés sur le composite TSU, on constate que les valeurs de perméabilité en début de phase 3 sont plus basses qu'en fin de phase 1. Globalement et aux variations prés, on observe une diminution de la perméabilité pour les colonnes RED1 et RED3 de l'ordre de 30 à 40 %, et une légère augmentation de la perméabilité pour RED2 durant la phase de percolation acide.

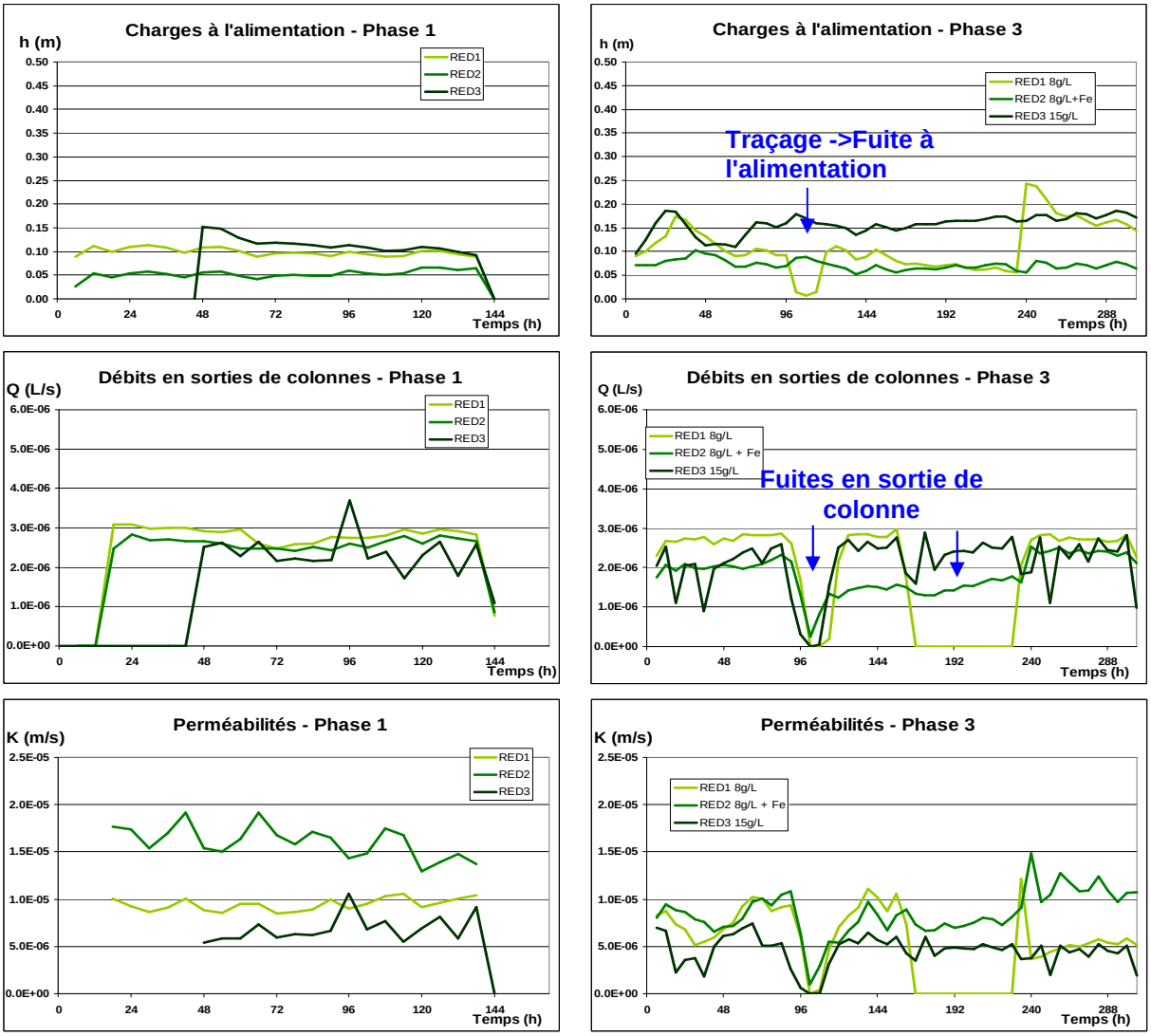


Figure 59 : Évolution des paramètres hydrodynamiques des colonnes TNU_RED.

3.4.6.2.2 TNU_OX

Durant la phase 1 des essais, la perméabilité augmente légèrement pour les 3 colonnes (Figure 60). Les colonnes OX1 et OX2 ont chacune subit une fuite en fin de phase 1 au niveau de la sortie des colonnes, ce qui a occasionné un débit nul de sortie. En début de phase 3 les perméabilités des trois colonnes sont équivalentes aux perméabilités en fin de phase 1, ce qui indique qu'il n'y a pas eu de phénomènes majeurs de précipitation et/ou dissolution durant la phase 2 de circulation de solution type "nappe". Au cours de la phase 3 des essais, on observe une diminution des pertes de charges et de nombreuses variations des débits de sortie de colonnes. Ces variations des débits sont plus intenses pour la colonne OX1, et sont dues à des fuites à l'alimentation occasionnées par les essais de traçage. Ces variations induisent de fortes variations des perméabilités pour les trois colonnes. Globalement et aux variations prés, les perméabilités augmentent pour toutes les colonnes au cours de la phase 3, mais les valeurs de perméabilité en fin de phase 3 pour la colonne OX3 reviennent à celles de début de phase. L'augmentation de perméabilité la plus importante se produit pour la colonne OX2.

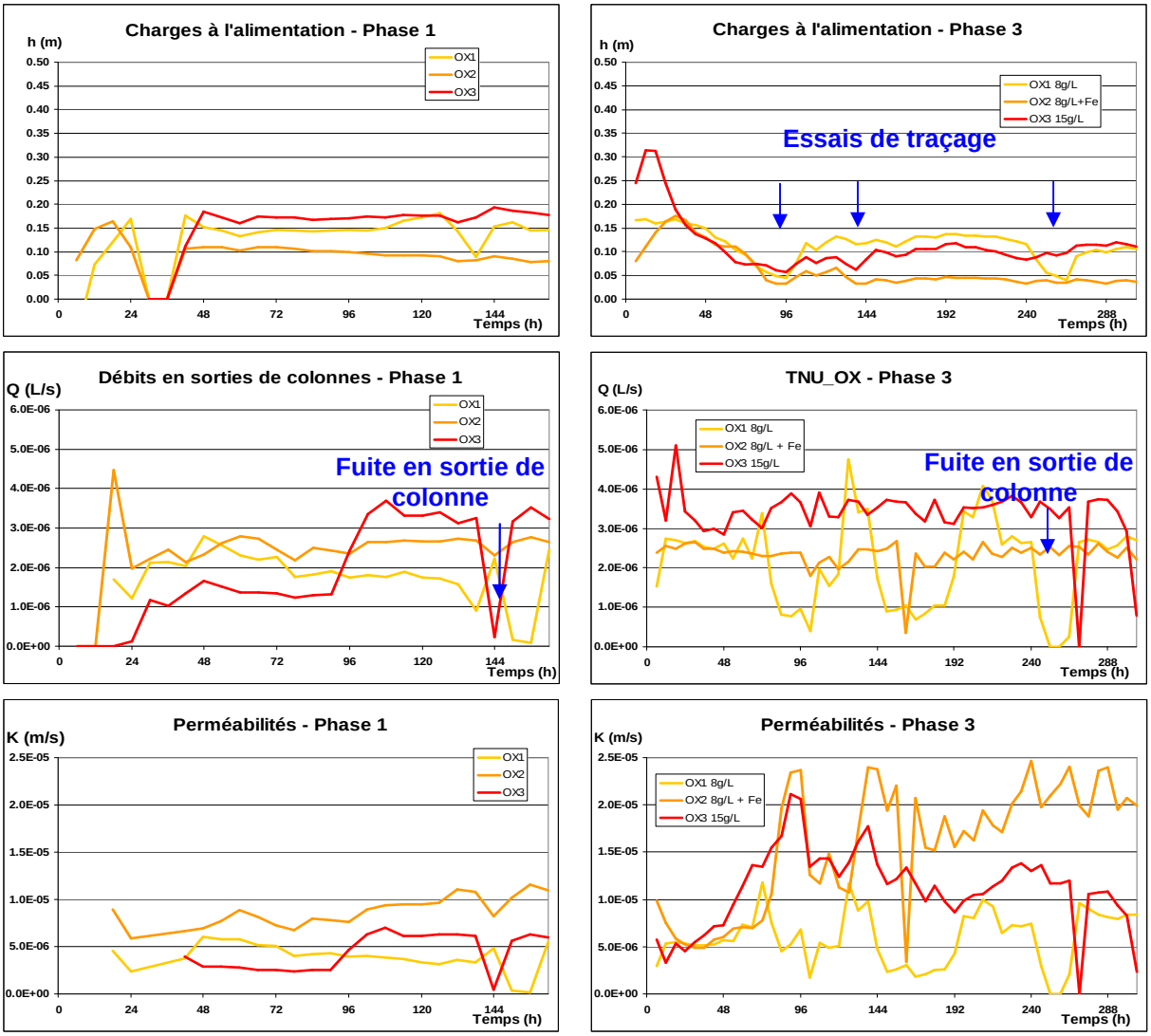


Figure 60 : Évolution des paramètres hydrodynamiques des colonnes TNU_OX.

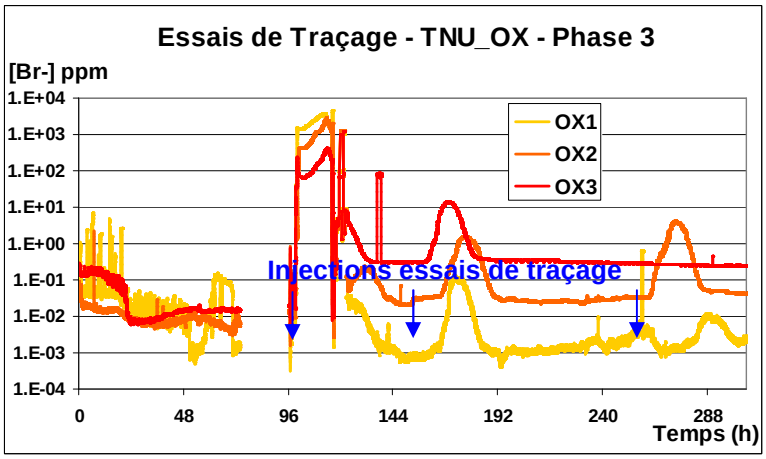


Figure 61 : Courbes de restitution des traceurs lors des 3 essais de traçage sur les colonnes TNU_OX.

Tableau 14 : Résultats de l'interprétation du traçage 2 de la colonne OX3

Volume de solution traçante injecté (mL)	3
Concentration de la solution traçante (ppm)	800
Récupération du traceur (%)	58
Dispersivité longitudinale (mm)	14
Coefficient de diffusion (m²/s)	1,94E-07
Porosité cinématique (%)	31,4

3.4.6.3 Essais de traçage

Des essais de traçage ont été réalisés durant les essais sur colonnes de la série TNU (TNU_OX et TNU_RED). Les essais de traçages ont été préparés puis traités selon les indications du "Guide pratique d'utilisation des traceurs artificiels en hydrogéologie" (Shudel et al., 2002).

Le choix du traceur est délicat, pour être idéal le traceur doit être représentatif du mouvement de l'eau, c'est-à-dire que son comportement à l'écoulement doit s'approcher de celui de l'eau elle-même. Pour cela, les propriétés suivantes sont requises :

- stabilité chimique ;
- tendance à l'adsorption la plus faible possible ;
- bonne solubilité dans l'eau.

Dans le cadre de ces essais colonnes, il faut ajouter à cela quelques conditions pratiques :

- limite de détection basse en milieu acide (pH~1) ;
- quantification aisée, ce qui signifie ici que la molécule utilisée ne doit pas ou être très peu présente initialement dans les solutions de sortie de colonne.

Il existe deux familles de traceurs solubles à l'eau :

- les traceurs fluorescents ;
- les sels.

Parmi les traceurs fluorescents, l'uranine ou fluorescéine est communément utilisée et est considérée comme le meilleur traceur, car elle présente de nombreux avantages notamment en termes de limites de détection et de restitution du traceur. Malheureusement, ce traceur ne convient pas en milieu acide car il a tendance à s'adsorber pour les pH<5.5, et la fluorescence de la molécule est considérablement diminuée, la détection devient alors impossible par spectro-fluorescence. De plus, les solutions de sortie de colonnes chargées en uranium ont tendance à avoir une couleur proche de celle de la fluorescéine. Les sels font partie des traceurs classiques. Comme les cations sont sujets à l'adsorption et aux échanges ioniques, ce sont avant tout les anions qui sont mesurés comme traceurs. Afin de remplir toutes les conditions énumérées ci-dessus, nous avons opté pour le bromure de lithium, car ni le bromure ni le lithium ne sont présents initialement dans les solutions de sortie des colonnes et aussi car il existe des électrodes spécifiques au bromure facilement adaptables à notre dispositif expérimental.

C'est donc l'ion bromure (Br-) qui a été retenu comme traceur. Il a également été convenu d'opter pour une injection instantanée du traceur.

Trois traçages ont été réalisés lors de la phase 3 des essais sur le composite TNU_OX, et un seul lors des essais sur le composite TNU_RED. Pour tous les traçages l'injection a été effectuée à l'aide d'une seringue au travers de la membrane en caoutchouc d'un bouchon situé sur le tuyau d'alimentation des colonnes (Figure 35 et Figure 36).

Pour le premier traçage, il a été injecté 1 ml de solution de bromure de lithium de concentration en bromure de 800ppm. Lors de l'injection, une fuite du traceur a été constatée au niveau du point d'injection. Cette fuite a suffit à faire de ce premier traçage un échec puisque la restitution du traceur a été quasiment nulle (Figure 61). C'est pourquoi il a été choisi d'injecter 3 ml de solution traçante pour les traçages ultérieurs.

Malgré l'augmentation de la quantité injectée, les essais de traçage suivants se sont également révélés être des échecs pour la plupart, car la restitution du traceur n'a pratiquement jamais excédé 5 %. Seul le second traçage effectué sur la colonne OX3 a permis une interprétation, la récupération en traceur ayant été de 60 %. Le traçage à vide, c'est-à-dire sur les colonnes vides de minerai, a également été un échec, la récupération en traceur n'ayant été que de 6 % dans le meilleur des cas. L'échec du traçage à vide est certainement dû à un débit de percolation trop élevé et/ou à l'usure des électrodes spécifiques pour le dosage du bromure. En effet, le traçage à vide a été réalisé après les deux séries d'essais sur colonnes TNU, et les électrodes spécifiques ont du être altérées au contact des solutions acides.

L'interprétation du second traçage sur la colonne OX3 fournit donc des résultats semi-quantitatifs, puisque les volumes morts du dispositif ont dû être estimés. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 14.

BATCHS : mise en contact avec solutions acides pendant des temps de plus en plus longs

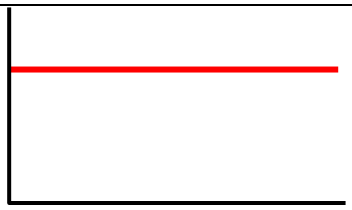
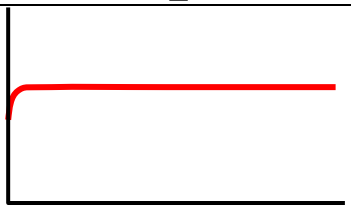
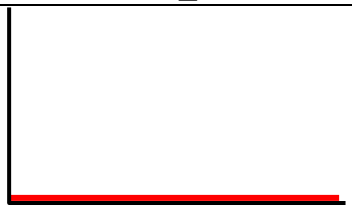
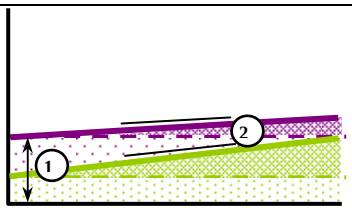
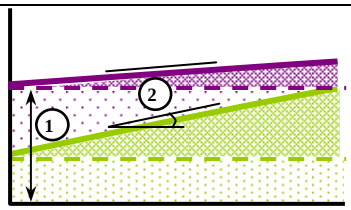
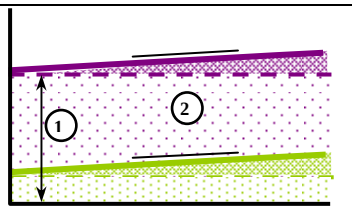
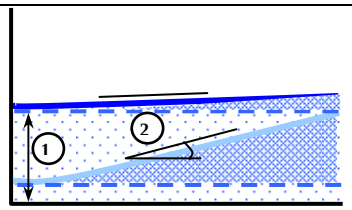
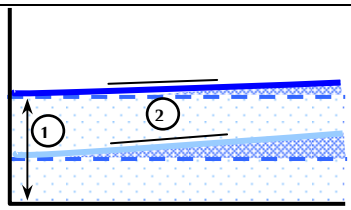
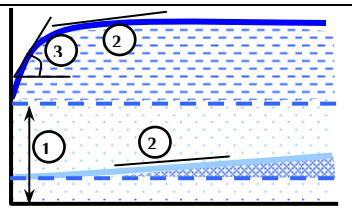
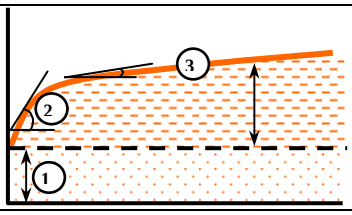
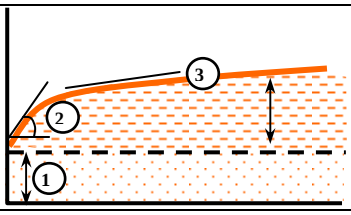
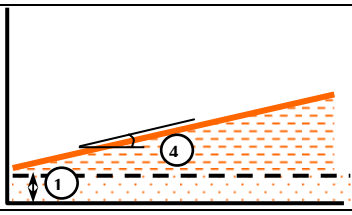
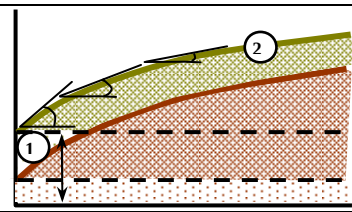
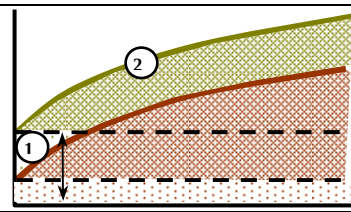
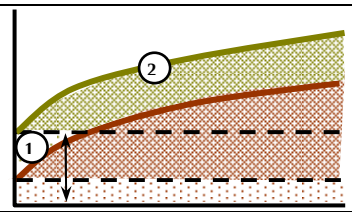
	TSU	TNU_RED	TNU_OX
U			
	Dissolution totale de l'uranium quasi-instantanée (idem pour 4, 8 et 15 g/L H_2SO_4)		
Na **K**			
	①Sels (solubilité instantanée) ②Silicates, la pente est fonction de la cinétique de dissolution du minéral et de la surface de contact (~quantité et/ou granulométrie) TSU : teneurs plus faibles = stockage échantillons à la pluie après prélèvement TNUOX : pentes plus faibles = faciès oxydé/altéré = cinétiques plus faibles		
Ca **Mg**			
	①Carbonates : attaque acide et dissolution totale quasi-instantanée ②Silicates (Ca, Mg) : pente fonction du minéral et de la surface de contact ③Gypse (vraisemblable) : minéral à cinétique de dissolution plus rapide, quand ce minéral est entièrement dissous, la cinétique de ② est sensible.		
Fe			
	①Oxydes de Fe très solubles (= oxydation pyrite préalable) et oxydes de Fe mal cristallisés et/ou très fins dans faciès oxydés (colloïdes ?) ②Pyrite : dissolution rapide = oxydative ③Pyrite : dissolution plus lente = solution appauvrie en O_2 ④Oxydes de Fe bien cristallisés des faciès oxydés		
Al **SiO_2**			
	①Silicates Si/Al à forte " solubilité ", caractérisés par une granulométrie très fine (colloïdes ?) ②Silicates Si/Al = assemblage de différents minéraux et/ou de granulométries différentes (surfaces de contact) = courbes paraboliques de pentes (vitesses de dissolution) décroissantes qui apparaissent au fur et à mesure que les fractions sont entièrement dissoutes.		

Figure 62 : Synthèse des essais batch.

3.5 Synthèse des essais de lixiviation

3.5.1 Synthèse des essais batchs.

L'ensemble des résultats des essais batch a été résumé sous la forme de courbes schématiques simplifiées (Figure 62).

On observe 3 principaux types de réactions (mises en solution) caractérisées par leurs cinétiques :

- des réactions très rapides responsables des mises en solution initiales ;
- des réactions rapides ;
- des réactions lentes.

Les réactions très rapides (mises en solution initiales) sont, d'une part la dissolution des sels (sulfates et chlorures de potassium et sodium) précipités lors de l'évaporation de la solution interstitielle, et d'autre part la dissolution des phases solides très solubles en conditions acides : phases uranifères, carbonates, oxydes de fer mal cristallisés et/ou amorphes, silicates de fraction granulométrique très fine (colloïdes ou amorphes ?).

Les réactions rapides (pentes fortes) sont vraisemblablement liées à la dissolution de gypse (TNU_OX), et à la dissolution oxydative de la pyrite (TSU et TNU_RED). En effet, pour la pyrite il faut distinguer une dissolution rapide qui est la dissolution oxydative par l'oxygène dissous (O_2) apporté par la solution d'attaque acide. Quand l'O_2 de la solution acide est épuisé, la pyrite est dissoute plus lentement par dissolution acide sans oxydation.

Les réactions lentes sont les dissolutions d'aluminosilicates, il s'agit d'un assemblage de minéraux caractérisés par des cinétiques de dissolution différentes, liées à leur nature et/ou leur granulométrie (surface de contact). On pourrait supposer cet ordre de dissolution des aluminosilicates (inspiré de l'échelle de Bowen) : Argiles colloïdales>Anorthite>Albite>Smectites-Chlorites>Feldspath-K (microcline)>Micas>Kaolinite.

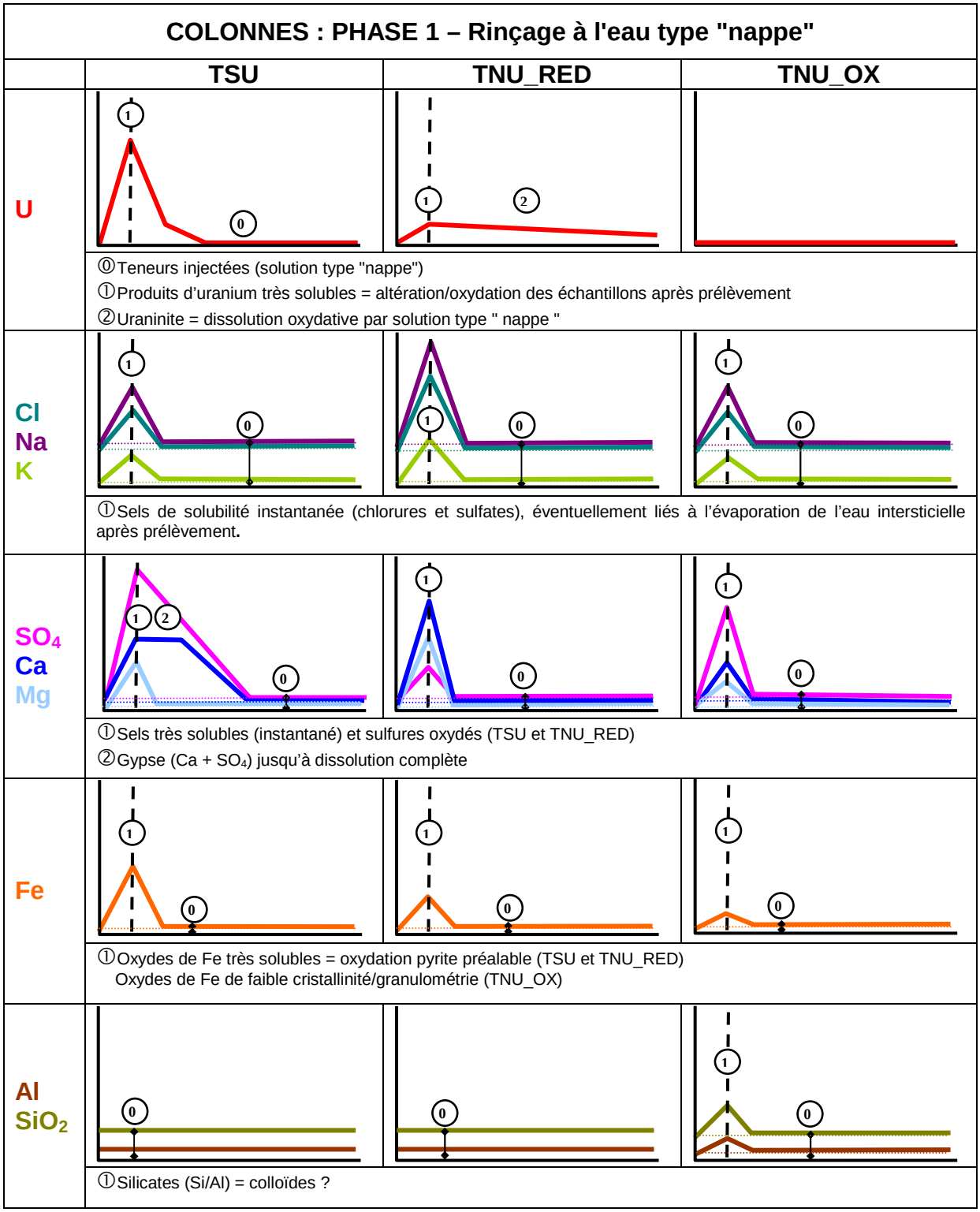


Figure 63 : Synthèse de la phase de rinçage des essais colonnes (phase1).

3.5.2 Synthèse de la phase de rinçage des colonnes (phase 1)

Au début de la phase de rinçage des colonnes, on observe la dissolution de (Figure 63) :

- **Sels et amorphes** : il s'agit de la mise en solution des sels (sulfates et chlorures de potassium, sodium, calcium et magnésium) précipités lors du séchage des échantillons, et des oxydes/hydroxydes de fer amorphes ou mal cristallisés (colloïdes ?) résultants essentiellement de l'oxydation de la pyrite pendant le stockage pour TSU et TNU_RED, ainsi que du lessivage (altération) de la partie oxydée du roll-front pour TNU_OX. Ces produits d'altération/oxydation sont caractérisés par une solubilité forte, car ils sont probablement sous forme d'amorphes, et en déséquilibre chimique avec la solution type "nappe" injectée dans les colonnes. La dissolution des produits d'oxydation des sulfures s'accompagne d'un dégagement d'acide stocké sous forme de sels, plus ou moins intense selon le degré d'altération des échantillons. Le composite TSU, qui a été fortement oxydé, présente un dégagement d'acide important, les pH des premières solutions de sortie de colonne sont inférieurs à 5. Ce fort dégagement d'acide s'accompagne ainsi de la précipitation de gypse.
- **Gypse :** pour la colonne TSU, le calcium et les sulfates continuent à être mis en solution après la sortie des sels. Cette mise en solution correspond à une cinétique plus lente. La dissolution s'arrête avant la fin de la phase de rinçage, ce qui correspond certainement à la lixiviation de tout le gypse contenu dans les colonnes.
- **Al/Si :** on n'observe quasiment pas de mise en solution d'aluminium et de silice dans les percolats des colonnes de composite de minerai réduit (TSU et TNU_RED). Curieusement c'est les colonnes de composite TNU_OX qui présentent un faible pic d'aluminium et de silice au départ, que l'on peut attribuer à la dissolution de silicates d'alumines très solubles, contenus dans une fraction granulométrique très fine (colloïdes ?).

Après ces pics de concentration, on retrouve les teneurs injectées, ce qui indique que les assemblages minéralogiques des composites sont à l'équilibre avec la solution type "nappe" injectée, et à priori avec l'aquifère.

Quels que soient les éléments chimiques considérés, les pics de concentration au départ de la phase de rinçage sont très brefs. Étant donné les faibles volumes percolés, ces pics de concentration ne correspondent qu'à quelques milligrammes d'éléments solides lessivés, ce qui, rapporté à la masse solide contenue dans les colonnes (~1,2 kg), est quantitativement très faible. Cela conforte l'idée que la plupart de ces phases solides dissoutes sont des sels formés lors de l'évaporation de la solution interstitielle.

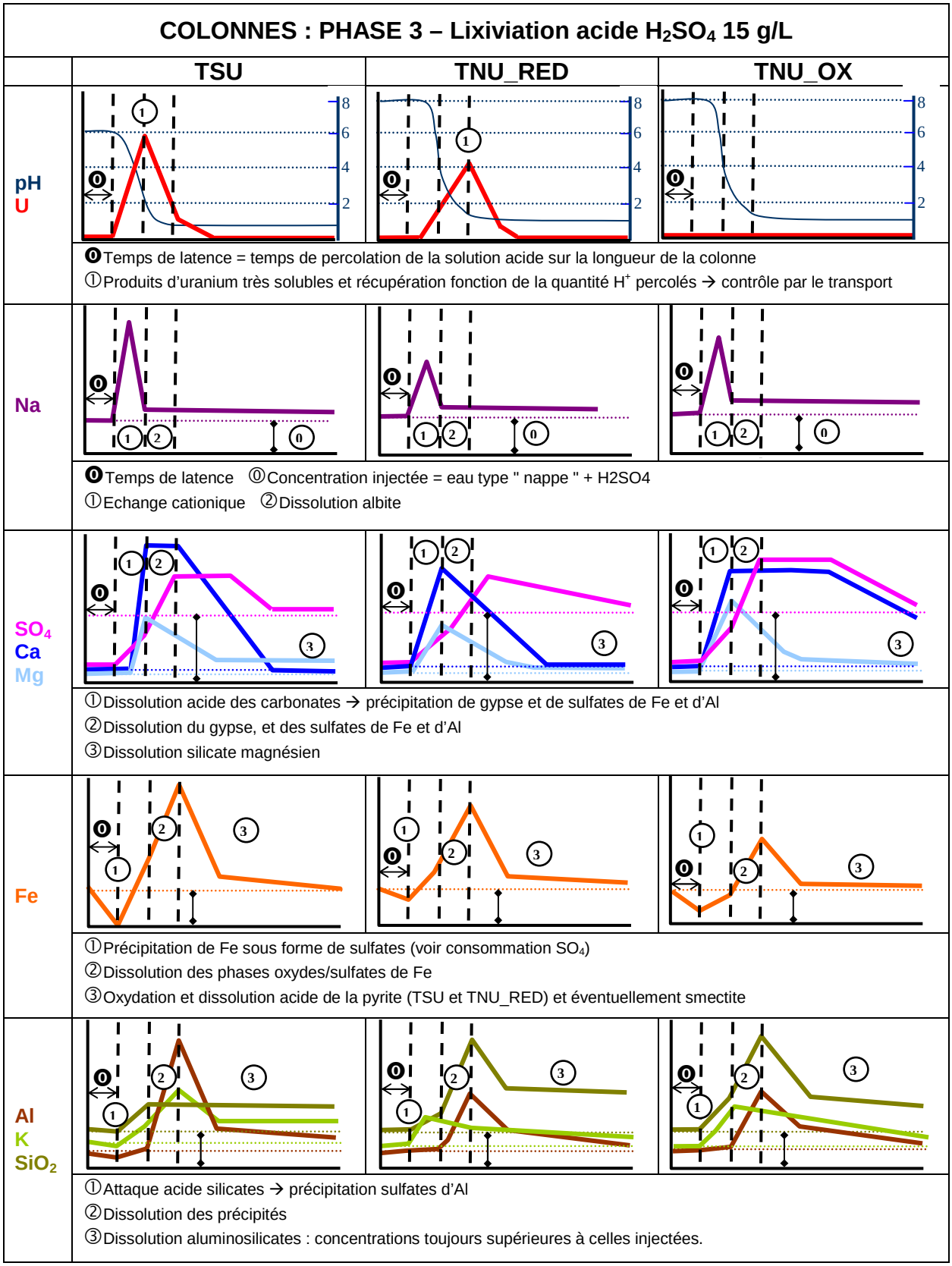


Figure 64 : Synthèse de la phase de lixiviation acide des colonnes (Phase 3).
Les ordonnées à l'origine représentent les teneurs en fin de phase 1.

3.5.3 Synthèse de la phase de lixiviation acide des colonnes (phase 3)

Durant la phase de lixiviation acide des colonnes, la mise en solution de la plupart des éléments chimiques est commandée par le pH des solutions percolantes (Figure 64).

En tout début de percolation acide, il faut noter un replat qui correspond à la sortie de la solution type "nappe" contenue dans la colonne au départ. Ce temps de latence est d'environ 24 h et correspond au débit d'1 pore volume par jour.

Avec la sortie de la solution acide on observe des dissolutions successives :

- **Na** : au départ, et avant la chute de pH, il y a un pic de concentration en sodium, qui est vraisemblablement dû à un phénomène d'échange cationique avec les phases argileuses présentes dans le composite.
- **U** : arrive avec retard par rapport au sodium, et dès que le pH commence à chuter. Cette mise en solution de l'uranium est accompagnée de la dissolution acide des carbonates (Ca et Mg).
- **Fe** : une fois que le pH est complètement acide (<4). La mise en solution du fer est accompagnée par des sorties d'aluminium et de potassium qui correspondent à l'acidolyse d'aluminosilicates. Ces premières sorties de Fe d'Al et K sont des évènements courts et sous forme de pics de concentration, ce qui indique une faible quantité de matière dissoute et une cinétique rapide. Il semble donc s'agir de la dissolution d'oxydes/hydroxydes de fer et d'argiles fines (colloïdes ?) présents en faible quantité.

Des dissolutions se poursuivent plus longtemps, comme celle du gypse, de la pyrite et des aluminosilicates de granulométrie plus forte.

Au départ de la phase de lixiviation acide des colonnes, il se produit également des phénomènes de précipitation qui sont mis en évidence par des déficits (plus ou moins marqués) en fer, aluminium, potassium et sulfates. Ces précipitations peuvent s'expliquer par l'attaque acide dans la zone amont des colonnes des phases ferrifères et des silicates, et la précipitation dans la zone aval tamponnée des colonnes d'oxydes/hydroxydes de fer, sulfates de fer et d'aluminium (jarosite$_{(am)}$, alunite$_{(am)}$) et de gypse.

4. Simulations numériques des essais.

4.1 Objectifs

La modélisation numérique des essais en laboratoire a pour objectifs de :

- Préciser la phénoménologie du procédé ISR, c'est-à-dire déterminer les principales réactions chimiques intervenant entre les phases solides et liquides lors du lessivage acide du minerai d'uranium. La modélisation numérique des essais en laboratoire permettra d'infirmer ou de valider les interprétations des essais en termes de réactions géochimiques.
- Préciser les cinétiques de cette phénoménologie, par ajustement des paramètres des lois cinétiques des principales réactions chimiques déterminées précédemment. Les paramètres cinétiques seront calibrés dans un premier temps pour permettre la simulation des essais en batch, ce qui permettra de se focaliser sur les phénomènes géochimiques tout en s'affranchissant des phénomènes de transport. Dans un second temps, les paramètres des lois cinétiques ainsi calibrés, seront testés lors de la modélisation des essais colonnes.
- Étudier l'influence du transport sur la phénoménologie géochimique.
- Enfin, les modèles géochimiques calibrés sur les essais batch et validés sur les essais colonnes, pourront être ultérieurement transposés pour la modélisation de l'ISR à l'échelle de l'exploitation.

4.2 Logiciels mis en œuvre

4.2.1 Le code géochimique CHESS

4.2.1.1 Présentation générale

Le code CHESS (Van der Lee et De Windt, 2002), pour "CHemical Equilibrium of Species and Surfaces", est un code géochimique développé pour la simulation de la chimie d'une eau naturelle ou d'une solution en laboratoire. CHESS permet de simuler la spéciation d'une solution aqueuse, et autorise la prise en compte des interactions majeures en solution, ainsi qu'entre solution et phases gazeuses ou phases solides. Les principales fonctions disponibles sont :

- calcul de spéciation en solution ;
- oxydoréduction ;
- précipitation et dissolution de phases minérales, à l'équilibre ou sous contrôle cinétique ;
- complexation de surface ;
- complexation organique ;
- échange ionique.

Le code CHESS gère la plupart des grandes bases de données thermodynamiques. La base de données par défaut de CHESS, est un extrait de celle du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) version 8.06 et contient 85 espèces de bases, 1 255 espèces aqueuses, 91 gaz, 1124 minéraux, 98 couples redox et 3 espèces colloïdales.

4.2.1.2 Principes de base

4.2.1.2.1 Conservation de la matière

Le principe de conservation de la masse constitue la base du calcul de la spéciation chimique. Ce principe indique que dans un système fermé, la quantité totale d'un élément E est invariante et est égale à la somme des concentrations de toutes les espèces le contenant. En d'autres termes, selon la loi de Lavoisier, au cours d'une réaction chimique la masse totale des produits formés est égale à la masse totale des réactifs consommés.

4.2.1.2.2 Loi d'action de masse

Les réactions chimiques ayant lieu dans la phase aqueuse peuvent être transcrites sous la forme de lois d'action de masse, appelées aussi lois des équilibres. Elles relient les activités des différentes formes des éléments présents à leur constante d'équilibre Kj, de façon à ce qu'à l'équilibre, le produit des activités soit égal à cette constante.

4.2.1.2.3 Électroneutralité

Une solution aqueuse est supposée électriquement neutre, en d'autres termes la somme des charges des cations doit être égale à la somme des charges des anions. Le critère d'électroneutralité est utilisé

pour vérifier la cohérence de la composition d'une eau. Il s'applique aussi bien aux résultats d'analyses chimiques d'une solution, qu'aux résultats d'une simulation numérique.

4.2.1.2.4 Cinétiques de dissolution et de précipitation

Le code de calcul CHESS permet de prendre en compte la cinétique des réactions de dissolution et de précipitation. Cet aspect est important, car les produits de réaction, surtout dans les réactions intermédiaires, peuvent ainsi différer de façon importante par rapport à une simulation purement thermodynamique qui ne tienne pas compte des vitesses de réaction. L'approche du code CHESS est mixte : le code considère les réactions entre les espèces aqueuses à l'équilibre thermodynamique, et permet de considérer une approche cinétique pour les phases solides. Nous reviendrons plus loin sur l'approche cinétique.

4.2.2 Le code couplé HYTEC

4.2.2.1 Présentation générale

Le code couplé HYTEC a été développé à Mines ParisTech pour des modélisations couplant réactions géochimiques (thermo/cinétiques) avec le transport de la solution dans un aquifère (Van der Lee, 2003). HYTEC résulte du couplage du code de calcul géochimique CHESS avec un modèle de transport de fluide. Le couplage se fait aujourd'hui principalement avec le modèle de transport R2D2 (Lagneau, 2003) en une, deux ou trois dimensions.

4.2.2.2 Principes et modélisation de l'écoulement et du transport

Dans cette partie, nous ne présenterons que l'écoulement et le transport monophasiques en zone saturée, puisque c'est dans ces conditions qu'ont été réalisés les essais sur colonnes.

4.2.2.2.1 Écoulement

Les calculs de l'écoulement (équation de diffusivité) sont basés sur la loi de Darcy et la loi de conservation de la masse.

L'écoulement d'un fluide dans une colonne en milieu poreux peut être calculé à partir de la loi de Darcy :

$$Q = K A \frac{\Delta h}{l} \qquad (1)$$

Q représente le débit en sortie de colonne ($m^3.s^{-1}$), *K* la conductivité hydraulique ou perméabilité des hydrogéologues exprime la capacité d'un milieu poreux à laisser circuler les fluides ($m.s^{-1}$), *A* la section à travers laquelle le fluide s'écoule (m²), Δh la perte de charge hydraulique (m), et *l* la longueur de la colonne (m).

En divisant les deux membres par A, on fait apparaître la vitesse de filtration, ou vitesse de Darcy, U :

$$U = K \frac{\Delta h}{l} \qquad (2)$$

La loi de conservation de la masse stipule que la masse doit être conservée dans tout le domaine étudié. Cela revient à dire que, pour un volume considéré, la somme des actions ci-dessous est égale à zéro (Marsily, 1981):

- flux de masse entrant et sortant à travers la surface du volume étudié ;
- source (positive ou négative) de fluide au sein du système ;
- variation de l'emmagasinement de la masse liée à l'évolution de la masse volumique du fluide et de la porosité.

4.2.2.2.2 Processus de transport

Au sein d'un milieu poreux, la migration des fluides est régie par trois principaux mécanismes que sont l'advection (ou convection), la diffusion moléculaire ainsi que la dispersion.

L'advection, ou convection, représente la migration des espèces via le déplacement des fluides au sein du milieu poreux. L'équation de ce processus tient compte de la vitesse réelle du fluide qui est le rapport de la vitesse de Darcy sur la porosité efficace.

A l'échelle macroscopique, les propriétés pétrophysiques d'un milieu poreux ne sont pas homogènes, ce qui provoque la dispersion cinématique des espèces dissoutes. Ainsi, au sein d'un l'aquifère ou d'une colonne, les solutés ne sont pas tous transportés à la même vitesse et dans la même direction.

La diffusion moléculaire est liée à l'agitation des molécules (mouvement brownien) qui envoie des particules dans toutes les directions de l'espace, et a lieu indépendamment de la vitesse de

l'écoulement du fluide. Lorsque la concentration d'une espèce n'est pas homogène dans un système, il existe un gradient de concentration qui génère la migration des composés.

Selon la vitesse de l'écoulement, le transport est dominé par la dispersion cinématique ou la diffusion moléculaire. Pour un écoulement rapide, la diffusion moléculaire peut être négligée, inversement pour un écoulement extrêmement lent, la diffusion devient prépondérante.

4.2.2.3 Le couplage réactif

Le couplage entre le module de transport et le module géochimique (CHESS) se fait en deux temps (Figure 65) : l'écoulement est calculé initialement, puis le transport est résolu de manière couplée, itérativement avec la géochimie, à chaque pas de temps. Cela signifie qu'à chaque modification géochimique (variation de porosité/perméabilité) du système, le code recalcule le transport par rétroaction puis la géochimie, et ainsi de suite jusqu'à atteindre la convergence numérique.

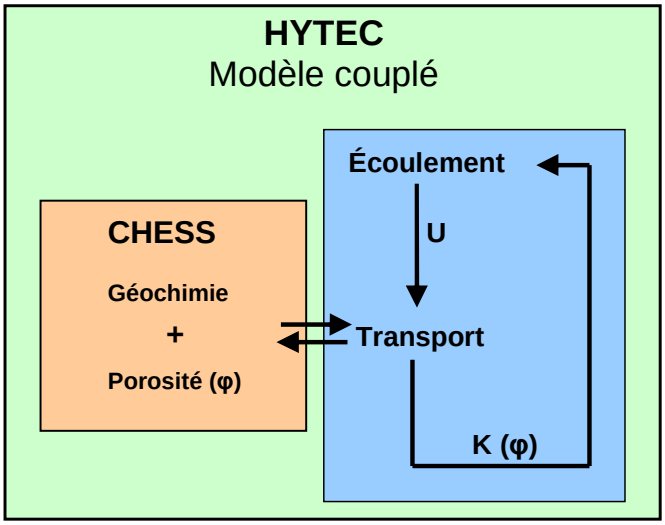


Figure 65 : Schéma du fonctionnement du couplage géochimie-transport du code HYTEC.

4.3 Approche cinétique

Une modélisation simplifiée du processus de lixiviation sur le gisement de Muyunkum Sud a été réalisée préalablement à la présente étude par Schmitt et Lagneau (Schmitt et Lagneau, 2004) avec le logiciel de calcul d'équilibre thermodynamique CHESS. Cet exemple de modélisation thermodynamique simplifiée du processus de lixiviation de gisements de type Roll-front a permis de mettre en lumière plusieurs problèmes :

- le modèle simplifié conduit à la redissolution des phases minérales précipitées antérieurement, telles que le gypse et l'alunite, alors que des problèmes de colmatage des puits de productions sont récurrents sur les exploitations ;
- le modèle simplifié montre que la lixiviation de l'uranium n'intervient qu'après la dissolution de la pyrite alors que les expérimentations sur colonne et les exploitations sur champs montrent d'une part que l'uranium est libéré dès que le pH des solutions est suffisamment acide, et que d'autre part il reste de la pyrite après solubilisation totale de l'uranium (essais colonnes).

La simple modélisation thermodynamique permet de mettre en évidence les principales réactions qui interviennent au sein de l'aquifère, mais en revanche elle ne permet donc pas de reproduire certains aspects de l'exploitation par ISR. Elle se heurte au caractère couplé du problème ainsi qu'au contrôle cinétique des réactions mises en jeu. De plus, elle ne permet pas d'accéder aux échelles de temps et d'espace qui sont essentielles pour une compréhension fine des phénomènes, et pour l'optimisation de ce type d'exploitation. En effet, lors d'une exploitation du minerai d'uranium par ISR, le système (eau de nappe + paragenèse minérale + solution lixiviante) est en constant déséquilibre, puisque les minéraux uranifères ainsi que d'autres minéraux de la paragenèse sont attaqués par la solution lixiviante qui circule dans le gisement à une vitesse très supérieure à celle de l'écoulement naturel de l'aquifère, par le biais du champ de puits d'injection et de production.

C'est pourquoi l'approche cinétique est nécessaire à la compréhension de la phénoménologie de l'ISR.

4.3.1 Définition et types de réactions

La cinétique d'une réaction résulte des mécanismes réactionnels à l'échelle moléculaire. Les lois cinétiques, en fait, quantifient la réaction la plus lente, la réaction limitante communément appelée en anglais "rate limiting step", des différentes réactions élémentaires[2] intervenant lors d'un mécanisme réactionnel (Bethke, 1996).

Il est généralement admis que les réactions de dissolution et de précipitation se déroulent en 5 étapes principales :

1) la diffusion des réactants de la phase liquide à la surface du minéral ;
2) l'adsorption des réactants sur les sites réactifs ;
3) une réaction chimique impliquant la destruction et la création de liaisons chimiques ;
4) la désorption des produits de réaction ;
5) la diffusion de ces produits de la surface du minéral vers la solution.

Les mécanismes réactionnels peuvent différer selon la composition de la solution. En effet, les espèces en solution peuvent catalyser ou inhiber les mécanismes réactionnels. Pour cette raison, il peut exister plusieurs lois cinétiques valides qui décrivent la réaction de dissolution/précipitation d'un même minéral. Il n'est pas rare de trouver une loi cinétique qui s'applique en conditions acides, une autre à un pH neutre, et une troisième en conditions alcalines. Dans le cadre de cette étude, nous ne nous sommes intéressés qu'aux cinétiques déterminées en conditions acides.

4.3.2 Forme générale des lois cinétiques

La vitesse de dissolution ou de précipitation d'un minéral est modélisée dans le code géochimique CHESS par l'intermédiaire des lois cinétiques dont la forme générale est :

$$\frac{d[M]}{dt} = k.A_v.\prod_i (A_i)^{a_i}.\left(\left(\frac{Q}{K_s}\right)^p - 1\right) \qquad (3)$$

La variation de la concentration d'un minéral (**[M]** en mol.L^{-1}, ou mol.kg^{-1} de solution) est proportionnelle à la constante cinétique intrinsèque de la réaction ***k*** (en mol.m^{-2}.s^{-1}), et à la surface volumique du minéral $\mathbf{A_v}$ (m^2.L^{-1}), c'est-à-dire ramenée à un litre de solution (ou un kilogramme d'eau). De plus, $A_v = A_s.[M]$, où A_s est la surface spécifique en m².L^{-1}, ou m².kg^{-1}, ou encore m².mol^{-1} de

minéral. Enfin, le terme **$((Q/K_s)^p - 1)$** fait intervenir la notion d'indice de saturation $\Omega = Q/K_s$, l'exposant p est un paramètre empirique. Si $Q>K_s$, la variation de la concentration du minéral est positive (précipitation). Au contraire, si $Q<K_s$ la variation de la concentration est négative (dissolution). Dans les deux cas, la réaction s'interrompt lorsque l'équilibre est atteint ($Q = K_s$). Enfin, dans le cas de la précipitation, ce terme permet d'introduire le principe suivant : plus l'écart à l'équilibre de la solution est important (Q/K_s élevé), plus la réaction est rapide.

Quelques raffinements complémentaires de cette loi cinétique peuvent être pris en compte. Le terme $\prod(A_i)^{a_i}$, où (A_i) représente l'activité d'une espèce A_i dissoute et a_i l'exposant associé décrivant la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la chimie de la solution. L'espèce agira comme un catalyseur si l'exposant associé est positif, et comme un inhibiteur si l'exposant est négatif. La prise en compte d'un indice de saturation en dessous duquel la précipitation est interdite permet de simuler un état de sursaturation de la solution. Dans le même ordre d'idées, une surface de nucléation doit être stipulée pour enclencher la précipitation (car si le minéral n'existe pas initialement dans le système, sa surface est nulle). Une augmentation de la surface de nucléation permet d'accélérer le bilan de la précipitation. Des paramètres différents peuvent être pris en compte pour la dissolution et la précipitation d'une même phase solide ou selon la gamme de pH (la cinétique est souvent plus rapide en milieu acide ou basique qu'en milieu neutre). Différentes lois peuvent être combinées pour différentes gammes de pH. Enfin la dépendance à la température est introduite via une loi d'Arrhenius appliquée à la constante cinétique :

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{4}$$

4.3.3 Paramètres cinétiques requis pour la modélisation géochimique

Les paramètres des lois cinétiques nécessaires à la modélisation géochimique sont issus de la littérature scientifique. Une revue bibliographique a été effectuée afin de comprendre d'une part les mécanismes de dissolution/précipitation pour les phases minérale d'intérêt à cet étude, et d'autre part de sélectionner les valeurs des paramètres des lois cinétiques pertinentes au regard des conditions expérimentales des essais réalisés. Les paramètres nécessaires à la modélisation géochimique des essais sont les suivants :

- la constante cinétique intrinsèque de la réaction *k* ;
- la surface spécifique du minéral (A_s) ;
- les éléments chimiques inhibiteurs ou catalyseurs ainsi que les coefficients de dépendance associés ;
- la valeur de l'énergie d'activation E_a, dans le cas où la constante *k* aurait été déterminée à une température différente de celle à laquelle ont été réalisés les essais.

4.3.4 Limites des données bibliographiques et bases de données

Les paramètres cinétiques publiés dans la littérature ont été déterminés expérimentalement, selon différents modes opératoires (batchs, colonnes …) et très souvent dans des conditions particulières pour faciliter et simplifier les procédures. En règle générale, les études portent sur la dissolution et/ou la précipitation d'une espèce minérale unique, parfois synthétique. Les échantillons d'origine naturelle sont habituellement traités avant les expérimentations. Le traitement des échantillons consiste le plus souvent à nettoyer les surfaces du minéral considéré, afin de s'affranchir des éventuels dépôts de surface qui seraient susceptibles de parasiter les observations et de biaiser les résultats. Mais dans le même temps, ces traitements sont susceptibles de dissoudre les fractions granulométriques les plus fines, ou les amorphes qui sont par contre toujours associés aux matériaux naturels. C'est d'ailleurs pourquoi on peut observer des différences souvent importantes entre les paramètres déterminés en laboratoire et ceux déterminés *in situ*. Ceci est à l'origine d'une grande disparité des valeurs des paramètres cinétiques publiés dans la littérature.

Il en va de même des valeurs des constantes de solubilité (K_s) présentes dans les bases de données utilisées par les codes de modélisation thermodynamique. Ces constantes sont également déterminées expérimentalement, dans des conditions expérimentales spécifiques et pour un minéral donné. Ainsi, les constantes de solubilité des bases de données manquent parfois de pertinence pour la modélisation des réactions géochimiques de certaines phases solides. C'est le cas particulièrement des phases amorphes, ou mal cristallisées très peu souvent prises en compte. Ces phases seront généralement plus solubles que leurs analogues minéraux, et offriront une surface réactive bien plus importante.

4.3.5 Philosophie de la modélisation

Construire un modèle géochimique prenant en compte les cinétiques des différentes réactions implique d'y introduire des valeurs de paramètres cinétiques. Or, comme nous l'avons évoqué plus haut, ces valeurs font état d'une forte variabilité. La réalisation d'un tel modèle géochimique revient donc à déterminer de multiples inconnues (paramètres cinétiques), dont le nombre est largement supérieur aux équations (informations) dont on dispose.

Par souci de cohérence, les constantes *k* extraites de la littérature seront intégrées telles quelles dans les modèles géochimiques, et le calage des résultats des simulations sur les résultats expérimentaux se feront par ajustement des surfaces spécifiques (A_s). La démarche inverse aurait pu être adoptée, mais il aurait alors fallu déterminer précisément les surfaces spécifiques des phases solides présentes dans les échantillons composites. Or, cela aurait été difficilement réalisable, étant donné les faibles teneurs de certaines phases solides tels que les phases uranifères et les carbonates. A la difficulté de déterminer les surfaces spécifiques, il faut rajouter la différence parfois importante entre la surface spécifique et la surface réactive des phases solides. A titre d'exemple, la muscovite est un minéral qui est caractérisé par une surface spécifique importante de part sa structure (phyllosilicate), mais n'est réactive d'après la littérature que sur les bords des feuillets (qui sont de surface faible au regard de la surface des feuillets eux-mêmes). Dans d'autres cas, la précipitation de produits secondaires sur les surfaces minérales sous forme d'enduit peut également être à l'origine de forts écarts entre surface spécifique et surface réactive. Il est néanmoins intéressant de connaître la gamme de surfaces spécifique (A_s) possibles pour les phases minérales considérées, afin de garantir la cohérence des modèles.

La variabilité "naturelle" des paramètres géochimiques constitue ainsi une limite au travail de modélisation. C'est pourquoi il a été choisi ici de réaliser deux types d'essais en laboratoire (batchs et colonnes), afin de pouvoir tester dans les simulations des essais colonnes les paramètres géochimiques calibrés sur les essais batch et autant que possible de les valider.

4.4 Principales phases solides prises en compte

Il est nécessaire dans la pratique de la modélisation des réactions chimiques de choisir les espèces minérales pour lesquelles les lois cinétiques de dissolution ou de précipitation devront être intégrées aux simulations. En effet, il est rarement possible d'utiliser une approche cinétique pour tous les minéraux qui pourraient être impliqués dans les simulations. La base de données requise pour supporter les calculs devrait, pour une telle approche, inclure des lois cinétiques pour tous les mécanismes réactionnels possibles pour chaque minéral, ce qui est pour l'instant pratiquement impossible. Il est donc souvent nécessaire dans une étude de cas réel de distinguer les réactions très rapides, considérées à l'équilibre thermodynamique, des réactions plus lentes requérant une modélisation cinétique.

Les phases solides présentes dans les échantillons composites ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX), et ces résultats sont confortés par l'analyse chimique sur les échantillons composites. La littérature sur les gisements de type Roll-front ainsi que les études minéralogiques antérieures sur le gisement considéré (Tortkuduk) ont également été pris en compte, notamment pour les phases présentes en faibles quantité et/ou de faible cristallinité, qui n'ont de fait pas pu être identifiées par l'étude DRX. Pour la simulation, il convient en outre de prendre en compte les espèces susceptibles de précipiter durant le lessivage acide, et celles éventuelles présentes que de manière transitoire.

4.4.1 Espèces minérales naturellement présentes dans le gisement

Les phases solides primaires provenant de la série encaissante sont les suivants : uraninite, calcite, dolomite, hématite, pyrite, albite ou plagioclase sodique, microcline ou feldspath potassique, muscovite, kaolinite et quartz (cf. 2.3).

4.4.1.1 Uraninite

4.4.1.1.1 Introduction

La bibliographie et les études minéralogiques menées sur des échantillons provenant du même gisement indiquent (Diracca, 2002 ; Brouand, 2010) que les minéraux uranifères primaires sont la coffinite ($USiO_4$) et l'uraninite (UO_2), mais que le principal minéral porteur est l'uraninite. Les valeurs des ratios U/Si des résultats des analyses chimiques des percolats des colonnes TSU vont également dans ce sens.

Le type des minéraux secondaires, produits par l'altération des environnements superficiels, dépend en grande partie de la disponibilité des métaux-clés tels que le vanadium ou le cuivre. La présence de vanadium aboutit à la formation de la carnotite ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2,3H_2O$) ou de la tyuyamunite ($Ca(UO_2)_2(VO_4),2H_2O$), et le cuivre de la cuprosklodowskite ($Cu(UO_2)_2Si_2O_7,6H_2O$) ou de la torbernite ($CuO(UO_2)_2(PO_4)2,8\text{-}12H_2O$). En l'absence de ces métaux, les minéraux secondaires de l'uranium sont communément l'uranophane ($Ca(UO_2)_2SiO_3(OH)_2,5H_2O$) et l'autunite ($Ca(UO_2)_2(PO_4)_2$, 10-$12H_2O$).

Par souci de simplification, seule l'uraninite a été considérée comme minéral porteur d'uranium initialement présent dans le gisement dans les modèles géochimiques.

Il existe très peu ou pas de données dans la littérature concernant les cinétiques de dissolution de l'uraninite. La plupart des essais de dissolution ont été menés sur de l'uraninite synthétique et dans des conditions basiques.

4.4.1.1.2 Loi cinétique retenue

La loi cinétique retenue pour la dissolution de l'uraninite est extraite de l'étude de Torrero et al. (1997) qui porte sur la dissolution d'uraninite synthétique en conditions acides (3 < pH < 6,7) :

$$d[M]/dt = k.As.[M].(H^+)^{0,37}.(O_2)^{0,31}.((Q/Ks)^p - 1), \text{ avec } k = 3,5.10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

4.4.1.2 Carbonates (calcite et dolomite)

4.4.1.2.1 Introduction

Les résultats des essais expérimentaux nous ont amené à poser l'hypothèse que les carbonates sont représentés par la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$).

Les mécanismes et la cinétique de la dissolution de la calcite ont fait l'objet de nombreuses études (voir Alkattan et al., 1998 pour une large liste des études publiées), alors qu'il y a moins d'études dédiées à la dissolution de la dolomite (Plummer et Busenberg, 1982 ; Herman et White, 1985 ; Chou et al., 1989 ; Wollast, 1990 ; Orton et Unwin, 1993 ; Gautelier et al., 1999). Les approches, les conditions expérimentales ainsi que les conclusions de ces travaux sont parfois difficiles à interpréter.

4.4.1.2.2 Lois cinétiques retenues

Les vitesses de dissolution des carbonates sont très sensibles au pH, et les mécanismes de dissolution diffèrent aussi suivant la gamme de pH considérée. A pH acide (<5), la vitesse de dissolution est une fonction croissante de l'activité du proton (H^+), et paraît indépendante de la pression partielle en dioxyde de carbone. La réaction de dissolution domine, et sa vitesse serait limitée par la diffusion du proton vers la surface du solide. On aura donc une loi du type :

$$d[M]/dt = k.As.[M].(H^+)^n.((Q/Ks)^p - 1)$$

Il est généralement admis que pour la calcite, la vitesse de dissolution est directement proportionnelle à l'activité des protons, soit n = 1. Pour la dolomite, la valeur de n est soumise à controverses, mais est toujours inférieure à 1. Suivant les auteurs, la valeur de n pour la dolomite est comprise entre 0,2 et 0,75.

Les valeurs des constantes de vitesse k et du coefficient n, ont été extraites des études de Plummer et Busenberg (1982) :

- Calcite : $k = 1.10^{-5}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}, n = 1 ;
- Dolomite : $k = 1.10^{-7,19}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}, n = 0,5.

4.4.1.2.3 Cinétiques de dissolution en milieu naturel

La plupart des auteurs ont fait remarquer que les vitesses de réaction déterminées expérimentalement en laboratoire paraissent surévaluées (de 1 à 2 voir 3 ordres de grandeur) par rapport à celles observées dans les eaux naturelles.

Ce phénomène est attribué à la composition chimique beaucoup plus complexe des eaux naturelles, et en particulier à la présence d'inhibiteurs tels que le magnésium, les phosphates, les cations métalliques, ainsi qu'à la précipitation de gypse et/ou d'oxy-hydroxydes de fer à la surface des carbonates (Offeddu et al., 2008). L'effet serait d'autant plus marqué que les solutions se rapprochent de l'équilibre (Morse, 1983). Le rôle des inhibiteurs éventuellement présents n'a pas été jusqu'ici formalisé dans les lois de dissolution cinétiques des carbonates, mais peut-être pris en compte indirectement, soit en "diminuant" les surfaces spécifiques des carbonates soit en diminuant les valeurs de leurs constantes cinétiques de dissolution.

4.4.1.3 Pyrite

4.4.1.3.1 Introduction

La pyrite est le sulfure le plus abondant à la surface de la Terre et a un fort impact écologique. C'est pourquoi les aspects cinétiques de la dissolution oxydative de la pyrite ont été étudiés plus intensivement que celles des autres minéraux sulfurés. En effet, ce processus est à l'origine du drainage acide minier qui implique souvent la solubilisation de métaux lourds, et de l'acidification des sols hydromorphes qui perdent ainsi leur potentiel agraire.

L'étude des données bibliographiques relatives à la cinétique de dissolution de la pyrite en milieu aqueux à basse température a fait l'objet d'une synthèse antérieure (Ben Simon, 2007).

La dissolution de la pyrite est en réalité une dissolution oxydative. La pyrite est oxydée (par de l'oxygène dissous ou du fer ferrique) et le fer ferrique et l'oxygène sont réduits à la surface de la pyrite.

Qualitativement, tous les travaux récents s'accordent sur le rôle majeur du fer dans l'oxydation de la pyrite. Le fer est présent à la fois sous forme de Fe^{3+}, l'oxydant direct principal, et sous forme de Fe^{2+}, un inhibiteur partiel de l'oxydation. L'oxygène est quant à lui, un oxydant indirect de la pyrite, puisqu'il agit principalement par l'intermédiaire du couple $Fe^{2+/}Fe^{3+}$.

L'interprétation quantitative des résultats de la littérature est plus délicate. Les méthodes expérimentales et le traitement des données diffèrent d'une étude à l'autre. En vu d'une modélisation numérique des phénomènes, il est nécessaire de choisir une expression simple et unique.

4.4.1.3.2 Loi cinétique retenue

Les lois obtenues par McKibben et Barnes (McKibben et Barnes, 1986) sont bien adaptés aux conditions de pH de l'ISR acide, et ont l'avantage d'être bien détaillées. En outre, la taille des grains de pyrite utilisés dans ces expérimentations est du même ordre que celle des grains que l'on retrouve communément dans les gisements de type Roll-front (pyrite framboïdale).

La loi cinétique retenue est la suivante :

$$d[M]/dt = k.As.[M].(Fe^{3+})^{0,5}(H^{+})^{-0,5}.((Q/Ks)^{p} - 1), \text{ avec } k = 3.10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

4.4.1.4 Hématite

4.4.1.4.1 Introduction

Les résultats de l'étude par DRX des composites de minerai TSU et TNU_RED n'indiquent pas la présence d'hématite (Fe_2O_3). Par contre, les résultats de l'analyse chimique des composites indiquent la présence de Fe_2O_3 (distingué de FeO dans l'analyse du composite TSU). En outre, d'après les études minéralogiques antérieures (Bélières, 2003), des oxydes de fer ferriques sont présents dans les parties minéralisées du gisement, sous forme d'hématite et/ou de goethite. Par souci de simplification, les oxydes de fer dans leur ensemble seront représentés par une phase hématitique dans les modèles géochimiques.

4.4.1.4.2 Loi cinétique retenue

De part sa nature métallique, la réactivité de l'hématite est fortement sensible au pH. La loi de dissolution de l'hématite est donc de la forme (Majima et al., 1985) :

$$d[M]/dt = k.As.[M].(H^{+})^{n}.((Q/Ks)^{p} - 1)$$

Les constantes de vitesse *k* et les coefficients n diffèrent selon la nature de l'acide employé dans les expérimentations (Sidhu et al., 1981 ; Xie et Dunlop, 1998 ; Majima et al., 1985).

Dans l'acide sulfurique (Majima et al., 1985) :

- $k = 8,3.10^{-13}$ mol.cm^{-2}.s^{-1} ;
- n = 0,5.

4.4.1.5 Silicates

4.4.1.5.1 Introduction

D'après les résultats de l'analyse par DRX des composites de minerai, les phases silicatées que nous devons prendre en compte pour les modélisations numériques sont : le microcline (feldspath potassique), l'albite (feldspath sodique), la muscovite et la kaolinite.

Les vitesses de dissolution et de précipitation de ces minéraux sont relativement lentes, mais ne sont pas négligeables pour l'étude de la lixiviation acide de minerai d'uranium. En effet, l'attaque acide des minéraux silicatés va provoquer la mise en solution d'éléments chimiques (Na, K, Al, $SiO_{2(aq)}$ …), qui pourront induire la précipitation de phases secondaires, le plus souvent sous forme de produits amorphes ou mal cristallisés. Ces précipitations de phases secondaires au cours de l'attaque acide peuvent être responsables du colmatage des puits d'exploitation et potentiellement de la création de

chemins préférentiels pour les solutions au sein du gisement lors du procédé ISR. C'est pourquoi nous considèrerons les cinétiques de ces réactions.

En conditions acides, les silicates sont généralement caractérisés par une dissolution incongruente (c'est-à-dire non stœchiométrique) contrôlée par des réactions de surface (Crovisier et al., 1987 ; Schnoor, 1990 ; Madé, 1991). Cette dissolution incongruente peut être attribuée à la relative fragilité des liaisons entre les cations et le squelette alumineux siliceux (Al, Si, O), les liaisons Si-O étant les dernières à être détruites. La dissolution incongruente conduit à former une "coque" amorphe autour du minéral qui ralentit la poursuite du phénomène (Wollast, 1967).

Oelkers (2001) résume les mécanismes de dissolution de certains silicates en conditions acides par la figure suivante :

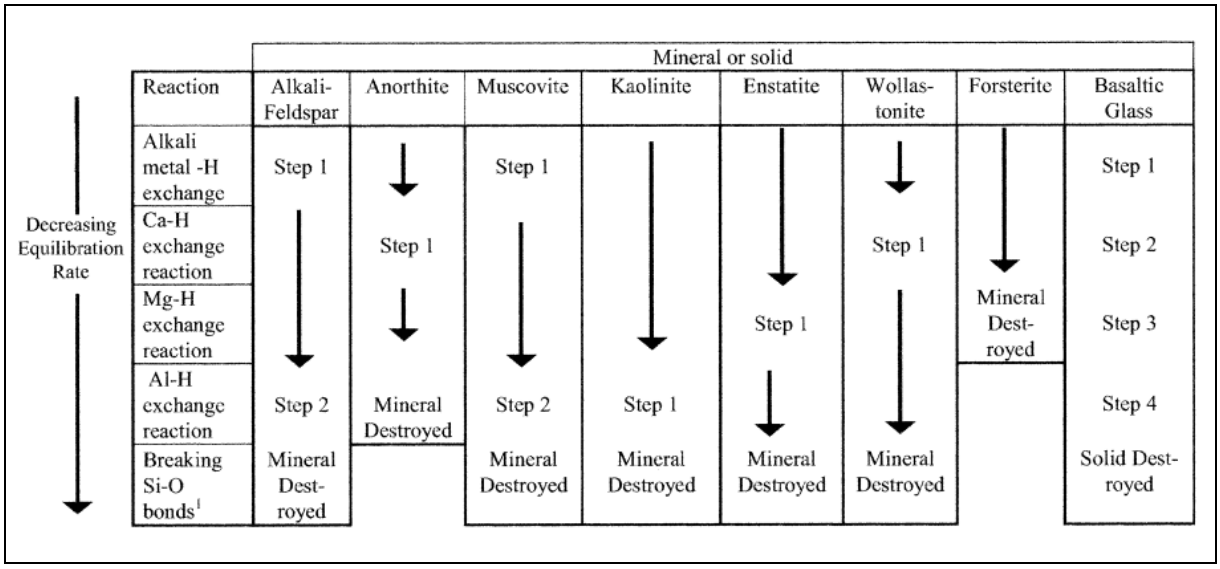


Figure 66 : Résumé des mécanismes de dissolution de quelques silicates en conditions acides.
Extrait de Oelkers (2001).

La dissolution préférentielle des particules fines, peut être la cause de taux initiaux élevés. En effet, des taux de dissolution plus élevés peuvent être attendus pour les fines particules que pour les plus gros grains, à cause des énergies de surface plus élevées (Holdren et Berner, 1979) ainsi que des surfaces spécifiques plus importantes. L'aire de la surface réactive peut changer à cause de la dissolution d'une fraction conséquente de l'échantillon ou d'un changement de l'aire de la surface spécifique dû à la dissolution de particules fines, fragmentées, délaminées ou à la formation de puits (Stillings et Brantley, 1995).

Les taux de dissolution des silicates peuvent ainsi varier au cours du temps pour les raisons abordées ci-dessus. Néanmoins, il est communément observé lors des expérimentations qu'à partir d'une centaine d'heures le taux devient stable.

Les taux de dissolution des silicates sont fortement dépendants du pH (Gérard et al., 1998), du fait de leur squelette alumino-siliceux. La solubilisation de l'aluminium est catalysée par les ions H^+, c'est pourquoi les lois cinétiques associées à ces phénomènes comportent une dépendance à l'activité des protons.

4.4.1.5.2 Lois cinétiques retenues

Les vitesses des réactions de dissolution des silicates en conditions acides peuvent être décrites par une équation empirique de la forme (Kalinowski, et Schweda, 1996 ; Palandri et Kharaka, 2004) :

$d[M]/dt = k.As.[M].(H^+)^n.((Q/Ks)^p - 1)$

Les valeurs des constantes de dissolution qui proviennent de la revue de l'USGS (Palandri et Kharaka, 2004) sont cohérentes entre elles, et ont ainsi été utilisées pour la modélisation numérique des essais en laboratoire :

- Albite : $k = 1.10^{-13,87}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}, n = 0,457 ;
- Microcline : $k = 1.10^{-14,06}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}, n = 0,5 ;
- Muscovite : $k = 1.10^{-15,85}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}, n = 0,37 ;
- Kaolinite : $k = 1.10^{-15,31}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}, n = 0,777.

4.4.1.6 Quartz

4.4.1.6.1 Introduction

Le quartz est la phase minérale dominante dans les paragenèses initiales des composites de minerai.

En conditions acides, les vitesses de dissolution du quartz sont indépendantes du pH (Rimstidt et Barnes, 1980 ; Knauss et Wolery, 1988 ; Dove, 1994) et sont équivalentes aux vitesses déterminées à pH neutre pour des conditions de pression et température similaires.

4.4.1.6.2 Loi cinétique retenue

La forme générale de la loi de dissolution du quartz est donc de la forme :

$$d[M]/dt = k.As.[M].((Q/Ks)^p - 1)$$

L'USGS a réalisé une compilation des données cinétiques disponibles pour le quartz (Palandri et Kharaka, 2004), la valeur *k* utilisée pour la présente étude est la moyenne des constantes de vitesses retenues dans la compilation de l'USGS, soit : $k = 2.10^{-18}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}.

4.4.2 Produits d'altération/oxydation des composites

Les échantillons ont subit des altérations entre le moment de leur prélèvement et les tests de lessivage. Deux types d'altération sont principalement intervenus : (1) l'évaporation de la solution interstitielle lors du séchage des échantillons ; (2) l'oxydation des phases solides sensibles à l'oxydation atmosphérique, et donc plus particulièrement l'uraninite et la pyrite pour les échantillons étudiés.

Les produits d'altération/oxydation des phases sensibles des composites peuvent être appréhendés par ce que l'on connaît des altérations/oxydations (Jambor, 1994 ; Bigham et Nordstrom, 2000 ; Hu et al., 2006 ; Deditius et al., 2007). Les indices de saturation des solutions issues des essais en laboratoire fournissent également des indications précieuses.

4.4.2.1 Phases liées à l'évaporation de la solution interstitielle (sels)

Lors des essais batch à l'eau déminéralisée, ainsi que lors de la phase de rinçage des colonnes (phase 1), nous avons observé la mise en solution initiale et quasiment instantanée de certains éléments chimiques (Na, K, SO4, Cl, Ca, Mg). Nous en avons conclu qu'il s'agissait de la dissolution de phases solides très solubles, sous forme de sels précipités durant le séchage des échantillons par l'évaporation de leur solution interstitielle.

Étant donné la rapidité ainsi que la brièveté de ces mises en solution, on n'introduira pas de lois cinétiques de ces réactions, la dissolution des sels étant considérée comme instantanée.

A partir de l'étude des ratios molaires, la nature des sels a été déterminée. Il s'agit de halite (NaCl), de mirabilite (Na_2SO_4, $2H_2O$), et de sylvite (KCl). De plus, il faut souligner la faible quantité massique de ces mises en solution initiales au regard des bilans massiques globaux des tests de lessivage.

4.4.2.2 Produit d'oxydation de l'uraninite

Les échantillons ayant servi à la préparation des composites ont été oxydés durant la procédure d'échantillonnage et le stockage, ce qui a transformé partiellement l'uraninite.

D'après la littérature scientifique à ce sujet (Deditius et al., 2007), le principal produit de l'oxydation de l'uraninite est la schoepite (UO_3, $2H_2O$). La schoepite sera donc intégrée dans les simulations numériques. Il n'a pas été possible de trouver de données sur la cinétique de dissolution de la schoepite en conditions acides. Dans les modélisations, on a admis pour la schoepite une loi cinétique identique à celle de l'uraninite.

4.4.2.3 Produits d'oxydation de la pyrite

4.4.2.3.1 Introduction

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la pyrite, en conditions humides, est oxydée au contact de l'atmosphère. Il s'en suit la formation d'une couche d'oxydes/hydroxydes de fer à sa surface dont les produits peuvent être de deux types, à savoir des oxydes, de type hématite (Fe_2O_3), ou des sulfates ($Fe_2(SO_4)_3$ et $FeSO_4$) (Hu et al., 2006). Ces produits de l'oxydation de la pyrite sont le plus souvent mal cristallisés ou amorphes.

Les processus de transformation de la pyrite sont influencés par la température, la fugacité en oxygène, et la taille des grains de pyrite. Dans un système au contact de l'atmosphère, et pour des températures inférieures à 803 ℃ (soit 530 ℃), la pyrite est directement transformée en hématite.

Mais l'oxydation de la pyrite libère également de l'acide sulfurique. Cet acide sulfurique attaque les minéraux avoisinants tels que les carbonates et les silicates, et provoque la néoformation de phases

solides le plus souvent mal cristallisées ou amorphes. D'après la littérature (Jambor, 1994 ; Bigham et Nordstrom, 2000), les produits de l'attaque des silicates par de l'acide sulfurique peuvent être la jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) et l'alunite ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) ou des amorphes de compositions voisines. Le principal produit de l'attaque acide des carbonates est le gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$).

En résumé, les produits de l'oxydation atmosphérique de la pyrite peuvent être représentés par l'hématite, la jarosite, l'alunite et le gypse. L'hématite produite par l'oxydation de la pyrite sera dénommée hématite_2, afin de la différencier de l'hématite "primaire" contenue initialement dans la paragenèse du gisement.

4.4.2.3.2 Lois cinétiques retenues

L'hématite_2 a été considérée à l'équilibre thermodynamique (dissolution instantanée), c'est pourquoi on n'introduira pas de loi cinétique pour sa réaction de dissolution.

Alors qu'il existe un grand nombre d'études portant sur la stabilité de la jarosite, ainsi que sur ses propriétés thermodynamiques, il n'existe que peu d'études de ses cinétiques de réaction. Il en va de même pour l'alunite et le gypse.

La loi cinétique retenue pour la dissolution de la jarosite est extraite des travaux de Gasharova et al. (Gasharova et al., 2005) :

$$d[M]/dt = k.As.[M].((Q/Ks)^p - 1), \text{ avec } k = 3.10^{-13} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

On utilisera la même loi pour la dissolution de l'alunite.

Pour ce qui est du gypse, la loi retenue provient de l'étude de Raines et Dewers (Raines et Dewers, 1997), sa formulation est également simple :

$$d[M]/dt = k.As.[M].((Q/Ks)^p - 1), \text{ avec } k = 6.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

4.4.3 Espèces solides susceptibles de précipiter

Les phases solides susceptibles de précipiter durant les expérimentations ont été déterminées à partir de plusieurs sources.

Des analyses ont été effectuées sur des dépôts observés sur les crépines des puits producteurs (Schmitt, 2002), et indiquent qu'outre des traces des minéraux primaires ou altérés provenant de la série encaissante, les échantillons sont composés de phases amorphes ou mal cristallisées correspondant essentiellement à des hydroxydes de fer et d'aluminium, à un sulfate d'alumine et à du gypse.

Dans la zone exploitée du gisement de Muyunkum, des prélèvements d'échantillon d'un puits de contrôle ont permis de préciser les réactions liées à la lixiviation acide (Anonyme_f, 2001) :

- une intensification de l'altération des silicates (feldspaths, micas, minéraux argileux) ;
- formation de sels sulfatés complexes ;
- dissolution des carbonates ;
- dissolution des composés naturels d'uranium ;
- formation et précipitation de l'hydroxyde de fer à l'état amorphe ;
- précipitation de kaolinite et d'hydroxydes de fer à la surface des lamelles de muscovite.

Les essais sur colonnes ont dans certains cas conduit à la formation de précipités. Lors de l'essai colonne TSU, des précipités de gypse ont été recueillis dans les gobelets contenant les percolats. Durant les essais sur colonne de la série TNU_OX, des précipités se sont formés sur les électrodes de mesure de conductivité comme il l'a déjà été évoqué précédemment (3.4.1.d). Des analyses ont montré (Tableau 12) que ces précipités sont constitués majoritairement de sulfates et de calcium, et d'un peu d'oxydes d'aluminium et de fer.

L'étude des indices de saturation des percolats vis-à-vis des espèces solides a également permis d'identifier les phases solides susceptibles d'avoir précipité au cours des essais dans les colonnes. Les indices de saturation indiquent qu'en début d'acidification (début phase 3), les percolats des colonnes sont sursaturés vis-à-vis des espèces suivantes :

- colonne TSU : alunite et gypse ;
- colonnes TNU_RED : alunite, jarosite, et gypse.

Par la suite, les percolats des colonnes TSU et TNU_RED apparaissent sursaturés vis-à-vis du gypse et de la silice amorphe (SiO_2(am)).

En outre, en début d'acidification on observe la "rétention" de certains éléments chimiques (SO4, Fe, Al, K) dans les percolats des colonnes. Ces rétentions indiquent la précipitation de phases solides au sein des colonnes.

En résumé, les phases solides susceptibles de précipiter au sein des colonnes durant la percolation acide sont : l'alunite, la jarosite, le gypse, des hydroxydes de fer ($Fe(OH)_3$), la kaolinite et la silice amorphe.

Lors des travaux de modélisation, il s'est avéré que la plupart de ces phases réagissaient de façon instantanée et que seule la cinétique de précipitation de la kaolinite devait être prise en compte pour les modélisations des essais colonnes, elle est de la forme :

$$d[M]/dt = k.As.[M].((Q/Ks)^p - 1)$$

D'après Xu et al. (2004), on peut généralement utiliser pour la loi de précipitation une constante de vitesse *k* d'un ordre de magnitude inférieur à celle de dissolution. La valeur de la constante de vitesse de précipitation de la kaolinite prise en compte pour la modélisation sera donc :

$k = 1.10^{-16,3}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}.

4.5 Récapitulatif des lois cinétiques

Les minéraux pris en compte dans la modélisation des essais en laboratoire, leur formule générale ainsi que leurs éventuels paramètres cinétiques extraits de la littérature sont résumés dans le Tableau 15. Les minéraux pour lesquels aucun paramètre cinétique n'est indiqué seront considérés comme obéissant instantanément aux seules lois thermodynamiques.

Tableau 15 : Récapitulatif des minéraux et cinétiques de réaction pris en compte dans la modélisation des essais.

Minéraux		k (mol/cm²/s)	catalyses/inhibitions	k (mol/cm²/s)
Uraninite	UO_2	$3,5.10^{-12}$	$(H^+)^{0,37}(O_2)^{0,31}$	-
Schoepite	$UO_3, 2H_2O$	$3,5.10^{-12}$	$(H^+)^{0,37}(O_2)^{0,31}$	-
Calcite	$CaCO_3$	1.10^{-5}	$(H^+)^{1}$	-
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	$1.10^{-7,19}$	$(H^+)^{0,5}$	-
Pyrite	FeS_2	3.10^{-12}	$(Fe^{3+})^{0,58}(H^+)^{-0,5}$	-
Hématite_1	Fe_2O_3	$8,3.10^{-13}$	$(H^+)^{0,5}$	-
Albite	$NaAlSi_3O_8$	$1.10^{-13,87}$	$(H^+)^{0,457}$	-
Microcline	$KAlSi_3O_8$	$1.10^{-14,06}$	$(H^+)^{0,5}$	-
Muscovite	$KAl_3O_{10}Si_3(OH)_2$	$1.10^{-15,85}$	$(H^+)^{0,37}$	-
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	$1.10^{-15,31}$	$(H^+)^{0,777}$	$1.10^{-16,31}$
Quartz	SiO_2	2.10^{-18}	-	-
Jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	3.10^{-13}	-	-
Alunite	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	3.10^{-13}	-	-
Gypse	$CaSO_4,2H_2O$	6.10^{-9}	-	-
Halite	NaCl	-	-	-
Mirabilite	$Na_2SO_4,2H_2O$	-	-	-
Sylvite	KCl	-	-	-
SiO2(am)	SiO_2	-	-	-
Hématite_2	Fe_2O_3	-	-	-

4.6 Modèles conceptuels

4.6.1 Modèles hydrogéochimiques

4.6.1.1 Détermination quantitative de la paragenèse solide initiale

L'analyse par DRX des échantillons composites nous a fourni une composition semi-quantitative. Les quantités de chacun de ces minéraux ont été ensuite ajustées à partir des résultats de l'analyse chimique et également par calage lors de la simulation des essais batch.

4.6.1.1.1 Phases uranifères

Les résultats de l'analyse chimique sur les composites de minerai réduits indiquent respectivement pour TSU et TNU_RED : 1794 ppm et 619 ppm. Les phases solides uranifères sont représentées par l'uraninite et son produit d'altération/oxydation la schoepite. Les parts d'uraninite et de schoepite ont été déterminées en posant l'hypothèse que l'uranium mis en solution durant la phase de rinçage des essais colonnes (phase 1) provient de la dissolution de la schoepite, qui est plus soluble que l'uraninite. La part de schoepite représente ainsi respectivement 30% et 10% de l'uranium total contenu dans les composites TSU et TNU_RED.

4.6.1.1.2 Carbonates

Les composites de minerai réduits sont faiblement carbonatés, environ 100 et 9000 ppm de carbone minéral pour TSU et TNU_RED respectivement, d'après les résultats des analyses chimiques réalisées sur les échantillons composites. La nature des carbonates considérés a été déterminée par l'étude des concentrations molaires des éléments chimiques en solution ainsi que par la littérature sur les gisements de type Roll-front et les modélisations thermodynamiques de la spéciation des solutions analysées. Les carbonates pris en compte sont la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). La quantité de chaque minéral a été évaluée à partir des résultats des essais batch.

4.6.1.1.3 Phases ferrifères

Les résultats des analyses par DRX des composites ne fournissent que très peu d'indications sur les phases minérales contenant du fer, il n'y a qu'une seule fraction granulométrique du composite TNU_RED pour laquelle la DRX indique la présence de pyrite. Les résultats des analyses chimiques sur le composite TSU permettent de donner les proportions respectives d'oxydes de fer ferreux (FeO) et d'oxydes de fer ferriques (Fe_2O_3).

D'après la littérature sur les roll-fronts et les études minéralogiques antérieures sur des échantillons de Tortkuduk, les phases solides contenant du fer sont constituées principalement de pyrite (FeS_2) et d'hématite (Fe_2O_3).

Durant les essais batch (TSU et TNU_RED), on observe une sortie très rapide de fer, que l'on a attribuée à la dissolution d'oxydes de fer mal cristallisés et/ou très fins à forte solubilité. Ces phases solides seront représentées par de l'hématite, que l'on dira secondaire. Étant donné que ces sorties initiales de fer sont quasiment instantanées, l'hématite secondaire (hématite_2) sera considérée à l'équilibre thermodynamique (dissolution instantanée). Ensuite, et toujours pour les batchs, les sorties ultérieures en fer ont été attribuées à la dissolution de l'hématite_1 principalement, et de la pyrite pour les échantillons composite réduits (TSU et TNU_RED). Dans un premier temps, des essais de modélisation des essais batch ont été fait en ne prenant en compte que la dissolution de la pyrite pour les deux composites, mais les valeurs de potentiel redox simulées étaient bien trop basses par rapport à celles mesurées. De plus, ces valeurs basses de Eh ont un effet inhibant sur la dissolution des phases uranifères. De l'hématite, dite primaire ou hématite_1, a donc été introduite dans la paragenèse initiale, et sa dissolution est cinétiquement contrôlée.

Afin de quantifier la part de chaque phase ferrifère dans les modèles géochimiques, nous avons procédé de la manière suivante :

- la quantité d'hématite secondaire (Hématite_2) a été ajustée afin de reproduire les concentrations initiales en fer des solutions des essais batch ;
- la quantité de pyrite pour TSU a été calculée à partir du pourcentage en FeO fournit par l'analyse chimique du composite TSU ; ne disposant pas d'analyse du FeO pour TNU_RED, nous avons posé l'hypothèse que tous les sulfures sont portés par la pyrite et nous avons calculé la part de pyrite à partir du dosage du soufre total de l'analyse chimique de TNU_RED ;
- la quantité d'hématite primaire (hématite_1) a été ajustée par calage sur les teneurs en fer des solutions des essais batch, en posant l'hypothèse que toute l'hématite présente initialement était dissoute durant les essais batch.

Des essais de simulation des essais batch ont été réalisés en intégrant dans un premier temps la jarosite dans la paragenèse initiale. La quantité de jarosite a été ajustée sur les concentrations initiales en fer et potassium des solutions des essais batch. Les résultats de ces simulations n'ont toutefois pas été concluants, c'est pourquoi la jarosite n'a pas été retenue dans la paragenèse initiale. Elle a tout de même été conservée dans la base de données des modèles géochimiques, afin de pouvoir éventuellement apparaître dans les simulations sous forme de précipité.

4.6.1.1.4 Silicates

La détermination quantitative de la part de chaque minéral silicaté a été réalisée à partir des résultats des analyses chimiques effectuées sur les échantillons composites.

Albite ($NaAlSi_3O_8$) : Les sels de sodium étant présents dans les échantillons composites en très faibles quantités (voir analyses batch H_2O), on pose l'hypothèse que tout le sodium (Na_2O) est porté par de l'albite. Le pourcentage d'albite de chaque composite est ainsi calculé à partir des valeurs de $\%Na_2O$ des résultats des analyses chimiques réalisées sur le solide.

Microcline ($KAlSi_3O_8$) et Muscovite ($KAl_3O_{10}Si_3(OH)_2$) : Mis à part les sels potassiques présents en très faibles quantités, le microcline et la muscovite sont les seuls minéraux inventoriés qui contiennent du potassium. La difficulté a été de déterminer la part de chacun de ces minéraux au sein des paragenèses. Pour ce faire, plusieurs calculs ont été réalisés, et testés en calculant les quantités d'aluminium résultantes. Le modèle de répartition ainsi validé, repose sur l'hypothèse que 75 % du potassium contenu dans les composites est porté par le microcline, et que les 25 % restants sont portés par la muscovite.

Kaolinite : En première approche, et par souci de simplification, la kaolinite n'a pas été intégrée dans la paragenèse initiale des modèles géochimiques. Elle a néanmoins été intégrée dans la base de donnée afin de pouvoir apparaître (précipiter) au cours de la simulation des essais colonnes.

4.6.1.1.5 Quartz

La quantité de quartz présente dans la paragenèse a été calculée à partir des résultats en $\%SiO_2$ des analyses chimiques auquel on a soustrait les parts en $\%SiO_2$ des silicates (albite, microcline et muscovite). C'est une phase peu réactive, ainsi sa quantification n'a quasiment pas d'effets sur les réactions géochimiques, et sa prise en compte vise essentiellement à respecter la porosité (rapport fluide/roche).

4.6.1.1.6 Sels solubles

Les quantités de sels présents dans les paragenèses ont été ajustées sur les concentrations en sodium, potassium, chlorures et sulfates des solutions des batchs à l'eau déminéralisée.

4.6.1.1.7 Gypse

Le gypse n'a pas été intégré dans la paragenèse initiale des modèles géochimiques. Il a néanmoins été intégré dans la base de donnée afin de pouvoir apparaître (précipiter) au cours de la simulation des essais colonnes.

4.6.1.1.8 Alunite

En première approche, les sorties initiales en potassium et aluminium dans les solutions des essais batch ont été attribuées à la dissolution de silicates de granulométrie très fine (colloïdes). Un silicate "moyen" a ainsi été ajouté à la base de donnée afin de simuler ces sorties initiales. Or, lors de la modélisation des essais colonnes, la dissolution de ce silicate "moyen" n'a pas permis de simuler les sorties initiales en aluminium et potassium. C'est pourquoi l'alunite a été intégrée à la paragenèse, comme produit de l'attaque acide des silicates due à l'oxydation atmosphérique de la pyrite.

La quantité initiale d'alunite a été ajustée afin de reproduire les concentrations initiales en potassium et aluminium observées dans les solutions des essais batch.

4.6.1.2 Porosité et rapport fluide/roche

Un aspect important de la modélisation des colonnes est le rapport fluide/roche, qui définit à la fois la quantité de solution disponible pour les réactions au sein du système "colonne", et la quantité de phase solide qui peut réagir avec cette solution interstitielle.

Ce rapport peut être fixé avec précision si l'on connaît la porosité totale de la roche, et la densité de la phase solide. Ce rapport a donc été fixé à partir des valeurs du Pore Volume (PV), mesurées lors de la mise en eau initiale des colonnes, et d'une valeur de densité moyenne de solide de 2,65.

Il est commode pour la modélisation de considérer un volume élémentaire du système "colonne" contenant 1 L de solution. A titre d'exemple, une porosité de 40 % (porosité des colonnes TSU) implique alors un volume de solide de 1,5 L, soit pour une densité moyenne de 2,65, une masse solide totale de 4000 g.

4.6.1.3 Solutions d'injection

Les caractéristiques des solutions d'injection sont résumées dans le

Tableau 17. Les caractéristiques de chaque solution (solutions type "nappe", solutions acides) ont été déterminées à partir des résultats des analyses chimiques réalisées sur les solutions d'injection utilisées lors des expérimentations.

4.6.2 Modèle couplé géochimie-transport

4.6.2.1 Système "colonne"

Les essais sur colonnes sont simulés à l'aide du code de transport réactif HYTEC dans sa version 1D.

Nous avons construit un système "colonne" simplifié et représentatif des colonnes utilisées pour les essais expérimentaux. Ainsi, le système colonne est un rectangle, de longueur 50 cm et de largeur 1 cm (Figure 67). Le système "colonne" a été discrétisé en 100 mailles rectangulaires de longueurs égales, soit 0,5 cm.

L''injection est homogène sur la surface d'entrée (largeur) de la colonne, soit sur le segment de coordonnées (0;0) – (0;0,01). L'écoulement est uniforme et constant.

Le transport est défini par deux conditions aux limites (Lagneau, 2000) :

1) en entrée de colonne, les concentrations en éléments sont imposées et corrigées de la dispersion ;
2) en sortie de colonne, le gradient de concentration est nul.

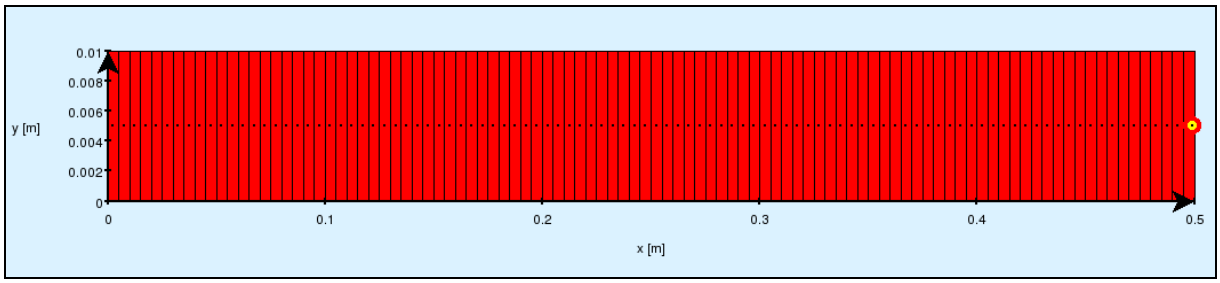


Figure 67 : Représentation du système "colonne".

4.6.2.2 Paramètres de transport

Les paramètres de transport à introduire pour simuler la percolation des colonnes sont :

- la vitesse de Darcy (U) ;
- la porosité efficace (Φ)ᵉ;
- la perméabilité (K) initiale ;
- le coefficient d'emmagasinement pour le système "colonne" complet ;
- la dispersivité (D) ;
- le coefficient de diffusivité a été négligé.

La vitesse de percolation du fluide au sein de la colonne est imposée par le biais d'une vitesse de Darcy (U) constante, calculée à partir de la moyenne des mesures de débit de percolation Q_p (débits en sortie de colonne), lors des essais, et de l'aire de la section des colonnes expérimentales (A) :

$$U = \frac{\left(moyenne\left(Q_p\right)\right)}{A} \tag{5}$$

Les valeurs de perméabilité (K) des colonnes ont été fixées dans un premier temps pour chaque colonne. Lors des essais sur colonnes, les valeurs de la perméabilité ont été calculées à partir des mesures de débits de percolation (Q_p) et des mesures des pertes de charge (Δh), selon la formule de Darcy :

$$K = \frac{Q_p}{A\left(\frac{\Delta h}{\Delta l}\right)} \tag{6}$$

Avec Δl la longueur de la colonne, soit 50 cm ; le coefficient d'emmagasinement S fixé de manière arbitraire à 10^{-2} (adimensionnel) ; la dispersivité (D) a été fixé, de manière arbitraire, à 0,2 % de la longueur de la zone "colonne" soit 1 mm .

4.6.3 Récapitulatif des modèles conceptuels

Les synthèses des paramètres d'entrée des modèles conceptuels sont présentées dans le Tableau 16 et le Tableau 17 :

- CHESS = simulation des essais batch en respectant les ratios L/S (10 pour TSU, et 4 pour TNU_RED)
- HYTEC = simulation des essais colonnes en respectant les rapports fluide/roche calculés à partir des mesures de PV.

Tableau 16 : Récapitulatif des caractéristiques des modèles hydrogéochimiques pour la simulation des essais en laboratoire.

TSU			Batchs	Colonne	TNU_RED	Batchs	Colonnes		
			CHESS	HYTEC		CHESS	HYTEC		
							RED1	RED2	RED3
Vitesse de Darcy (V_D) en cm/j			-	15		-	15	12	15
Porosité éfficace (w_{eff})			-	0.28		-	0.28	0.28	0.28
Perméabilité (K) en m/s			-	8.10^{-6}		-	8.10-6	1.2.10-5	5.7.10-6
Dispersivité (D_L) en mm			-	1		-	1	1	1
Rapport fluide/roche			L/S = 10	PV = 40%		L/S = 4	PV = 31.4%	PV = 32.2%	PV = 30.04%
MINERAUX		%	en g/L de solution		%	en g/L de solution			
Uraninite	UO_2	0.12	0.12	4.80	0.057	0.142	2.98	2.91	3.07
Schoepite	UO_3, $2H_2O$	0.07	0.07	-	0.007	0.018	-	-	-
Quartz	SiO_2	81	81	3240	92	231	4852	4729	4990
Microcline	$KAlSi_3O_8$	9.06	9.06	362.40	3.79	9.48	199	194	205
Albite	$NaAlSi_3O_8$	4.30	4.30	172.00	1.29	3.23	68	66	70
Muscovite	$KAl_3O_{10}Si_3(OH)_2$	4.33	4.33	173.20	1.80	4.50	95	92	97
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	0.140	0.140	5.60	0.114	0.285	5.99	5.84	6.16
Calcite	$CaCO_3$	0.150	0.150	6.00	0.096	0.240	5.04	4.91	5.19
Pyrite	FeS_2	0.250	0.250	10.00	0.092	0.230	4.83	4.71	4.97
Hématite_1	Fe_2O_3	0.115	0.115	4.60	0.025	0.063	1.31	1.28	1.35
Hématite_2	Fe_2O_3	0.067	0.067	2.68	0.025	0.063	1.31	1.28	1.35
Alunite	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	0.080	0.080	3.20	0.034	0.085	1.79	1.74	1.84
Halite	NaCl	0.030	0.030	-	0.005	0.012	-	-	-
Mirabilite	$Na_2SO_4,2H_2O$	-	-	-	0.068	0.170	-	-	-
Sylvite	KCl	0.005	0.005	-	0.004	0.010	-	-	-
TOTAL		100	100	4000	100	250	5252	5119	5402

Tableau 17 : Caractéristiques des solutions d'injection pour les simulations des essais colonnes.
Les concentrations en éléments chimiques sont en mg/L

	solution type "nappe" TSU	TSU	solution type "nappe" TNU	RED1	RED2	RED3
H_2SO_4	-	15000	-	8000	8000	15000
T°C	25	25	25	25	25	25
pH	7	0.87	7	1.1	1.1	0.87
HCO_3^-	153.7	-	72.3	-	-	-
Cl^-	125	117.9	138	138	138	138
$SO4^{2-}$	32	13 752	136	7960	8390	13900
Na^+	123	123	132	122	122	122
K^+	8.5	8.5	3.54	2.59	2.59	2.59
Mg^{2+}	6	9	10.5	9.4	9.4	9.4
Ca^{2+}	13.6	36	19.3	32	32	32
SiO_2	27.6	26	14.4	0.42	0.42	0.42
Fe	0	190	0	0.18	290	1.36
fCO_2	0.00032	0.00032	0.00032	0.00032	0.00032	0.00032
fO_2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

4.7 Résultats des simulations numériques

4.7.1 Introduction

Les expérimentations simulées numériquement pour les composites minéralisés (TSU et TNU_RED), sont les essais batchs, ainsi que la phase de lixiviation acide (phase 3) des essais colonne. Seule la phase de lixiviation acide des colonnes peut être rapprochée des conditions d'exploitation du minerai par ISR acide, et ce sont les résultats de sa simulation qui nous intéressent particulièrement dans cette étude. En effet, les deux premières phases des essais colonne (rinçage et mise à l'équilibre) sont justifiées d'un point de vue expérimental, car elles permettent de s'approcher des conditions initiales du gisement avant exploitation. Mais la modélisation des phases 1 et 2 des essais colonnes n'apporte rien à la compréhension de la phénoménologie de l'ISR. Les simulations des essais batch sont quant à elles nécessaires à la calibration des modèles géochimiques et permettent également de mieux les contraindre, mais ne sont pas représentatives de la phénoménologie de l'exploitation du gisement d'uranium par ISR. Ces simulations constituent donc des simulations préalables aux simulations d'intérêt de cette étude.

C'est pourquoi, nous présenterons dans un premier temps les résultats des simulations des essais batch et dans un second temps nous présenterons les résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des colonnes de composite de minerai TSU et TNU_RED.

4.7.2 Stratégie de la modélisation des essais

Nous avons tout d'abord construit un modèle géochimique avec le logiciel CHESS pour chacun des composites minéralisés (TSU et TNU_RED) afin de simuler les essais batch dans un premier temps. Cette première série de simulations a permis d'ajuster les quantités de minéraux présents initialement dans les composites, ainsi que de calibrer les lois cinétiques de dissolution des minéraux par ajustement des surfaces spécifiques.

Pour chaque composite, il en résulte un modèle géochimique calibré sur les résultats des essais batch qui va pouvoir ensuite être utilisé pour la simulation des essais colonnes avec le logiciel couplé chimie-transport HYTEC. Lors de cette seconde série de simulations, les paramètres jouant sur le transport - porosité circulante, volume mort, dispersion – et éventuellement les surfaces spécifiques des minéraux à dissolution cinétique, ont été ajustés afin de reproduire l'évolution des concentrations en éléments chimiques des percolats des essais colonnes. Les sels ainsi que la schoepite ont été supprimés des modèles géochimiques des colonnes car ces minéraux ont été dissous durant la phase de rinçage préalable.

Les inconnues, à savoir une partie de la minéralogie qualitative et quantitative ainsi que les paramètres cinétiques, étant supérieures aux informations fiables dont on dispose, il est nécessaire de poser un certain nombre d'hypothèses pour construire le modèle géochimique initial. Plusieurs modèles sont alors susceptibles de simuler correctement les essais batch, en d'autres termes il n'y a pas unicité de solution au stade de la simulation des batchs. La simulation des essais colonnes va ainsi permettre de tester le modèle géochimique préalablement calibré sur les essais batch. Ainsi, on considère que le modèle géochimique est validé lorsqu'il permet de simuler à la fois les essais batch et les différents essais colonnes pour un composite donné.

4.7.3 Écarts de teneurs entre simulations et expérimentations

Lors des simulations numériques des essais colonnes, on observe régulièrement des disparités entre teneurs simulées et teneurs expérimentales. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de ces écarts :

- Une mauvaise estimation de la minéralogie quantitative lorsque les analyses minéralogiques et chimiques ne permettent pas de déterminer de manière fiable la quantité de certains minéraux. Cela est particulièrement le cas pour les produits d'altération/oxydation des minéraux produits lors de l'échantillonnage.
- Des lois cinétiques non valides ou incomplètes pour nos conditions expérimentales.
- La procédure d'échantillonnage des percolats des colonnes. En effet, il a fallu rassembler plusieurs fractions de percolats pour procéder au dosage des éléments chimiques, car il est nécessaire d'avoir un volume minimal de solution pour mener à bien les analyses. Les teneurs ainsi déterminées, sont en fait moyennées. La procédure d'échantillonnage mise ici en œuvre est donc parfois discriminante et particulièrement pour les phénomènes rapides qui risqueront ainsi d'être atténués, voir masqués par l'échantillonnage.

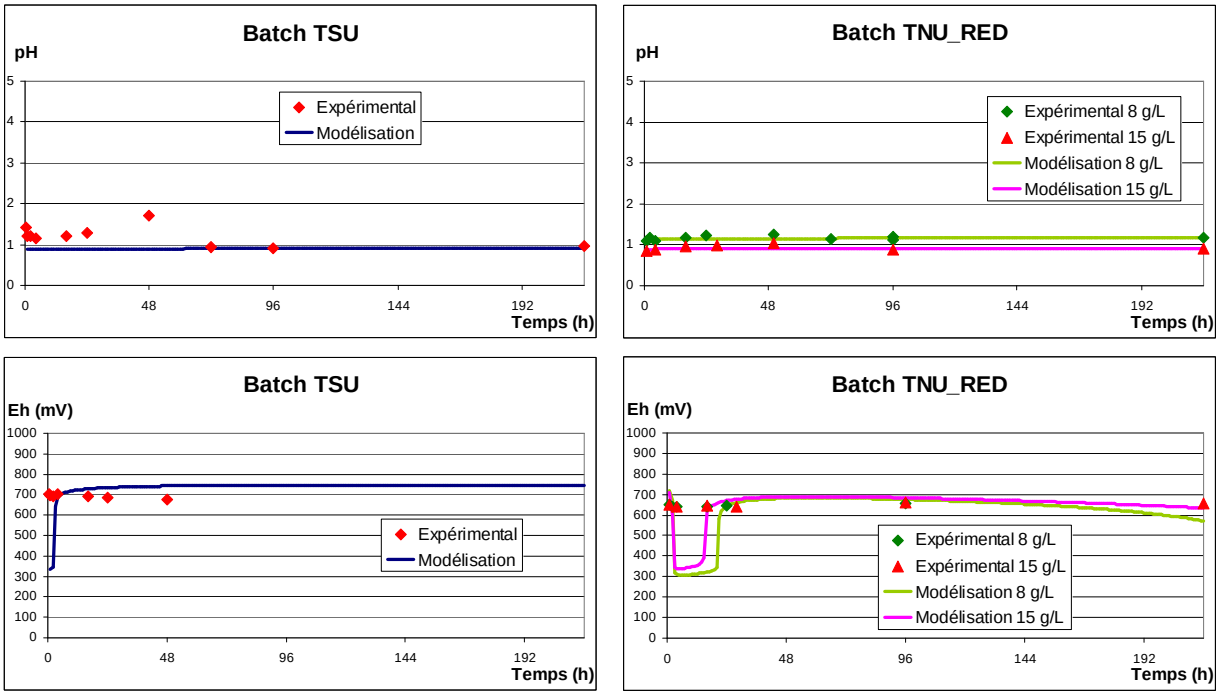


Figure 68 : Résultats des simulations des essais batch : pH et Eh.

4.7.4 Simulations des essais batch

Comme il l'a été évoqué lors de l'interprétation des essais batchs de la série TSU (cf. 3.3.2.1), l'essai de durée 48h montre des points incohérents avec ceux des autres batchs (pH et concentrations en magnésium, potassium, fer, aluminium et silice) en présentant systématiquement des valeurs plus fortes et le sodium présente quant à lui une valeur plus élevée pour le batch de durée 72h. Ces points "aberrants" ont été éliminés de l'interprétation des courbes de dissolution et en conséquence, nous n'avons pas cherché à les reproduire lors de la simulation des essais.

4.7.4.1 pH

4.7.4.1.1 Batchs TSU

Les valeurs de pH mesurées pour les premiers batchs (30 mn à 48 h) sont relativement élevées par rapport aux pH simulés (Figure 68). Il convient aussi de rappeler que les essais batch sur le composite de minerai TSU ont été réalisés sur de faibles quantités d'échantillon (50 g), ce qui peut entraîner une mauvaise homogénéité des lots, et la variabilité des résultats.

Plus précisément, l'évolution des pH expérimentaux montre une première valeur de pH forte (1,4) suivie par une légère décroissance. Les premières valeurs élevées de pH mesurées peuvent s'expliquer par la présence de minéraux, dont la dissolution est rapide et consommatrice d'ions H^+, il pourrait s'agir de carbonates. Inversement, la décroissance des valeurs de pH peut être due à la dissolution d'un minéral impliquant la libération en solution d'ions H^+, tel que la pyrite. Afin de tenter d'expliquer les premières valeurs hautes de pH, des tests de modélisation ont été réalisés en augmentant la quantité de carbonates de la paragenèse. Les résultats de ces tests indiquent qu'il faut multiplier la quantité initiale de carbonates par 40 afin d'obtenir une valeur de pH de 1,4, et dans ce cas les teneurs simulées en calcium et magnésium ne sont pas cohérentes avec les teneurs expérimentales. Il est néanmoins possible que la quantité de carbonates présents dans la paragenèse soit plus importante que celle prise en compte pour les simulations, mais la dissolution d'autres phases minérales non prises en compte dans le modèle géochimique doit alors participer à la consommation initiale des ions H^+.

A partir du batch de durée 72h, les pH simulés correspondent bien aux pH mesurés (Figure 68).

4.7.4.1.2 Batchs TNU_RED

Les valeurs de pH calculées par CHESS lors de la simulation des essais batch TNU_RED sont toutes cohérentes avec les valeurs de pH expérimentales (Figure 68).

4.7.4.2 Potentiel d'oxydo-réduction (Eh)

Les potentiels redox (Eh) des essais batch sont globalement bien simulés (Figure 68). On peut noter toutefois que les premières valeurs simulées pour les batchs TSU sont plus basses que celles mesurées expérimentalement. De même, on observe un palier de valeurs basses pour les simulations des essais batch TNU_RED entre la 4ème et la 16ème heure d'essais. Or, comme nous n'avons pas réalisé de batch de durée intermédiaire à 4 et 16h, nous n'avons pas de moyen d'effectuer une comparaison entre simulation et expérimentation.

On remarque que les valeurs basses de Eh simulées sont concomitantes à la dissolution de l'uraninite et de la schoepite. L'uraninite est composée d'uranium de valence (+IV), c'est-à-dire de nature réduite, qui vont avoir un effet tampon sur le potentiel redox. A contrario, la schoepite est composée d'uranium de valence (+VI), de nature oxydée, qui a également un effet tampon sur le potentiel redox. L'uraninite étant largement majoritaire par rapport à la schoepite, son pouvoir tampon sur le potentiel redox domine, ce qui explique les valeurs basses de potentiel redox simulées pendant la dissolution des phases uranifères. Afin de confirmer cette hypothèse, des tests de modélisations ont été réalisés en supprimant l'uraninite de la paragenèse, et les résultats de ces simulations montrent des valeurs de Eh simulées légèrement supérieures à celles mesurées. Si les premières valeurs expérimentales de potentiel redox des batchs TNU_RED sont plus élevées que celles simulées, cela est probablement dû à la présence de minéraux ou d'amorphes oxydés qui n'ont pas été pris en compte dans les simulations, ou dont la quantité a été sous-évaluée.

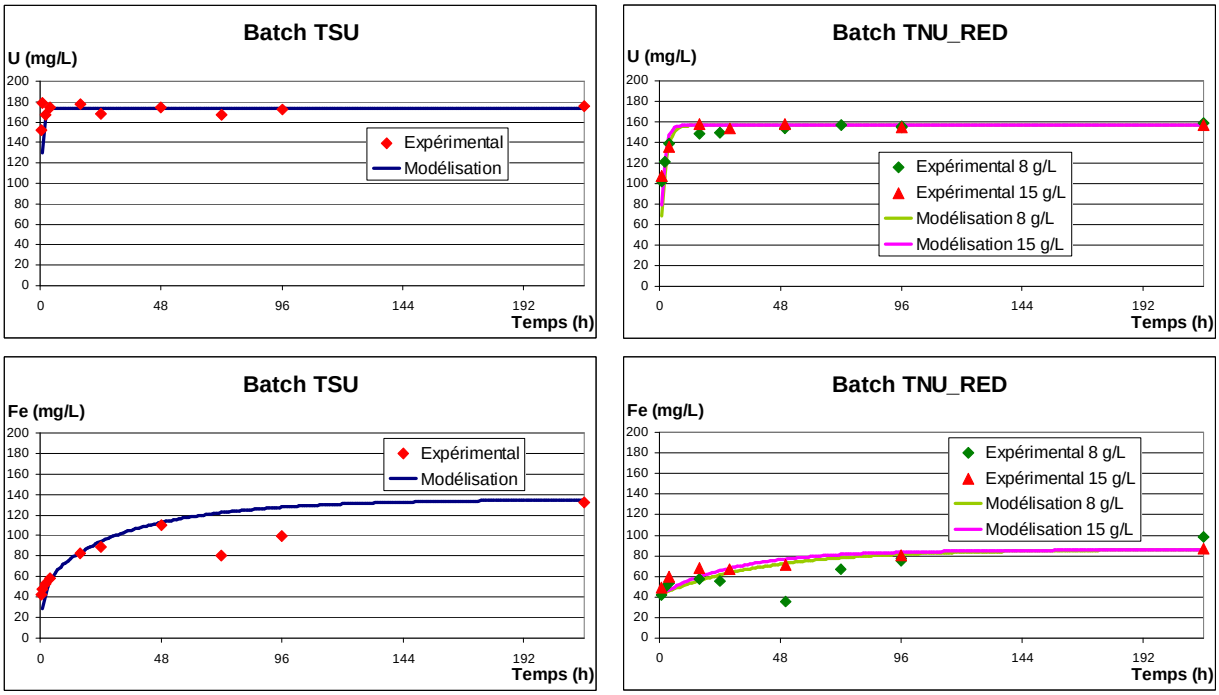


Figure 69 : Résultats des simulations des essais batch : Uranium et Fer.

4.7.4.3 Uranium

Dans un premier temps, la loi de dissolution de l'uraninite issue de l'étude de Torrero et al. (1998) a été utilisée pour simuler les essais batch avec le logiciel CHESS :

$d[M]/dt = k.As.[M].(H^+)^{0,37}.(O_2)^{0,31}.((Q/Ks)p - 1)$, avec $k = 3,5.10^{-12}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}

A la fin de ces simulations, l'uraninite n'est pas complètement dissoute quelle que soit la surface spécifique que l'on lui attribue. Il a alors fallu imposer une fugacité d'oxygène à l'équilibre avec l'atmosphère (0,2) durant toute la durée de la simulation des essais et attribuer à l'uraninite une surface spécifique de 900 m²/g pour reproduire la mise en solution de l'uranium.

Or, les essais batch ont été réalisés sous atmosphère neutre, et bien que la solution d'attaque soit à l'équilibre avec l'atmosphère initialement, une partie de l'oxygène dissous est forcément consommé au cours des essais. De plus, une telle surface spécifique n'est pas réaliste, même si l'uranium est associé aux particules les plus fines (Bélières, 2003).

Si on recalcule la constante cinétique en intégrant la dépendance à l'oxygène et en supposant un équilibre avec l'oxygène atmosphérique, on obtient une constante corrigée : $k = 3,1.10^{-14}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}, soit une constante de vitesse de deux ordres de grandeurs inférieure à celle d'origine. Lorsque l'on simule les essais batch avec cette constante, il faut alors attribuer à l'uraninite une surface spécifique de 7000 m²/g, ce qui est encore moins réaliste que la précédente.

Par contre, si on conserve la constante de vitesse d'origine ($k = 3,5.10^{-12}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}), et que l'on ignore la dépendance de la loi de dissolution à l'oxygène, on simule de façon satisfaisante la mise en solution de l'uranium au cours des essais batch en attribuant à l'uraninite et à la schoepite une surface spécifique de 80 m²/g pour TSU et 40 m²/g pour TNU_RED. Naturellement, on ne peut comparer cette constante avec celle de la loi de Torrero et al. puisque la dépendance à l'oxygène dissous a été supprimée.

Mais étant donné que d'une part le matériel testé dans la présente étude a été oxydé, que d'autre part dans l'étude de Torrero et al. l'uraninite utilisée est synthétique, et qu'enfin la gamme de pH testée (3<pH<6,7) lors de leurs expériences ne couvre pas l'étendue des valeurs mesurées lors des essais expérimentaux de la présente étude, le fait de modifier la constante peut se justifier.

La loi de dissolution de l'uraninite finalement utilisée pour cette étude est donc :

$$d[M]/dt = k.As.[M].(H+)^{0,37}.((Q/Ks)^p - 1), \text{ avec } k = 3,5.10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Les résultats des simulations présentés ci-dessous (Figure 69), ont été obtenus en prenant en compte cette loi de dissolution modifiée.

Les surfaces spécifiques calibrées pour parvenir à simuler les essais batch ne sont pas les mêmes pour TSU (80 m²/g) et TNU_RED (40 m²/g). Deux explications sont possibles : (1) le fait que les échantillons constitutifs du composite de minerai TSU ont été soumis à une altération bien plus forte que les échantillons de TNU_RED; et (2) la nature des minéralisations uranifères qui peut être différente.

4.7.4.4 Fer

Trois sources solides de fer sont prises en compte dans les modèles géochimiques : pyrite, hématite_1 (primaire) et hématite_2 (secondaire). Les quantités d'hématite_1 et d'hématite_2 sont ajustées pour reproduire les teneurs en fer en solution des batchs pour chacun des modèles géochimiques (cf. 4.6.1). Seules les cinétiques de dissolution de la pyrite et de l'hématite_1 sont considérées pour la modélisation des essais, ainsi les surfaces spécifiques de ces minéraux sont ajustées afin de reproduire l'évolution des teneurs en fer en solution au cours des essais.

Les teneurs en fer des solutions des essais batch sont globalement correctement simulées mis à part pour quelques valeurs basses expérimentales (Figure 69). Ce point a été discuté préalablement lors des interprétations des essais expérimentaux (cf. 3.3.2.1).

Les quantités d'hématite_1 et d'hématite_2 ont été ajustées à :

- TSU : 0,115 % et 0,067 % respectivement ;
- TNU_RED : 0,025 % pour les deux hématites.

Les surfaces spécifiques de la pyrite et de l'hématite_1 pour la simulation des essais batch ont été ajustées à 2 m²/g et 30 m²/g respectivement pour TSU, et 2 m²/g et 20 m²/g pour TNU_RED.

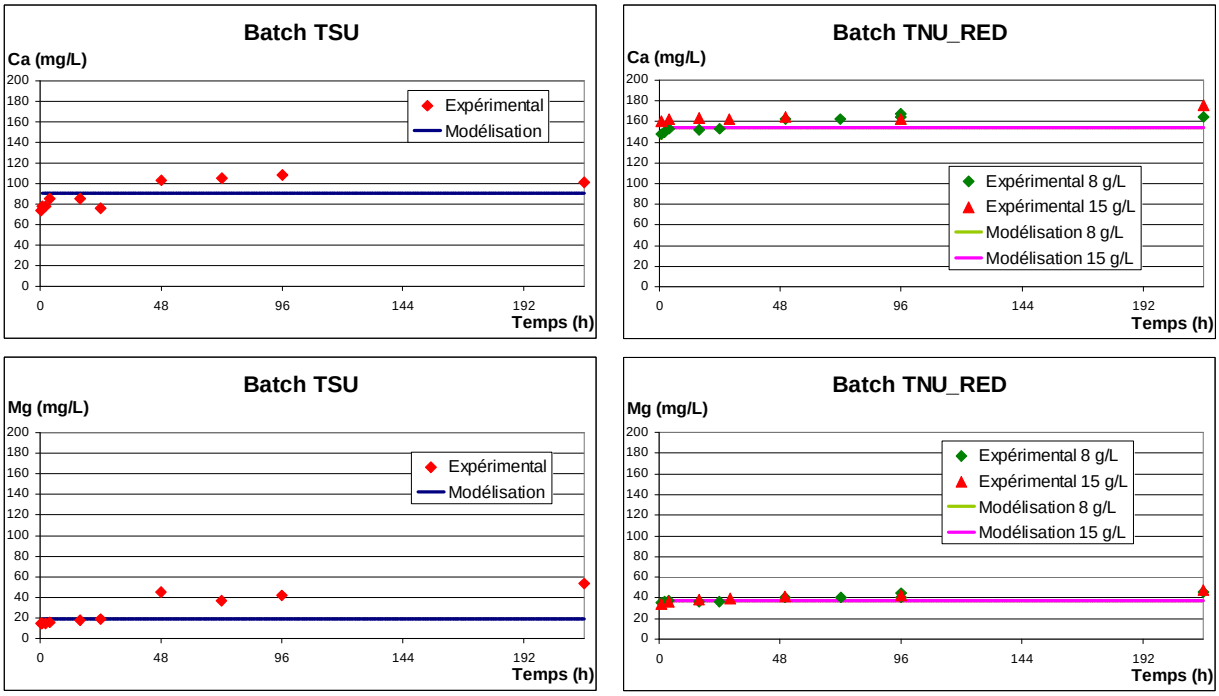


Figure 70 : Résultats des simulations des essais batch : Calcium et Magnésium

4.7.4.5 Calcium et Magnésium

Pour rappel, les teneurs en calcium et magnésium dans les solutions des essais batch ont été simulées par ajustement des quantités de carbonates (calcite et de dolomite). Étant donné les fortes vitesses de dissolution des carbonates en conditions acides d'une part, et que d'autre part les conditions expérimentales sont caractérisées par un excès d'acide, on pose l'hypothèse que la dissolution des carbonates est quasiment instantanée. C'est pourquoi, les quantités initiales de carbonates ont été ajustées pour reproduire les teneurs en calcium et magnésium des batchs les plus courts sans prendre en compte les cinétiques de dissolution dans un premier temps. Puis dans un second temps, les cinétiques de dissolution des carbonates ont été intégrées aux modèles géochimiques, et les surfaces spécifiques ont été calibrées aux valeurs minimales permettant de reproduire une dissolution quasi-instantanée.

Globalement, les résultats des simulations des essais batch donnent des résultats satisfaisants (Figure 70).

Au regard des résultats expérimentaux de la série TSU (teneurs Mg, Al, Si et pH), il apparaît qu'une ou plusieurs phases solides à cinétiques plus lentes (de type argiles) sont également à l'origine de la mise en solution du magnésium. Des essais de simulation ont été réalisés en intégrant au modèle géochimique TSU une argile (smectite alumino-magnésienne), mais lorsque le calage était satisfaisant pour les teneurs en magnésium, les teneurs en aluminium résultantes étaient par contre bien trop élevées, et la précipitation de kaolinite ne suffisait pas à elle seule à réduire les écarts. C'est pourquoi le modèle géochimique finalement retenu ne prend pas en compte de smectite magnésienne.

Le calage des quantités et des surfaces spécifiques des carbonates sur les essais batch a abouti aux valeurs suivantes :

- Calcite : 0,15 % et Ss = 2 cm²/g pour TSU ; 0,096 % et Ss = 4 cm²/g pour TNU_RED ;
- Dolomite : 0,14 % et Ss = 40 cm²/g pour TSU ; 0,114% et Ss = 80 cm²/g pour TNU_RED.

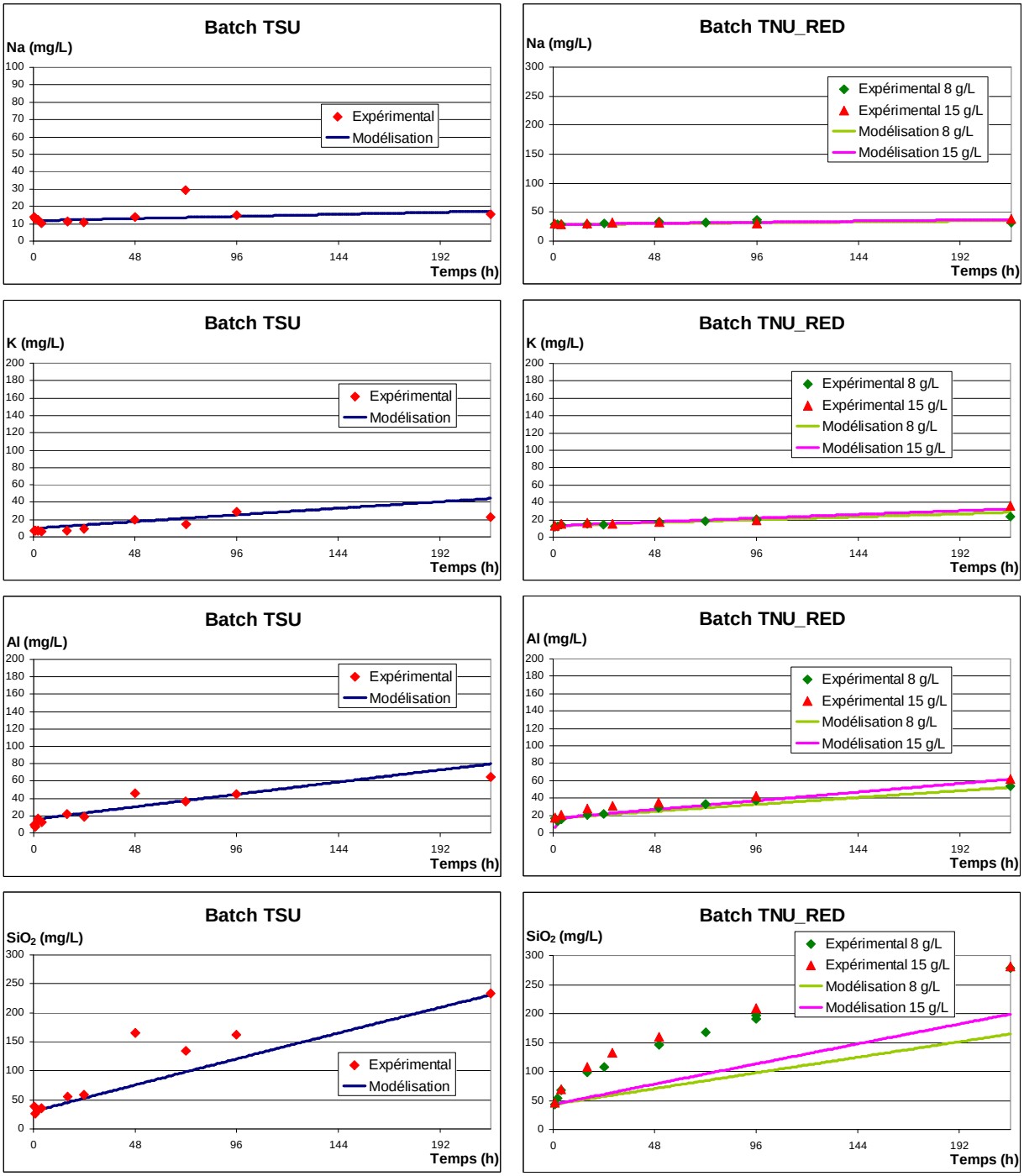


Figure 71 : Résultats des simulations des essais batch – Aluminosilicates et sels

4.7.4.6 Sodium

Les minéraux sources de sodium pris en compte dans les modèles géochimiques sont la halite, l'albite pour les deux modèles (TSU et TNU-RED), ainsi que la mirabilite uniquement pour TNU_RED (Tableau 16). La dissolution des sels (halite et mirabilite) est considérée comme instantanée, alors que la dissolution de l'albite (feldspath sodique) est contrôlée cinétiquement. Les quantités initiales en sels sodiques sont ajustées lors de la simulation des essais batch afin de reproduire les teneurs en sodium en solution des batchs réalisés à l'eau déminéralisée. Les quantités initiales d'albite ont été préalablement déterminées à partir des analyses chimiques des composites TSU et TNU_RED. Les surfaces spécifiques de l'albite ont été ajustées afin de reproduire l'évolution des teneurs en sodium des solutions des essais batchs.

Les teneurs en sodium des essais batch sont globalement correctement simulées et sont présentées sur la Figure 71.

Les quantités initiales de sels ont été ajustées pour la halite à 0,03 % pour TSU, et 0,005 % pour TNU_RED ; et pour la mirabilite à 0,06 % (TNU_RED). La surface spécifique de l'albite a été ajustée à 0.21m²/g (2100 cm²/g) pour le composite TSU, et à 2.9 m²/g pour le composite TNU_RED. L'origine des écarts de surfaces spécifiques entre TSU et TNU_RED n'a pas été déterminé, mais il est certainement du en partie aux natures pétrographiques différentes de ces deux échantillons.

4.7.4.7 Aluminium et potassium

Les minéraux sources d'aluminium et de potassium pris en compte dans les modèles géochimiques sont l'alunite, la sylvite (KCl), le microcline et la muscovite (Tableau 16). La dissolution de la sylvite est considérée comme instantanée, alors que la dissolution de l'alunite, du microcline et de la muscovite est contrôlée cinétiquement.

Les teneurs en potassium et aluminium des essais batch sont correctement simulées (Figure 71).

La quantité de sylvite a été ajustée à 0,005 % pour TSU et 0,004 % pour TNU_RED afin de reproduire les teneurs des essais batch à l'eau déminéralisée. Les surfaces spécifiques de l'alunite, du microcline et de la muscovite ont été ajustées afin de reproduire les teneurs en solution au cours des essais. Ces surfaces spécifiques ont été calées aux valeurs suivantes :

- Alunite : 30 m²/g pour TSU, et 15 m²/g pour TNU_RED ;
- Microcline : 1 m²/g pour TSU, et 0,4 m²/g pour TNU_RED ;
- Muscovite : 45 m²/g pour TSU, et 180 m²/g pour TNU_RED.

Les différences de valeurs de surfaces spécifiques pour un même minéral entre les simulations TSU et TNU_RED peuvent être liées à l'hypothèse qui a été posée quant aux quantités de microcline et de muscovite. Pour rappel, les quantités de microcline et de muscovite ont été déterminées à partir de l'analyse chimique des échantillons composites (%K_2O) et des résultats de la DRX. La détermination des quantités de ces minéraux repose sur l'hypothèse que 75 % du potassium contenu dans les composites est porté par le microcline, et les 25 % restants sont portés par la muscovite. Au regard des valeurs de surfaces spécifiques calibrées, il apparaît que la quantité de muscovite par rapport à celle de microcline est probablement plus importante dans le composite TNU_RED que dans le composite TSU.

4.7.4.8 Silice

La simulation des essais batch ne reproduit pas bien l'évolution des teneurs en silices expérimentales (Figure 71). Les essais batch montrent une mise en solution initiale de silice. Cette mise en solution a été attribuée à la dissolution des "squelettes" siliceux des silicates attaqués durant le stockage des échantillons par l'acidité dégagée lors de l'oxydation de la pyrite. Afin de simplifier les modèles, les teneurs initiales en silices ont été introduites dans les modèles des batchs directement sous forme de silice dissoute ($SiO_{2(aq)}$). Ensuite, l'évolution des teneurs expérimentales forme des courbes paraboliques de pentes décroissantes, alors que les évolutions des teneurs simulées sont linéaires. Les courbes paraboliques de pentes décroissantes suggèrent qu'il s'agit de la dissolution d'un assemblage de différents minéraux silicatés et/ou de granulométries différentes, dont les vitesses de dissolution décroissantes apparaissent au fur et à mesure que les fractions sont entièrement dissoutes. La conception d'un modèle géochimique prenant en compte un tel assemblage est malaisée, en grande partie du fait du manque d'informations sur les phases, et d'autant plus que les silicates détectés par la DRX sur les échantillons composites initiaux, sont encore présents dans les échantillons ayant servi aux essais colonnes à la fin des expérimentations. C'est pourquoi, il a été choisi d'intégrer dans les modèles géochimiques une seule fraction granulométrique pour chacun des silicates pris en compte. Cela permet d'expliquer les disparités entre simulations et expérimentations.

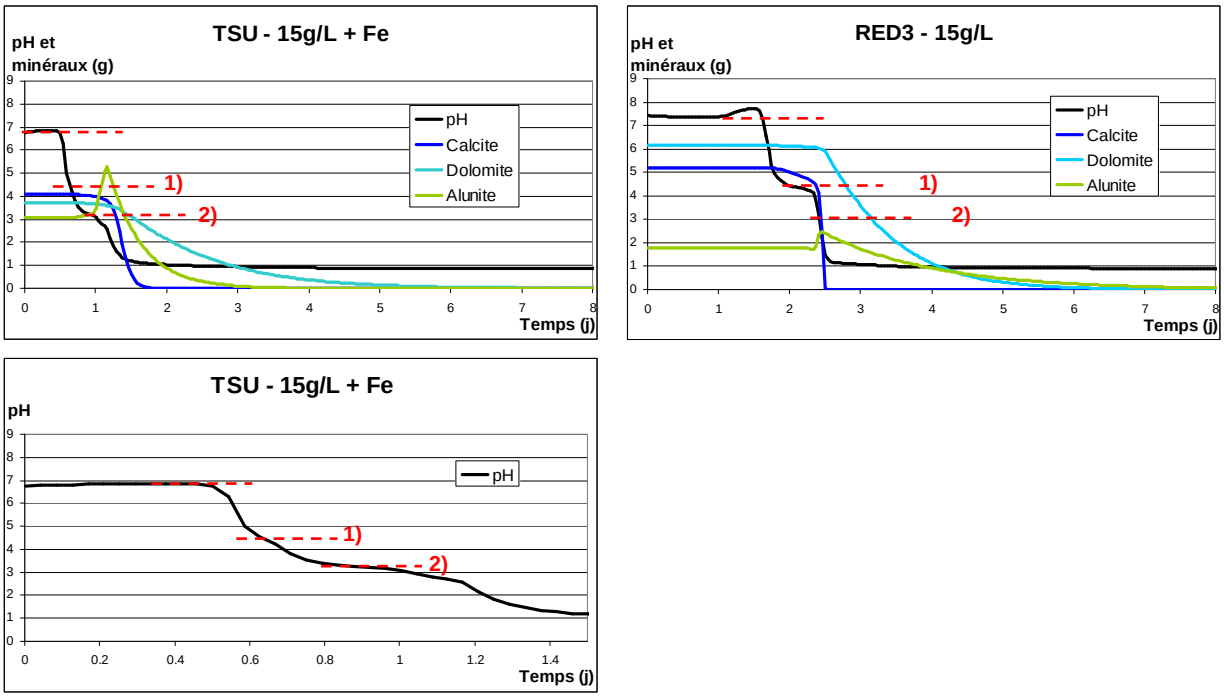


Figure 72 : Évolutions des pH simulés et des minéraux associés.

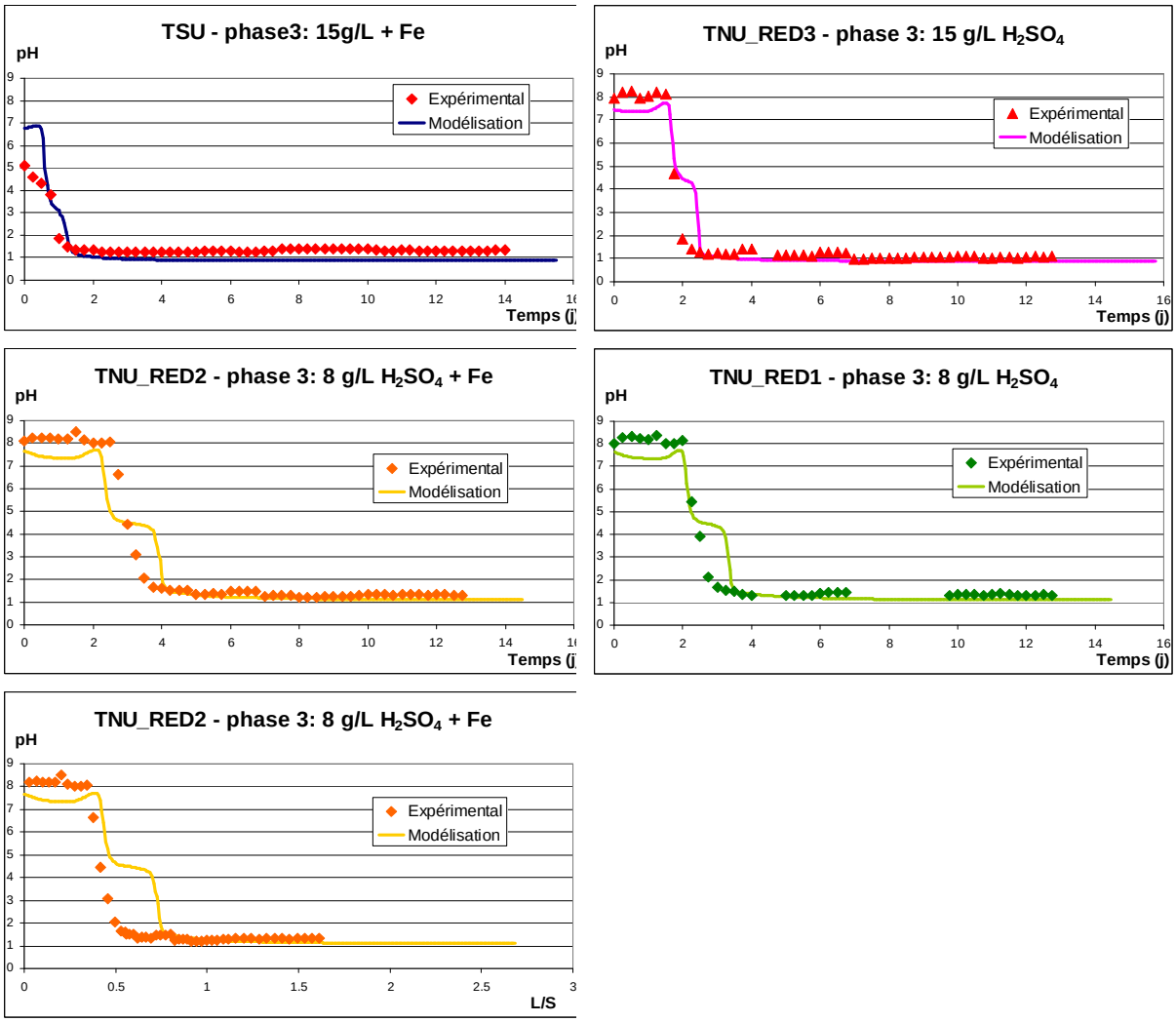


Figure 73 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – pH

4.7.5 Simulation des essais colonnes – phase de lixiviation acide

4.7.5.1 Ajustement des surfaces spécifiques entre batchs et colonnes

Les constantes cinétiques de dissolution des minéraux ont été choisies dans les données de la bibliographie, et, exception faite de celles des phases uranifères, elles n'ont jamais été ajustées lors des différentes modélisations.

En revanche, l'ajustement des modélisations aux résultats expérimentaux s'est fait en faisant varier les surfaces spécifiques. Les surfaces spécifiques ont été ajustées lors des simulations numériques des essais batch. Mais il a fallu procéder à de nouveaux ajustements pour la simulation de la phase de lixiviation acide des essais sur colonnes. Les surfaces spécifiques appliquées aux minéraux des deux échantillons composites TSU et TNU_RED ne sont pas identiques, puisque ces deux composites sont de compositions et de natures différentes. Par contre, il a toujours été appliqué des surfaces spécifiques identiques pour les simulations des trois colonnes TNU_RED. Le fait que les surfaces spécifiques n'ont pas eu besoin d'être remaniées entre les trois essais TNU_RED, montre que les paramètres cinétiques sont bien contraints.

Dans tous les cas, les surfaces spécifiques calibrées pour les essais colonnes sont inférieures à celles des essais batch. Cette "perte" de surface réactive peut s'expliquer par le fait que :

- lors des essais batch, toute la surface des minéraux est en contact avec la solution d'attaque, alors que pour les essais colonnes, seule une partie de ces surfaces sont en contact avec les solutions percolantes du fait de l'imbrication des grains entre eux ;
- lors des essais batch, les échantillons sont agités, de ce fait les grains s'entrechoquent entre eux, ce qui provoque une augmentation des surfaces réactives par "amorphisation" des grains ;
- lors des essais sur colonnes, les précipitations de phases secondaires (gypse, oxydes de fer et alunite) peuvent plus facilement "passiver" les surfaces des minéraux.

4.7.5.2 Évolution du pH

Toutes les courbes de pH suivent les mêmes tendances, mais les différents paliers sont plus ou moins étalés dans le temps en fonction de la composition de la solution injectée et de la composition minéralogique de l'échantillon simulé (Figure 72). Il apparaît que l'évolution des pH est contrôlée par des tampons minéraux successifs, au fur et à mesure de la lixiviation des colonnes (Figure 72) :

1) dissolution des carbonates ;
2) précipitation d'alunite.

Les courbes simulées de TSU et TNU_RED montrent chacune un palier de pH bien marqué. En fait, les deux paliers ne sont pas équivalents : TSU montre un palier à pH~3 et TNU_RED à pH~4,5 (Figure 72). La mise en concordance de l'évolution minéralogique montre que pour TSU le palier de pH~3 correspond à la précipitation de l'alunite, alors que pour TNU_RED le palier de pH~4,5 correspond à la dissolution de la calcite. Les deux réactions existent dans les deux échantillons, mais pour TSU la quantité de calcite est trop faible pour induire un palier bien visible dans la courbe de pH. En revanche, la lixiviation de l'échantillon TSU conduit à une précipitation conséquente d'alunite et de ce fait le pH d'équilibre de ce minéral est bien marqué. Par contre, pour TNU_RED la situation est inversée : la teneur en calcite est relativement importante et sa dissolution se marque bien dans la courbe de pH, alors que la précipitation d'alunite est limitée dans cet échantillon et n'affecte pas la courbe de pH.

Le calage des courbes simulées sur les courbes expérimentales montre une concordance globale entre valeurs de pH simulées et mesurées (Figure 73). En particulier, le plateau de pH au départ de la lixiviation est bien simulé même si la chute de pH simulée pour la colonne RED2 est plus rapide que la chute de pH expérimentale. Cette différence est certainement liée à des précipitations survenues au sein des colonnes qui n'ont pas été simulées et qui ont pour effet de diminuer la porosité efficace, car si on trace l'évolution du pH en fonction du volume percolé (L/S), le début de la chute de pH simulée pour RED2 est cette fois-ci mieux calé sur les résultats expérimentaux (Figure 73).

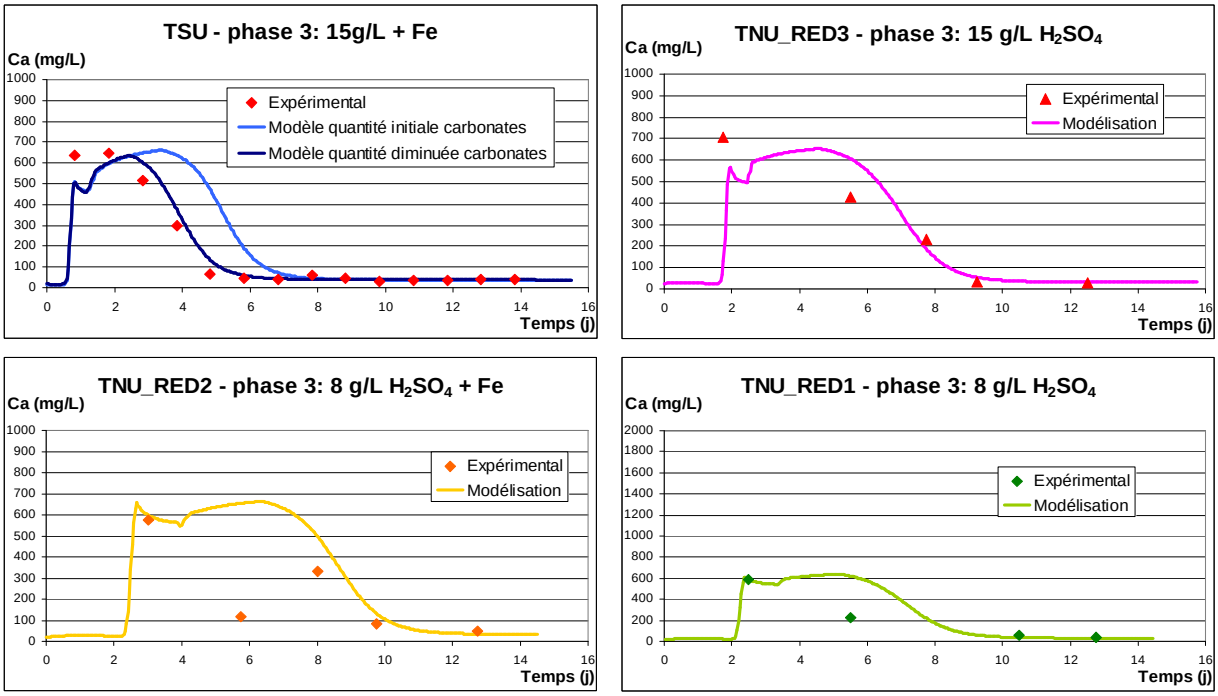


Figure 74 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Calcium

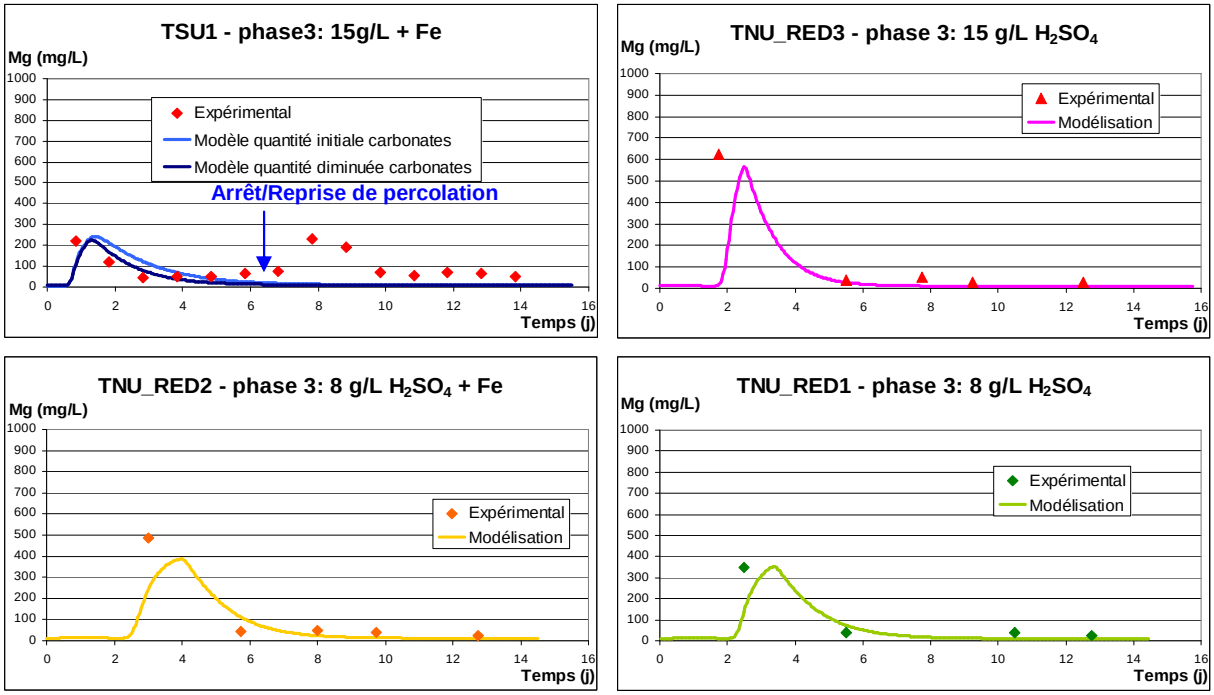


Figure 75 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Magnésium

4.7.5.2.1 Carbonates

Les carbonates (calcite et dolomite) commencent à être dissous dès que le pH commence à chuter. La dissolution des carbonates a un effet tampon sur le pH qui est d'autant plus marqué que la quantité en carbonates de l'échantillon simulé est importante d'une part, et que d'autre part la concentration en acide est faible (Figure 76).

On remarque que c'est principalement la dissolution de la calcite qui contrôle le pH (Figure 76). Cela est lié à sa vitesse de dissolution qui est de deux ordres de grandeur plus forte que celle de la dolomite.

La dissolution des carbonates est responsable de la mise en solution du calcium et du magnésium qui permettent de suivre la dissolution des carbonates lors des essais colonne. Les teneurs en calcium et magnésium simulées sont globalement cohérentes avec les teneurs expérimentales (Figure 74 et Figure 75). On notera toutefois pour le magnésium un décalage temporel systématique entre teneurs simulées et teneurs expérimentales. Une explication possible est que la loi cinétique de dissolution de la dolomite soit légèrement sous-estimée.

La simulation de la colonne TSU montre des mises en solution plus étalées du calcium et magnésium que les résultats expérimentaux. Cela s'explique par la mise en solution partielle des carbonates survenue lors du dégagement d'acide observé pendant la phase de rinçage de la colonne (phase 1). Afin de prendre en compte la dissolution des carbonates lors de la phase 1, la quantité de carbonates a été diminuée de 30 %, les teneurs en calcium et magnésium simulées avec les quantités en carbonates initiales et modifiées sont présentées Figure 74 et Figure 75.

Le calage des surfaces spécifiques a nécessité une diminution par rapport aux valeurs ajustées lors de la simulation des essais batch et a aboutit aux valeurs suivantes :

- Calcite : 1,4 cm²/g pour TSU et 50 cm²/g pour TNU_RED.
- Dolomite : 1,4 cm²/g pour TSU et 2 cm²/g pour TNU_RED.

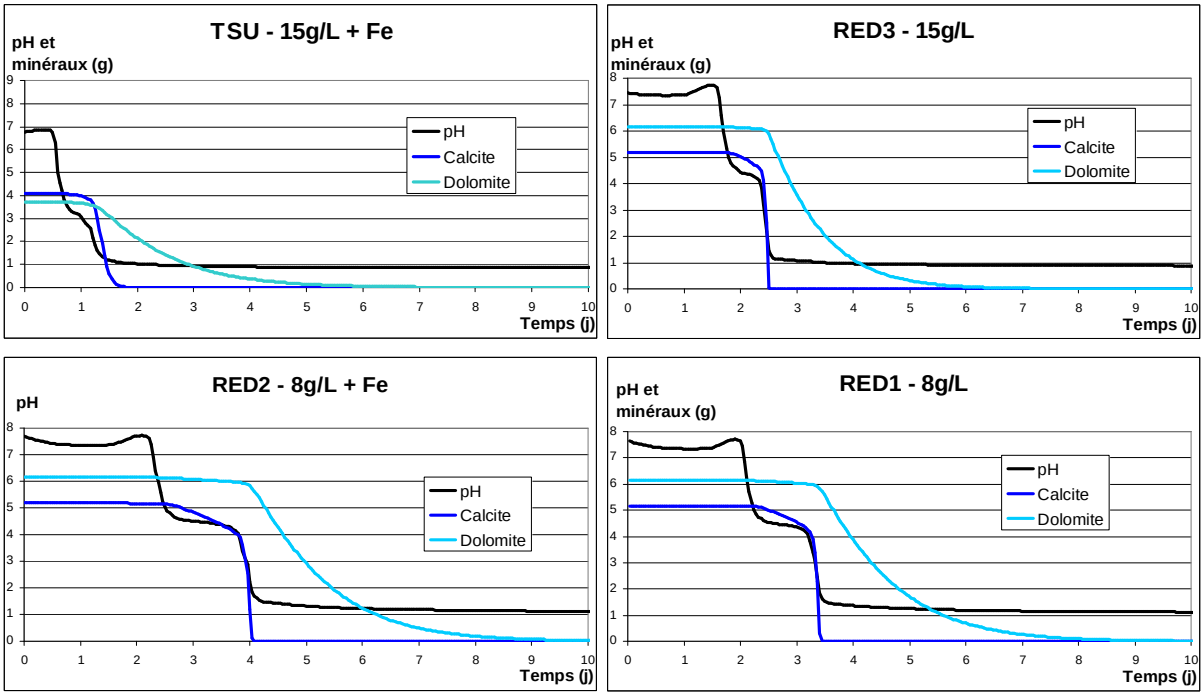


Figure 76 : Évolution des pH simulés et des carbonates lors des simulations.

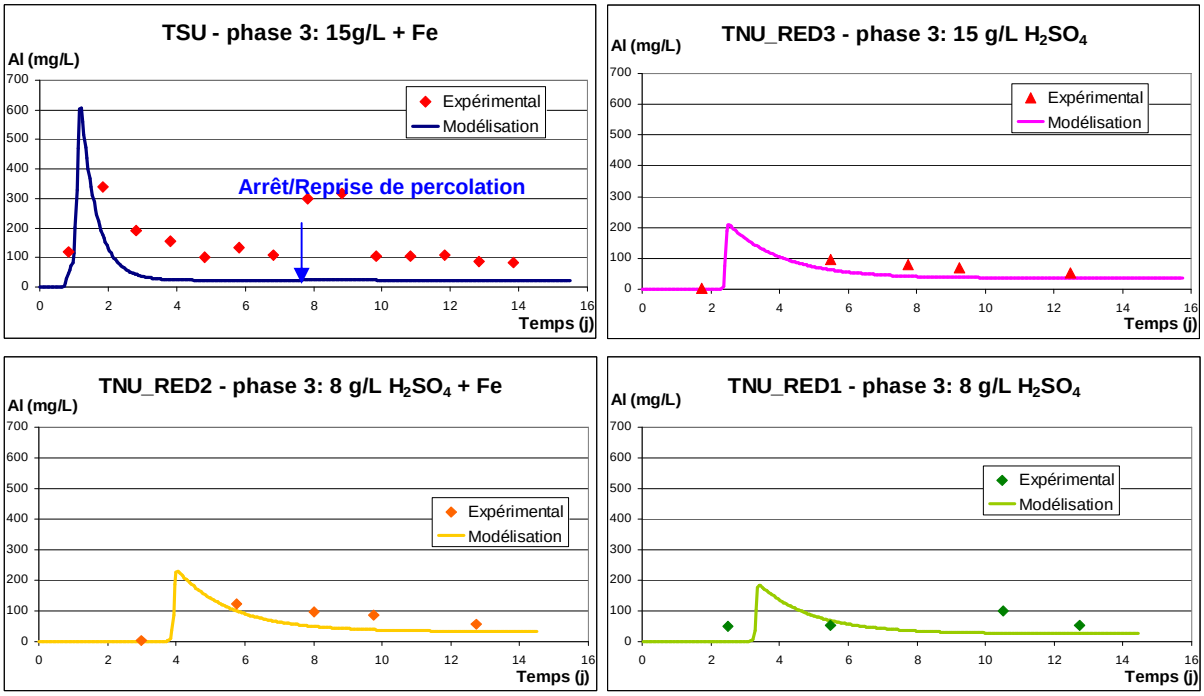


Figure 77 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Aluminium.

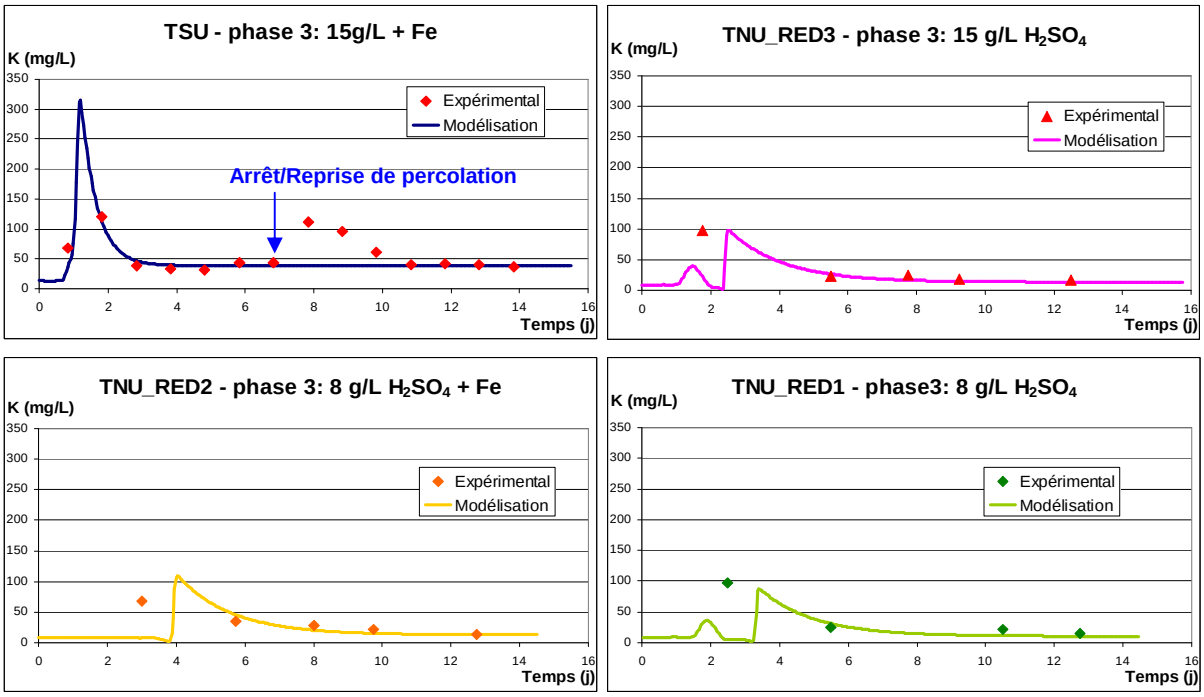


Figure 78 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Potassium.

4.7.5.2.2 Alunite

Au cours des simulations, l'alunite précipite lors de la chute de pH qui suit le palier de dissolution des carbonates (Figure 72). La précipitation de l'alunite a également un effet tampon sur le pH qui est d'autant plus marqué que l'échantillon simulé est riche en alunite initialement (Figure 79). C'est pourquoi cet effet tampon sur le pH est bien visible pour l'échantillon TSU qui contient plus d'alunite que l'échantillon TNU_RED.

Ensuite, les pH continuent à chuter ce qui provoque la dissolution de l'alunite. La dissolution de l'alunite est responsable des pics de teneurs en aluminium et potassium dans les solutions de sortie de colonne. Ainsi l'ajustement de la surface spécifique de l'alunite est validé par le calage des pics de teneurs de l'aluminium et du potassium simulés sur les pics expérimentaux.

Les simulations des percolations acides reproduisent les pics de concentration en aluminium et potassium obtenus lors des expériences en début d'attaque acide, mais on observe néanmoins quelques divergences entre les simulations et les expérimentations (Figure 77 et Figure 78). Ces divergences entre teneurs simulées et teneurs expérimentales sont en partie liés au protocole d'échantillonnage des percolats (cf. 4.7.3).

Pour les colonnes TNU_RED, on observe toutefois un "retard" d'environ 24 h entre simulations et expérimentations pour les mises en solution de l'aluminium et du potassium. Ces décalages pourraient être liés à la valeur de la constante de solubilité de l'alunite de la base de données, qui n'est probablement pas adaptée pour une alunite amorphe. Il est également possible que ces mises en solutions soient liées à un autre sulfate d'aluminium absent de la base de données.

Afin de simuler les pics de teneurs en aluminium et potassium, la surface spécifique de l'alunite a due être diminuée par rapport à celle ajustée préalablement sur les résultats des essais batch. Ces surfaces spécifiques ont été calées aux valeurs suivantes : 20 m²/g pour TSU et 6 m²/g pour TNU_RED.

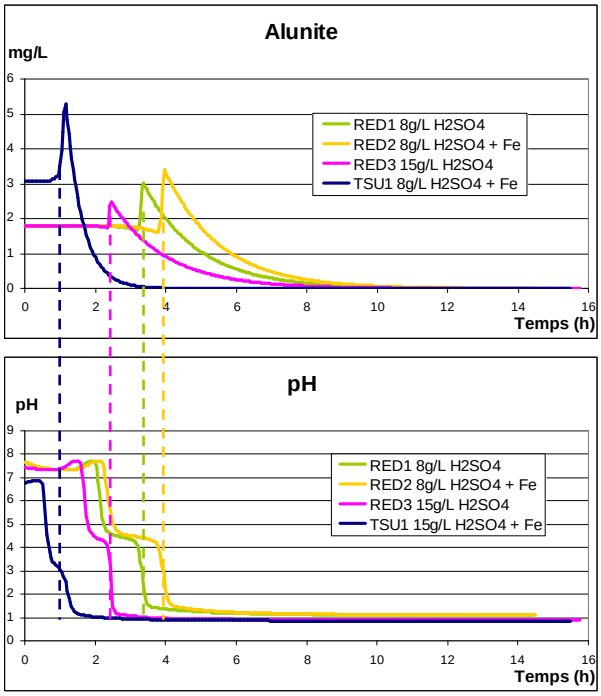


Figure 79 : Comparaison des évolutions des pH et des quantités d'alunite.

4.7.5.3 Oxydes de fer

Les phénomènes de précipitation et de dissolution des oxydes de fer sont contrôlés par le pH (Figure 80). Pour rappel, la dissolution de l'hématite_1 est cinétiquement contrôlée, alors que celle de l'hématite_2 est à l'équilibre thermodynamique.

Lors des simulations des colonnes TNU_RED, on constate que de l'hématite_2 précipite lors du premier palier de pH lié à la dissolution des carbonates (Figure 80). Il n'y a pas de précipitation d'hématite_2 lors de la simulation de la lixiviation de TSU car la chute de pH est trop rapide.

Après ce premier palier de pH, l'hématite_2 est dissoute. La dissolution de l'hématite_1 est plus étalée, car elle est contrôlée cinétiquement (Figure 80). Si on compare l'évolution des teneurs en fer et des hématites simulées (Figure 81), on remarque que les fortes teneurs en fer sont liées à la dissolution de l'hématite_2 qui est très rapide. Une fois l'hématite_2 dissoute, les teneurs en fer sont plus faibles et plus étalées car liées à la dissolution cinétique de l'hématite_1.

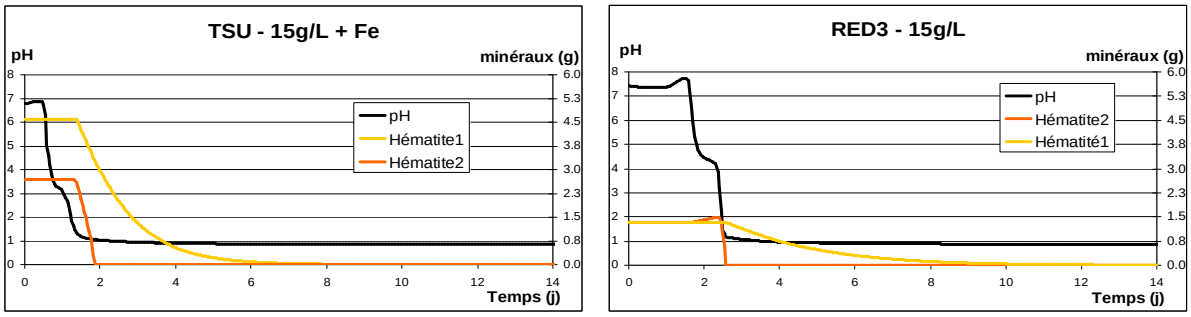


Figure 80 : Évolution des pH et des oxydes de fer durant les simulations.

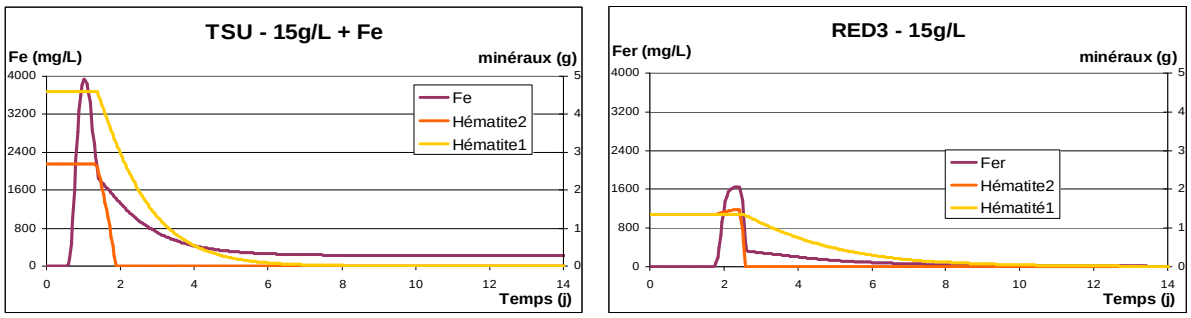


Figure 81 : Évolution du fer en solution et des oxydes de fer lors des simulations. *Sur cette figure, le fer en solution apparaît avant la dissolution des hématites, car il s'agit des résultats des simulations en sortie de colonne, et le fer provient de la dissolution des hématites en amont de la colonne qui est plus acide.*

La précipitation d'hématite_2 est contrôlée par le pH, mais ce phénomène a également une action rétroactive sur celui-ci. La précipitation d'hématite_2 a tendance à accentuer le palier de pH, et ceci est mis en évidence par la comparaison des simulations des colonnes RED1 et RED2 (Figure 82). En effet, ces deux colonnes sont lixiviées par une solution à 8 g/L d'H_2SO_4 mais la solution d'attaque de la colonne RED2 est dopée en fer, ce qui provoque une précipitation plus intense d'hématite_2 et un palier de pH plus prononcé.

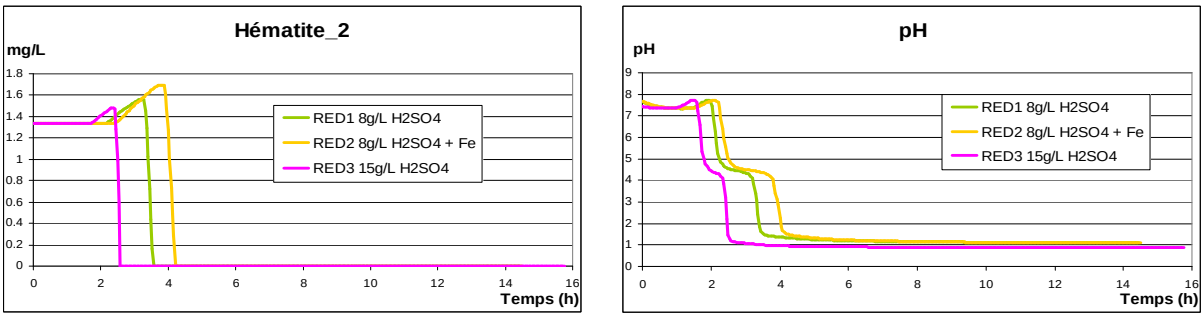


Figure 82 : Comparaison des évolutions des pH et des quantités d'hématite_2 en bout de colonne.

La dissolution des hématites, et particulièrement de l'hématite_2, a un effet sur le potentiel d'oxydo-réduction (Figure 83). On peut ainsi remarquer que lors des simulations, les valeurs de Eh diminuent brusquement lorsque toute l'hématite_2 est dissoute. Nous reviendrons sur ce point plus tard.

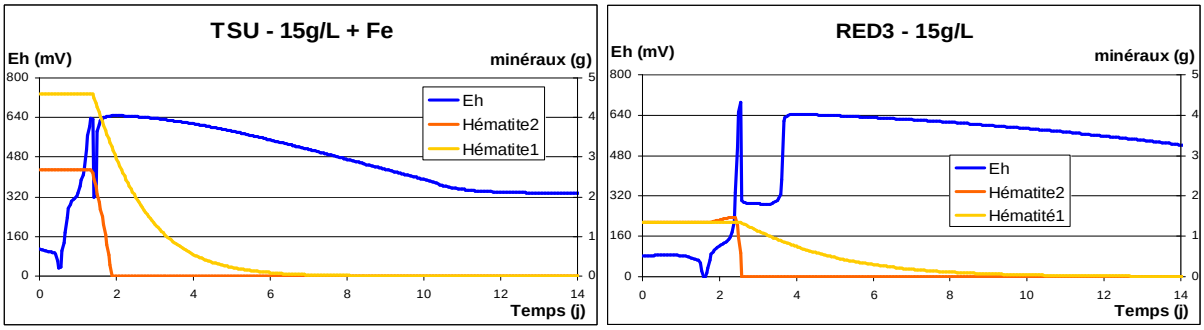


Figure 83 : Évolution du Eh et des oxydes de fer durant les simulations.

Les pics de concentrations en fer simulés en début d'acidification sont plus importants que les pics observés lors des essais (Figure 84). La mise en solution du fer étant très rapide, la procédure d'échantillonnage est probablement à l'origine de ces écarts, en lissant les concentrations. Les premières sorties en fer de la colonne RED2 présentent un léger décalage temporel entre l'expérimental et la simulation. Si on trace les teneurs en fonction du volume percolé (L/S), on observe également un décalage mais bien plus faible et inverse. Ce décalage de mise en solution du fer entre simulations et expérimentations est lié au décalage entre valeurs de pH simulées et expérimentales.

Le calage des simulations a nécessité une diminution des surfaces spécifiques de l''hématite_1 à 19 m²/g pour TSU et 10 m²/g pour TNU_RED.

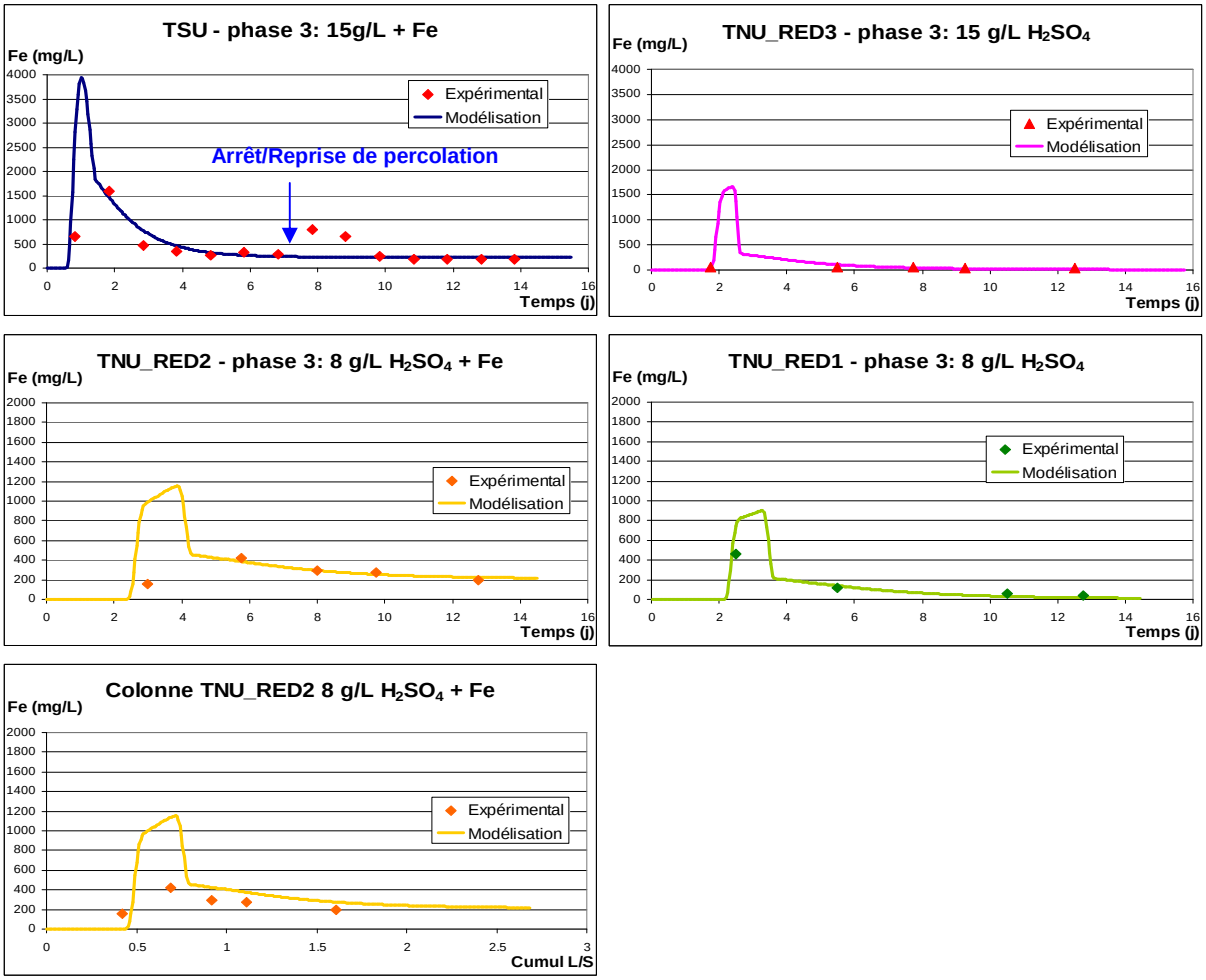


Figure 84 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Fer.

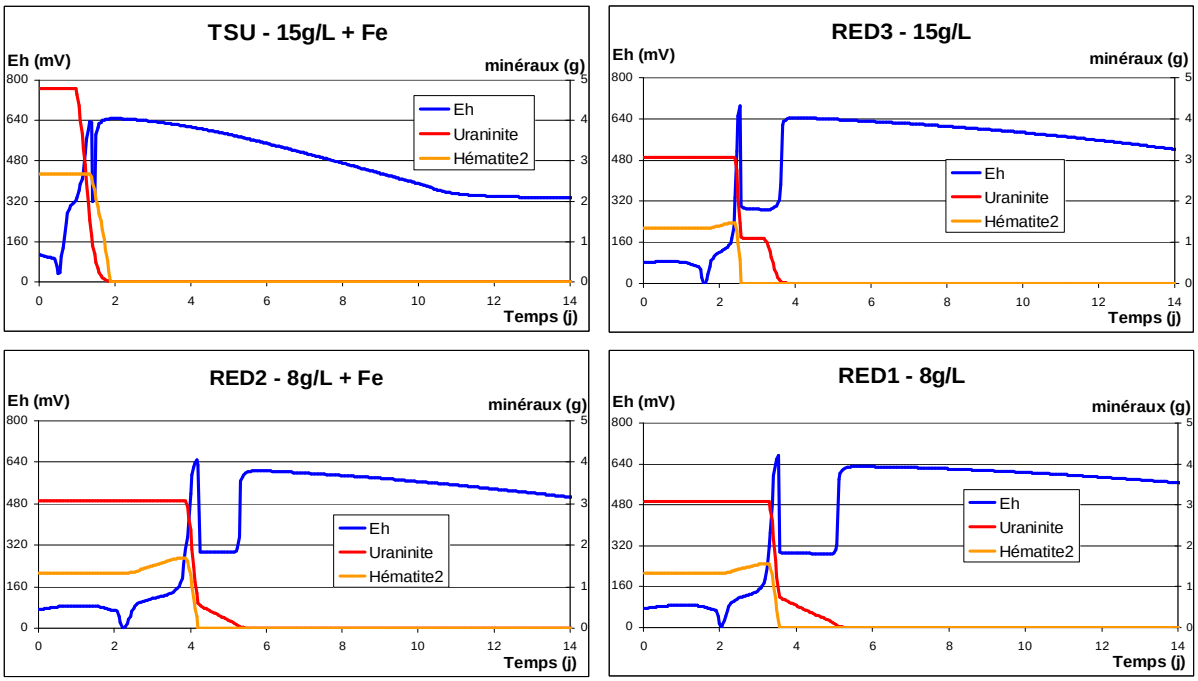


Figure 85 : Évolution des Eh, de l'uraninite, et de l'hématite_2 durant les simulations.

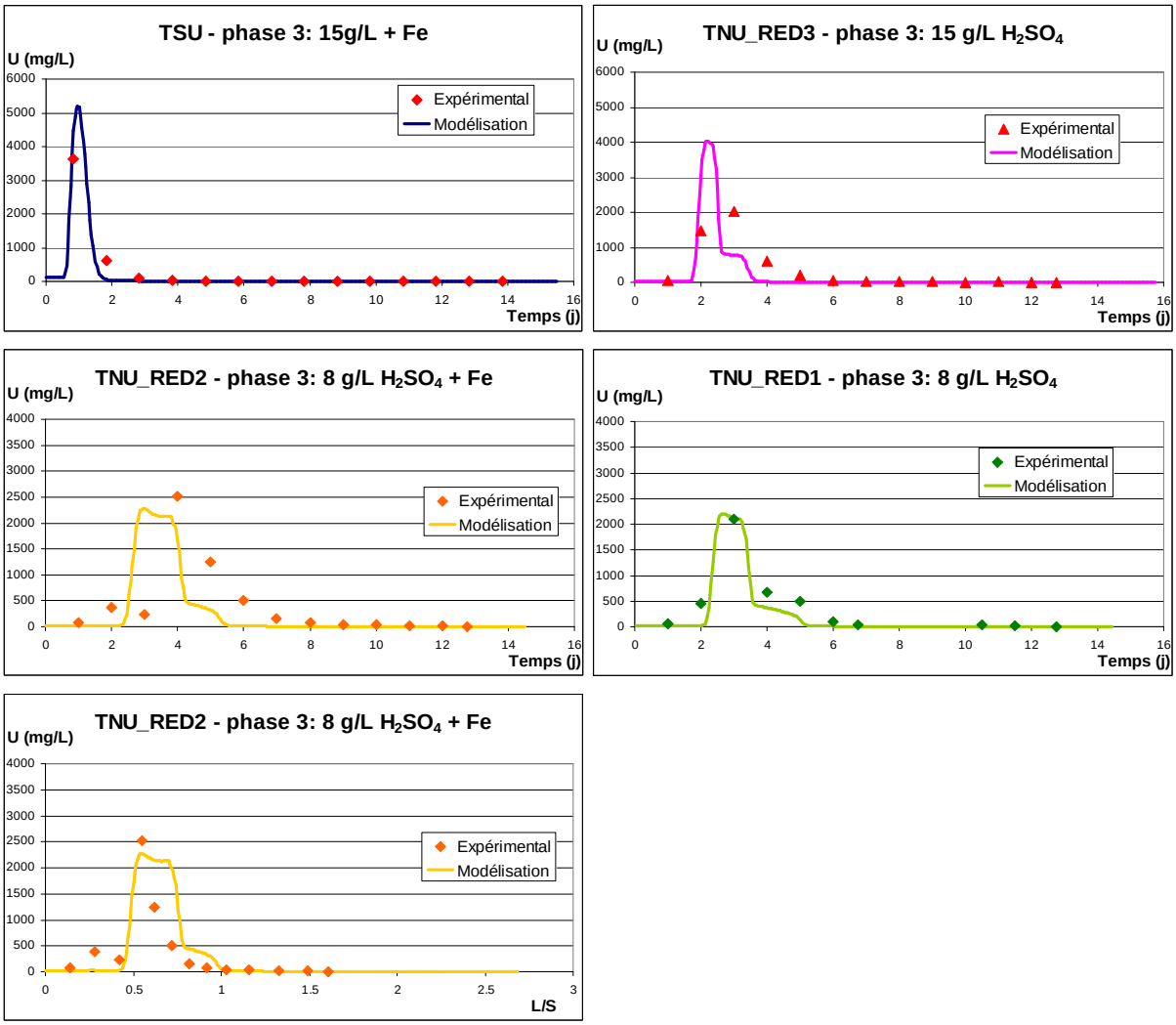


Figure 86 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Uranium.

4.7.5.4 Uraninite

La dissolution de l'uraninite est contrôlée par le pH, mais encore plus par le Eh des solutions percolantes. En fonction des conditions redox, la dissolution sera soit oxydative (Eh haut), soit acide (Eh bas). La dissolution de l'uraninite peut se décomposer en plusieurs phases pour les colonnes TNU_RED (Figure 85) :

1) dissolution oxydative de l'uraninite rapide, liée au tampon oxydant de l'hématite_2 sur le Eh ;
2) dissolution acide de l'uraninite lente, liée à la disparition de l'hématite_2 et au tampon réducteur de l'uraninite sur le Eh.

Lors de la phase de dissolution acide de l'uraninite, on remarque des pentes de dissolution différentes liées à l'évolution du Eh. Le Eh est dans ce cas contrôlé par le ratio U^{4+}/Fe^{3+} mis en solution et liés aux dissolutions de l'uraninite et des hématites.

Les courbes simulées de l'évolution de la teneur en uranium sont relativement bien calées sur les courbes expérimentales (Figure 86), dans le temps (synchronisme), et en intensité. Les décalages observés s'expliquent par les prélèvements discrétisés lors de la lixiviation des colonnes, en effet, les teneurs maximales n'ont pas été détectées car "diluées" sur un temps de prélèvement trop long (cf. 9.3).

Pour les colonnes TNU_RED, si on compare les valeurs des pH associées aux premières sorties d'uranium, on remarque que durant les expérimentations, l'uranium commence à être mis en solution alors que le pH n'a pas encore chuté (pH~8,2), alors que lors des simulations, l'uranium ne commence à être mis en solution que lorsque le pH des solutions est inférieur à 7. On peut expliquer ces divergences par la loi cinétique utilisée pour les simulations, et notamment la catalyse par les ions H^+. En effet, l'uranium est soluble en conditions acides, mais aussi en conditions suffisamment basiques (Figure 2). Afin de prendre en compte la phénoménologie globale de la dissolution de l'uraninite, il conviendrait de définir une loi de dissolution prenant en compte également une dépendance aux ions OH^-.

Le décalage du pic de concentration en uranium pour la colonne RED2 est lié au décalage de la chute de pH simulée par rapport aux pH expérimentaux, car si on trace les courbes en fonction du volume percolé (Figure 86), les pics de concentration expérimentaux et simulés sont pratiquement en phase.

Pour obtenir des simulations "calées", il a été nécessaire de diminuer la surface spécifique de l'uraninite préalablement calibrée sur les essais batch. La surface spécifique de l'uraninite a ainsi été ajustée à 25 m²/g pour TSU et 30 m²/g pour les colonnes TNU_RED.

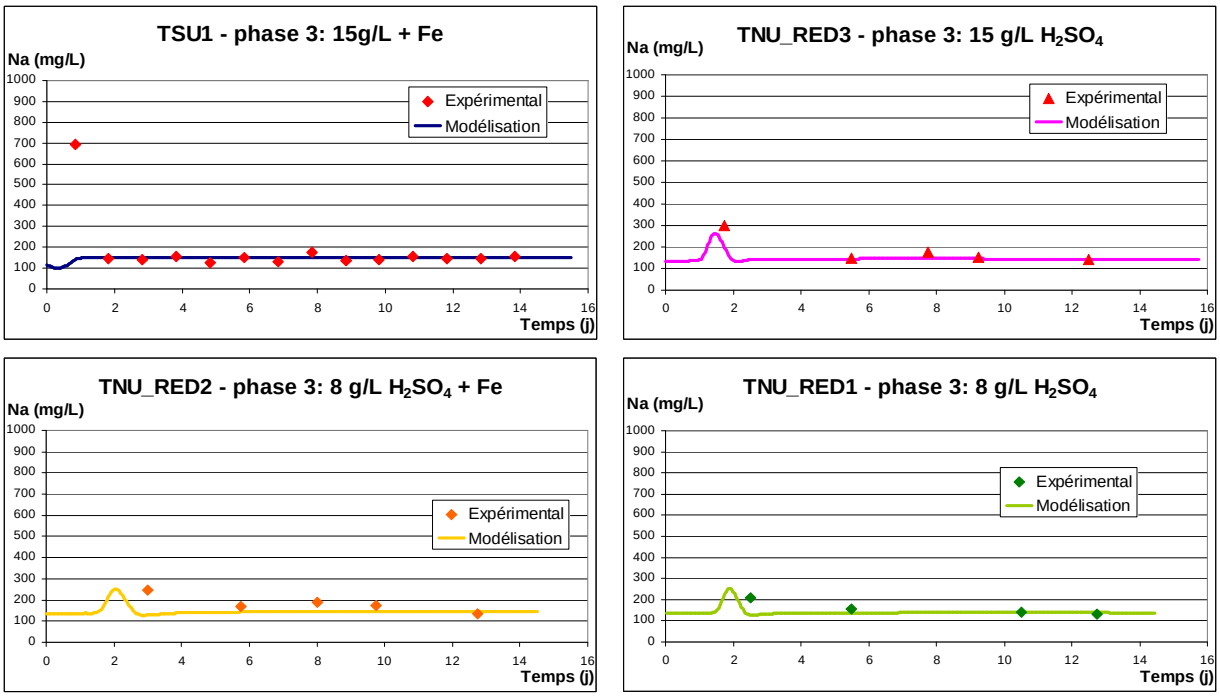


Figure 87 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Sodium.

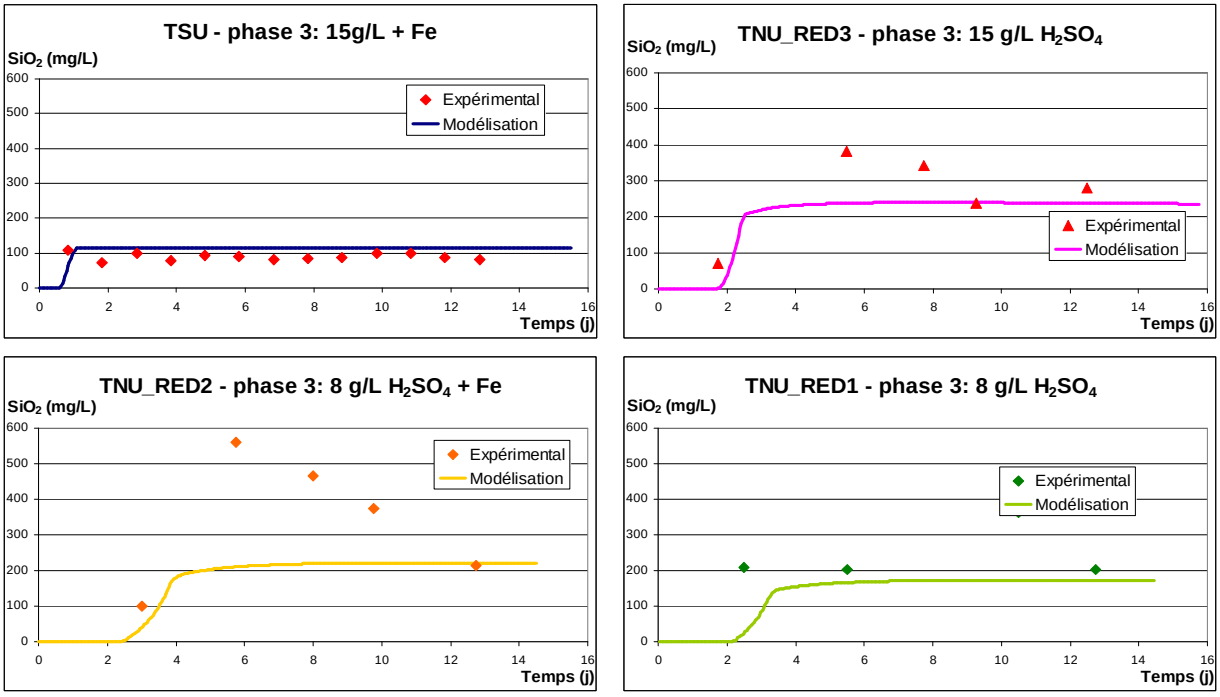


Figure 88 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Silice

4.7.5.5 Silicates

La dissolution des silicates a un effet tampon sur le pH qui est très limité du fait des cinétiques lentes de réaction.

Les silicates sont représentés par l'albite, le microcline et la muscovite, et leur dissolution est ainsi responsable de la mise en solution lente et peu intense de sodium, aluminium, potassium et silice.

Les teneurs en sodium des percolats des essais sont correctement simulés (Figure 87). On notera malgré tout que la première teneur expérimentale de la colonne TSU montre une teneur plus élevée, probablement liée à un phénomène d'échange cationique, qui n'a pas été simulé numériquement. Afin de reproduire les teneurs en sodium, la surface spécifique de l'albite a été diminuée par rapport à celle ajustée préalablement sur les résultats des essais batch. Elle a ainsi été calée à 0,01 m²/g pour la colonne TSU, et 0,45 m²/g pour les colonnes TNU_RED.

Pour les teneurs en aluminium et potassium, les surfaces spécifiques du microcline et de la muscovite ont aussi du être diminuées par rapport à celles ajustées préalablement sur les résultats des essais batch. Ces surfaces spécifiques ont été calées aux valeurs suivantes :

- Microcline : 0,75 m²/g pour TSU, et 0,4 m²/g pour TNU_RED (inchangée) ;
- Muscovite : 37 m²/g pour TSU, et 18 m²/g pour TNU_RED.

Concernant les simulations de mise en solution de l'aluminium, on observe des différences entre les teneurs expérimentales et les teneurs simulées après le pic de concentration (Figure 77). Les teneurs simulées sont plus basses que les teneurs expérimentales qui sont vraisemblablement liées à la dissolution d'une ou plusieurs phases minérales à cinétique de dissolution plus lente, telles que des argiles, qui pour rappel, n'ont pas été prises en compte dans le modèle géochimique.

On observe un léger "retard" dans les simulations des essais colonne TNU_RED pour la mise en solution de silice par rapport aux données expérimentales (Figure 88). Ces décalages sont sûrement liés à la présence de fractions siliceuses de faible cristallinité et/ou colloïdales dans les échantillons, et de ce fait très solubles. Comme il l'a déjà été évoqué plus haut, de telles phases solides n'ont pas été intégrées aux modèles géochimiques.

Ensuite, les courbes expérimentales des teneurs en silice dans les percolats des colonnes RED2 et RED3 montrent un pic de teneurs en silice qui n'a également pas été reproduit par les simulations. Ces pics suggèrent qu'il s'agit de la dissolution de phases solides siliceuses, présentes en faible quantités, et dont les vitesses de dissolution sont rapides. Il est possible qu'il s'agisse de kaolinite de très faible granulométrie, et du coup fortement réactive à l'attaque acide.

Globalement, les teneurs en silice simulées lors des modélisations des essais colonne TNU_RED sont inférieures aux teneurs expérimentales. Cela peut s'expliquer par la méthode de dosage de la silice en laboratoire. En effet, les solutions des colonnes TNU_RED ont été analysées pour la silice par ICP Plasma au SEPA (dosage SiO_2 total = solution + complexes + colloïdes), alors que celles de la colonne TSU ont été analysées par chromatographie au laboratoire de chimie des eaux de Mines ParisTech (dosage par colorimétrie de SiO_2 monomère en solution vraie).

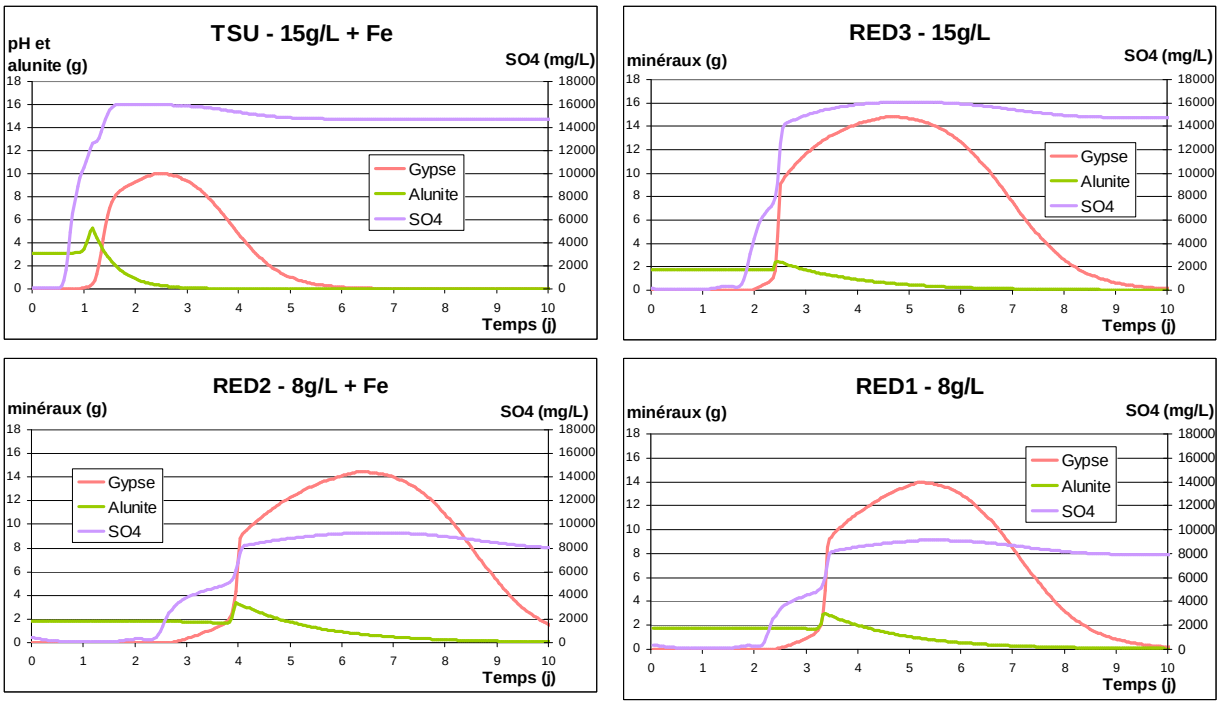


Figure 89 : Évolution du gypse, de l'alunite et des sulfates simulés.

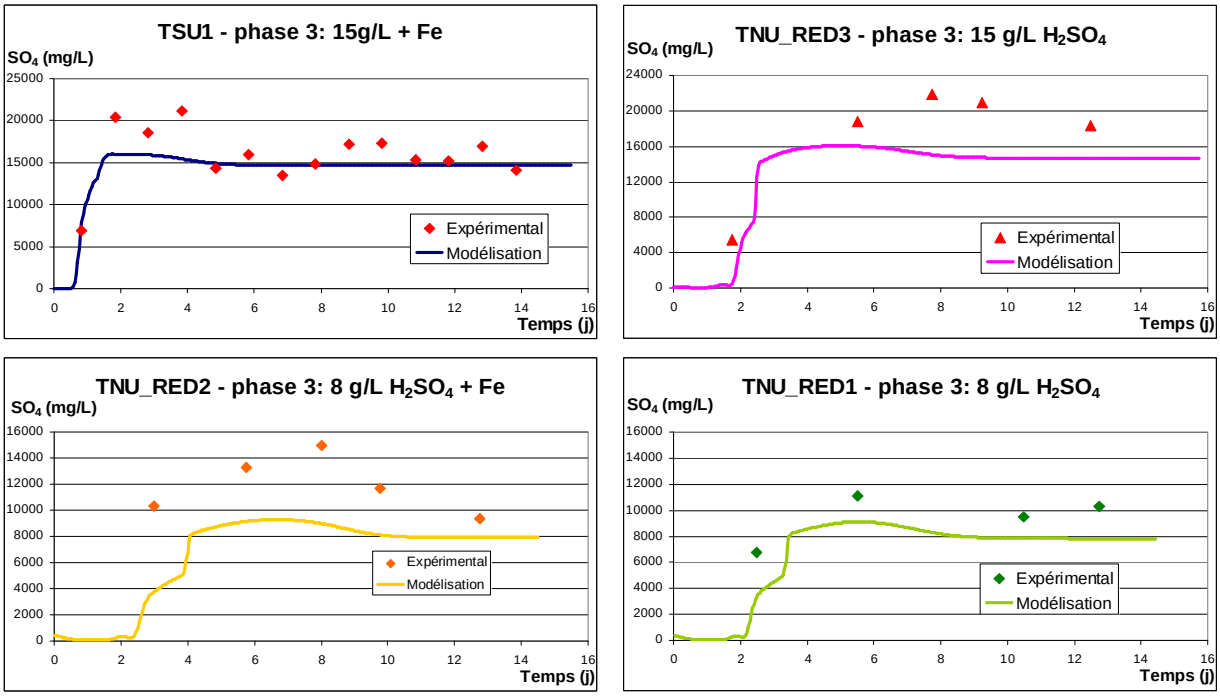


Figure 90 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Sulfate.

4.7.5.6 Gypse

La précipitation du gypse est commandée par la disponibilité du calcium et du sulfate en solution. Elle est ainsi indirectement contrôlée par le pH, car liée à la dissolution des carbonates. Mais la précipitation de gypse est inhibée par la précipitation d'alunite qui "accapare" le sulfate. C'est pourquoi la précipitation de gypse devient plus importante lorsque l'alunite commence à se dissoudre (Figure 89).

Les simulations reproduisent globalement l'évolution des teneurs expérimentales, mais les teneurs simulées sont rarement en accord étroit avec les valeurs observées (Figure 90).

Lors de la lixiviation acide des colonnes, on observe tout d'abord un "déficit" en sulfates par rapport aux teneurs injectées. Ces "déficits" sont concomitants au début de la chute des pH et à la dissolution des carbonates et semblent donc être liés à la précipitation d'alunite et de gypse. Ensuite, lorsque les teneurs en calcium des percolats sont inférieures aux concentrations d'équilibre avec le gypse (~500 mg/L), les teneurs en sulfates augmentent, et dépassent même les teneurs injectées (Figure 64). Cette augmentation rapide des teneurs en sulfates est liée à la redissolution du gypse précipité. Bien que les simulations des essais sur colonne reproduisent bien ce phénomène (Figure 89 et Figure 90), les teneurs simulées restent toujours inférieures aux teneurs expérimentales. Il est probable que la loi cinétique de dissolution du gypse soit sous-estimée.

4.7.5.7 Pyrite

La dissolution de la pyrite est oxydative, et est ainsi liée au Eh (Figure 91).

On peut décomposer la dissolution de la pyrite en plusieurs phases :

1) dissolution relativement rapide de la pyrite, car valeurs de Eh élevées ;
2) interruption de la dissolution de la pyrite lorsque les valeurs de Eh sont basses ;
3) reprise de la dissolution de la pyrite lorsque les valeurs de Eh remontent, mais à un rythme plus lent, car il y a moins de Fe^{3+} disponible en solution.

Lors des simulations de la lixiviation acide des colonnes, la pyrite n'est que légèrement dissoute car sa cinétique de réaction est relativement lente et liée à la présence de Fe^{3+} en solution.

Comme la dissolution de la pyrite consomme du Fe^{3+} et met en solution du Fe^{2+}, elle a un effet tampon sur le Eh, mais il est limité par la cinétique de réaction.

La surface spécifique de la pyrite calibrée lors de la simulation des essais batch n'a pas modifiée pour la simulation des essais colonne.

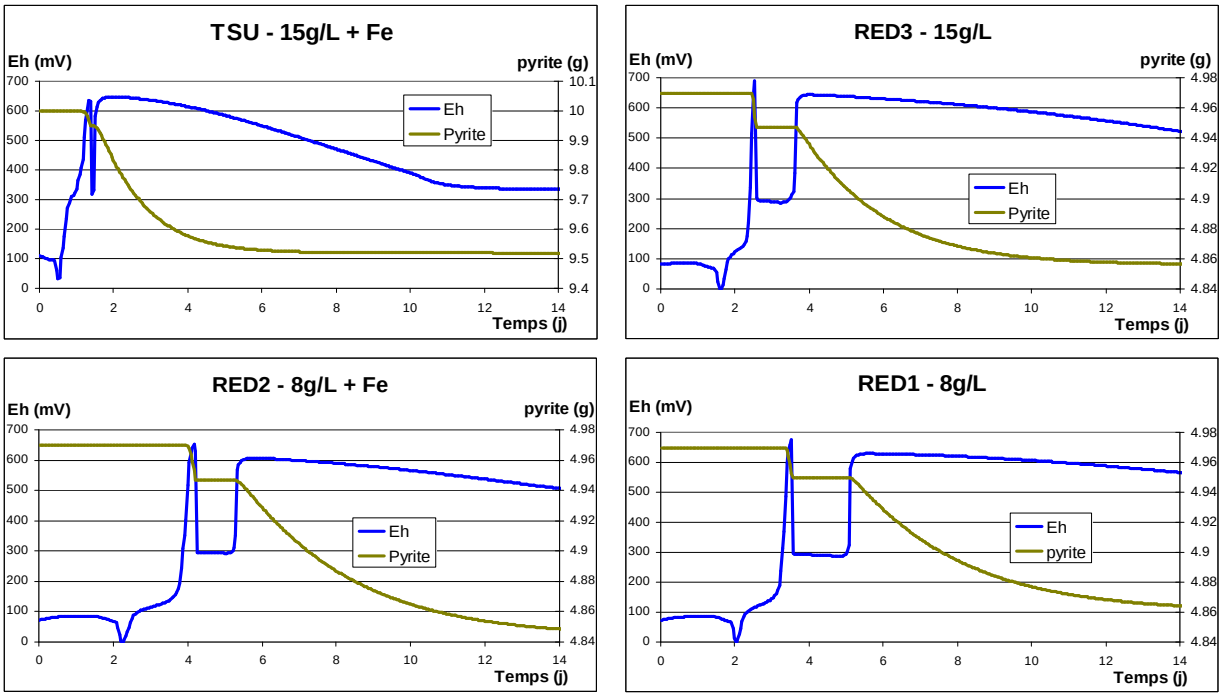


Figure 91 : Évolution des valeurs de la pyrite et du Eh durant les simulations.

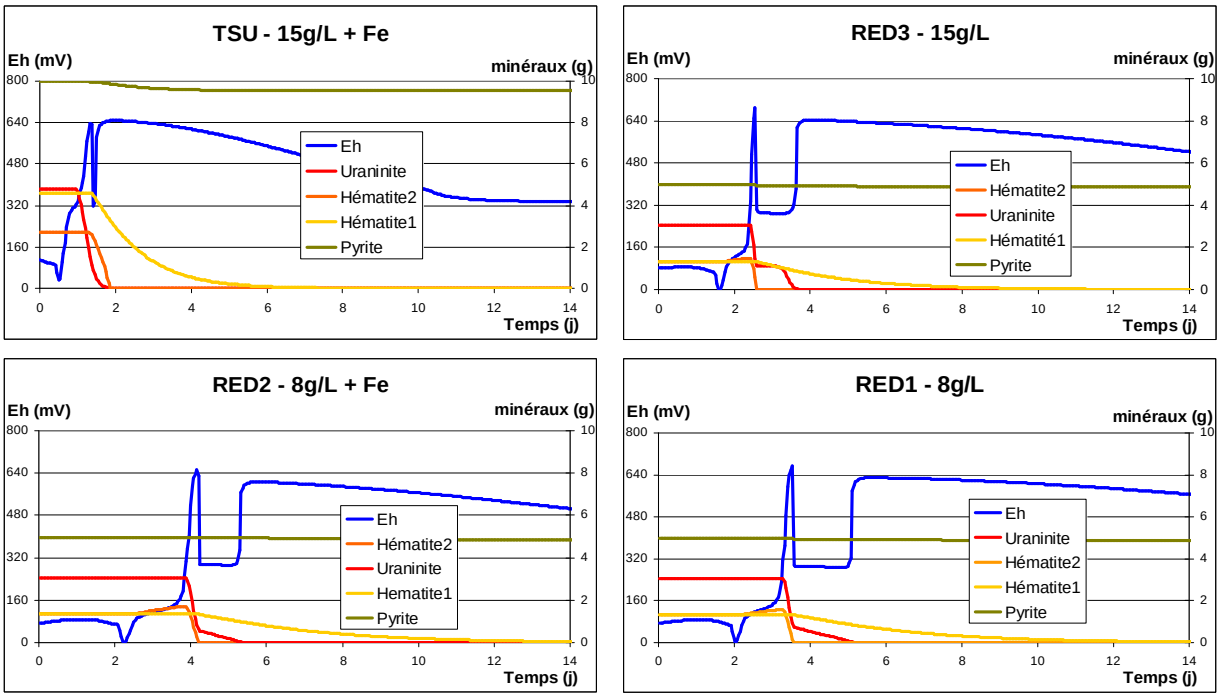


Figure 92 : Évolution du Eh et minéraux associés durant les simulations.

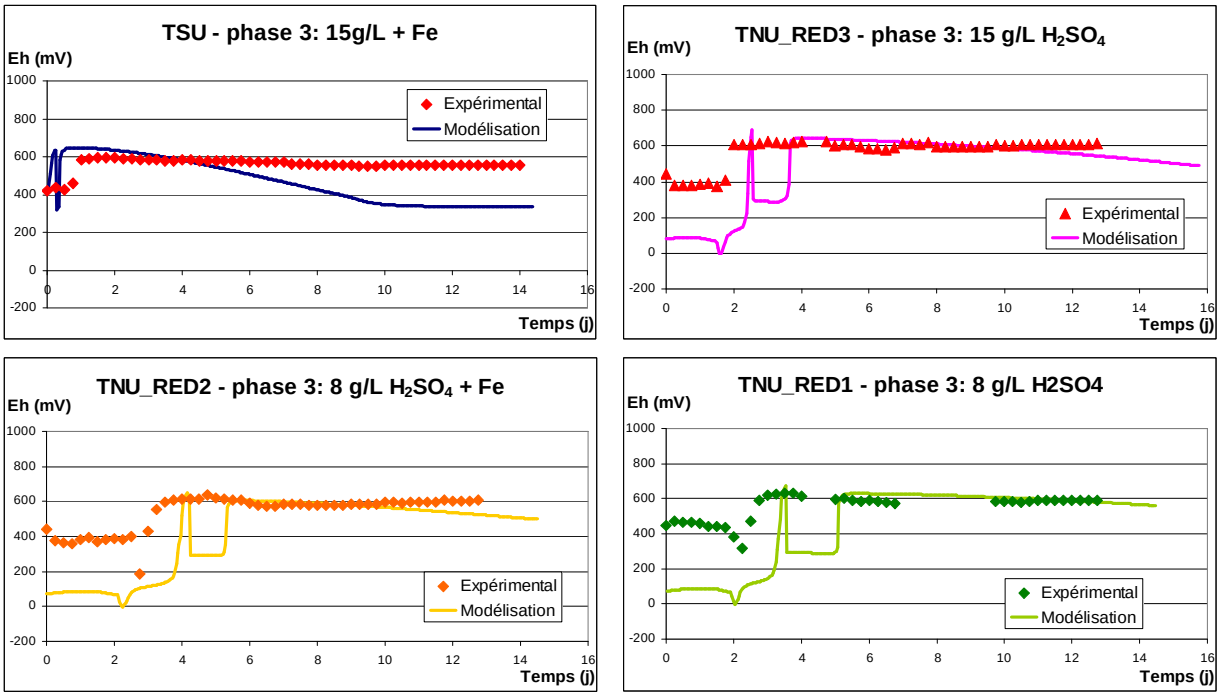


Figure 93 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Eh.

4.7.5.8 Potentiel d'oxydo-réduction (Eh)

L'évolution du potentiel d'oxydo-réduction des solutions est régie par différents tampons successifs bien marqués dans les simulations au cours de l'acidification des colonnes (Figure 92) :

1) précipitation d'hématite_2 ;
2) dissolution d'hématite_2 ;
3) dissolution acide de l'uraninite ;
4) dissolution d'hématite_1 et de pyrite.

Les Eh expérimentaux ne présentent pas la chute de valeur liée à la dissolution acide de l'uraninite (Figure 93). Il est vraisemblable que cela est dû à l'équilibrage des percolats avec l'oxygène atmosphérique, car les courbes expérimentales de la mise en solution de l'uranium font bien apparaître une rupture de pente liée au passage de la dissolution oxydative à la dissolution acide (Figure 86). Cela est particulièrement visible pour les colonnes lixiviées à 8 g/L d'H_2SO_4.

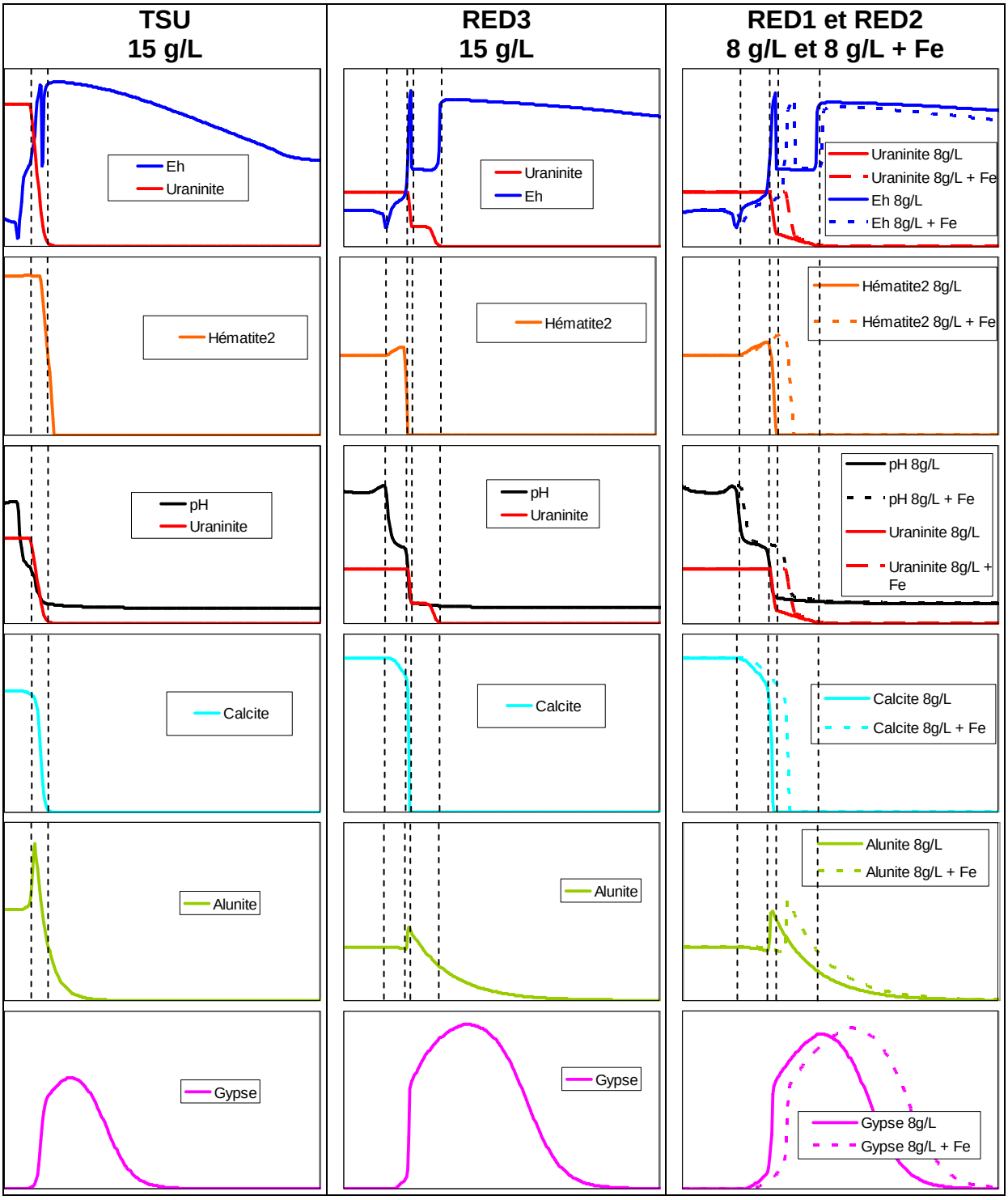


Figure 94 : Synthèse de la simulation numérique des essais colonne.

4.7.5.9 Synthèse des simulations de la lixiviation acide des colonnes

L'interprétation des résultats des tests de lessivage en laboratoire a permis de poser des hypothèses quant aux réactions de dissolution et de précipitation qui ont lieu lors de la lixiviation acide des colonnes. La simulation numérique des essais a testé, puis validé ces hypothèses et nous permet de traduire la séquence des mises en solutions des éléments chimiques lors des tests de lixiviation en une séquence de réactions de dissolution et de précipitation de phases minérales (Figure 94).

Les résultats des simulations numériques des essais nous apportent donc des informations quant à la phénoménologie de l'ISR à l'échelle du laboratoire :

- la dissolution de l'uranium est plus sensible au potentiel d'oxydo-réduction (Eh) de la solution percolante qu'à son pH ;
- les conditions oxydantes sont fortement liées à la présence d'oxydes de fer dans le minerai qui sont dissous lors de l'attaque acide et fournissent ainsi du Fe^{3+} qui va oxyder les phases réduites (uraninite, sulfures …) et provoquer leur dissolution ;
- en conditions suffisamment oxydantes, la mise en solution de l'uranium est contrôlée par l'acidification de la colonne, et donc par le pH ;
- le pH est lui-même contrôlé par deux principales réactions tampon successives, qui sont la dissolution des carbonates dans un premier temps, et la précipitation de sulfates d'alumines dans un second temps ;
- dans ces conditions oxydantes, on n'observe toutefois quasiment pas de différences pour la cinétique de récupération en uranium entre une solution d'attaque à 8 g/L et une solution à 15 g/L d'H_2SO_4, et la dissolution est rapide (dissolution oxydative) ;
- en conditions peu oxydantes au contraire, la dissolution de l'uranium est plus lente et la concentration en acide de la solution d'attaque aura une influence non négligeable sur la cinétique de récupération en uranium ;
- la précipitation du gypse est indirectement contrôlée par le pH, car liée à la dissolution des carbonates, mais la précipitation de gypse est inhibée par la précipitation d'alunite qui "accapare" le sulfate.

Tableau 18 : Caractéristiques des solutions d'injection pour les tests de sensibilité.
Les concentrations sont en mg/L.

	Modèle base	Usine
H_2SO_4	8000	8000
T°C	25	25
pH	1.1	1.1
Al	**0**	**500**
Cl^-	138	70
$SO4^{2-}$	7960	7960
Na^+	122	130
K^+	**2.59**	**60**
Mg^{2+}	**9.4**	**300**
Ca^{2+}	**32**	**531**
SiO_2	0.42	0.42
Fe	**0.18**	**160**
fCO_2	0.00032	0.00032
fO_2	0.2	0.2

4.7.6 Étude de sensibilité des modèles TNU_RED

4.7.6.1 Objectifs

Une étude de sensibilité a été menée à partir du modèle de colonne TNU_RED, afin de déterminer :

- les paramètres qui influencent la récupération de l'uranium, ainsi que les précipitations secondaires au sein de la colonne lors de la lixiviation acide, ce qui permettra de décider des simplifications éventuelles du modèle ;
- la sensibilité du modèle par rapport à l'exploitation minière, en simulant l'injection dans la colonne d'une solution similaire à celle qui sort de l'usine, et qui correspond à la solution d'attaque sur l'exploitation.

4.7.6.2 Objets et méthodes

4.7.6.2.1 Paramètres d'entrée testés

Les paramètres qui influent sur la récupération de l'uranium lors du transport réactif sont liés d'une part à la solubilité de l'uranium et d'autre part au transport. La solubilité de l'uranium est donc fonction à la fois de la chimie de la solution d'attaque, et du pouvoir tampon (pH ou redox) des minéraux présents.

Concernant la **chimie de la solution d'attaque**, l'influence de la concentration en acide sulfurique ainsi que celle de la composition chimique de la solution injectée ont été testées. Pour déterminer l'influence de **l'acidité de la solution d'attaque**, chaque test de sensibilité a été réalisé pour deux concentrations en acide sulfurique, 8 et 15 g/L, qui correspondent aux concentrations utilisées expérimentalement et sur l'exploitation.

La **composition de la solution d'attaque** utilisée sur l'exploitation diffère de la solution acide utilisée lors des tests en laboratoire, en effet, l'ISR fonctionne en "circuit fermé", après extraction de l'uranium en usine, les solutions sont réacidifiées avant d'être réinjectées dans le gisement. Les solutions réinjectées sont donc chargées en éléments, et principalement en calcium, aluminium et en fer. Cela influence les réactions chimiques, et joue sur les précipitations secondaires qui ont potentiellement lieu lors du process. Les essais colonne ont été menés uniquement avec des solutions "fraîches", ainsi, réaliser un test de modélisation avec des solutions chargées permet de se rapprocher des conditions d'exploitation (Tableau 18).

L'influence du **pouvoir tampon des minéraux** de la paragenèse est étudiée en faisant varier la quantité de chaque minéral, ou d'un groupe de minéraux, qui exerce un effet tampon (pH ou redox) sur la chimie des solutions percolantes. Deux types d'effets tampons ont été étudiés : (1) le tampon pH, et (2) le tampon redox.

1) Le tampon pH est lié aux minéraux dont la dissolution, et parfois la précipitation, est liée à des réactions acido-basiques qui vont avoir un effet sur le pH des solutions percolantes. Les minéraux présents dans la paragenèse de TNU_RED et qui ont un effet tampon sur le pH sont les carbonates (calcite et dolomite), et les silicates. Les silicates ont un effet tampon sur le pH moins marqué que les carbonates, car leurs cinétiques de dissolution sont bien plus faibles.
2) Le tampon redox est lié aux minéraux dont la dissolution, et parfois la précipitation, est liée à des réactions oxydo-réductrices qui vont avoir un effet sur l'état redox des solutions percolantes. Les minéraux présents dans la paragenèse de TNU_RED et qui ont un effet tampon sur le redox sont les oxydes de fer (hématite_1 et hématite_2), et la pyrite.

Les **paramètres de transport** vont également influencer la récupération de l'uranium, notamment via la vitesse de pore. En effet, l'interprétation des résultats expérimentaux a montré que la cinétique de dissolution de l'uraninite étant rapide, la dissolution de l'uranium est contrôlée par le transport, c'est-à-dire par l'apport en acide (cf. 0). De manière générale, et quelque soit la cinétique d'une réaction, le transport a toujours un effet sur la mise en solution des éléments. Ainsi, suivant les vitesses de pore des solutions et les cinétiques de réaction on pourra passer d'une mise en solution contrôlée par les cinétiques de réaction, pour des vitesses de pore plus rapides que les cinétiques de réaction, à une mise en solution contrôlée par le transport, pour des vitesses de pore plus lentes que les cinétiques de réaction. Nous avons réalisé deux tests sur l'effet de la porosité :

- 1 test avec une porosité efficace de 14%, donc avec une vitesse de pore multipliée par deux par rapport au modèle de base ;
- 1 test avec une porosité efficace de 56%, soit avec une vitesse de pore divisée par deux par rapport au modèle de base.

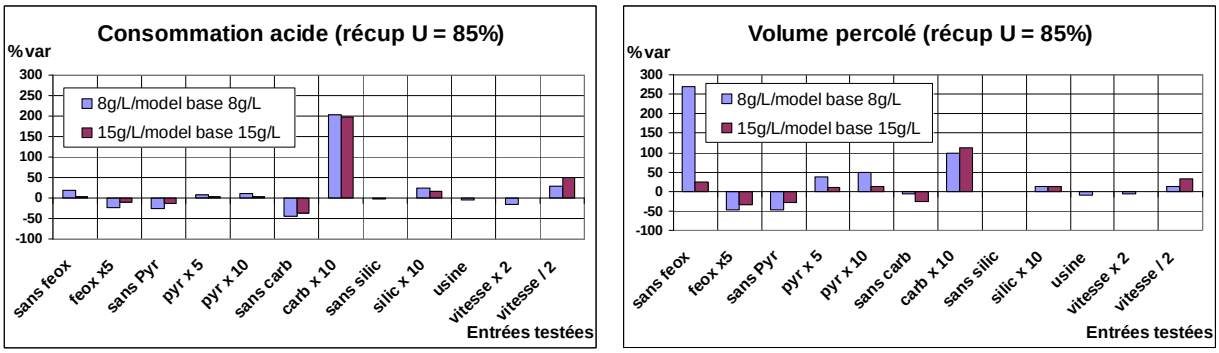


Figure 95 : Résultats des tests de simulation pour une récupération en uranium de 85%.
*En abscisse, les modèles testés : **sans feox** et **feox x 5** correspondent respectivement au modèle sans oxydes de fer (hématites) et au modèle avec une quantité d'oxydes de fer multipliée par 5 par rapport au modèle initial ; **sans pyr**, **pyr x 5** et **pyr x 10** au modèle sans pyrite et aux modèles avec une quantité de pyrite multipliée par 5 et par 10 ; **sans carb** et **carb x 10** au modèle sans carbonates et à celui avec une quantité de carbonates multipliée par 10 ; **sans silic** et **silic x 10** au modèle sans silicates et à celui avec une quantité de silicates multipliée par 10 ; **usine** au modèle avec une solution d'injection comparable avec celle de l'exploitation ; **vitesse x2** et **vitesse /2** aux modèles pour lesquels la vitesse de pore est respectivement multipliée et divisée par 2 par rapport au modèle initial.*

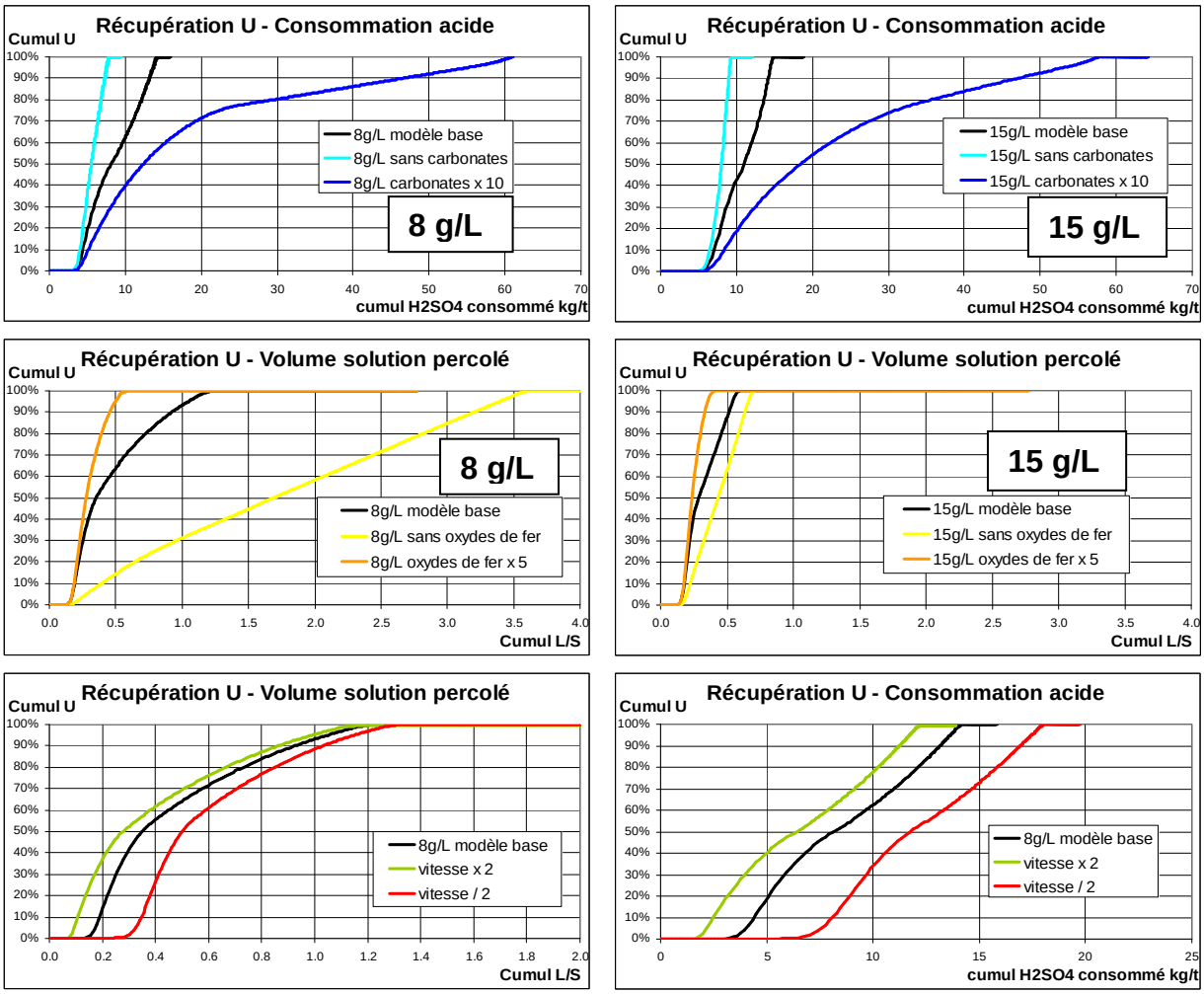


Figure 96 : Résultats des tests de simulation - Évolution de la récupération en uranium

4.7.6.2.2 Méthodologie

Afin de déterminer l'influence de chacun des paramètres d'entrée, ceux-ci ont été variés un à un.

Les sorties du modèle qui ont été considérées sont la récupération en uranium et les précipitations secondaires au sein de la colonne.

La sensibilité de la récupération en uranium aux variations des paramètres d'entrée est évaluée de deux manières :

1) pour une récupération en uranium donnée, on étudie la variabilité de la quantité de solution d'attaque percolée (cumul L/S), que l'on pourrait ramener dans le cadre de l'exploitation à la quantité de solution à traiter en usine ;
2) on étudie également la variabilité de la quantité d'acide consommée en kg d'H_2SO_4 par tonne de minerai. La consommation d'acide est calculée en faisant le bilan entre la quantité de protons des solutions en bout de colonne et la quantité de protons présents dans la solution injectée.

Concernant les précipitations secondaires, on regardera l'évolution des quantités de ces précipitations au cours des simulations. L'importance des précipitations sera évaluée à la fois en quantité, en grammes de précipité au sein de l'échantillon modélisé, et en temps.

4.7.6.3 Paramètres les plus influents

4.7.6.3.1 Paramètres intervenant sur la récupération en uranium

L'influence des paramètres du modèle a été testée pour une récupération en uranium fixée à 85%, ce qui correspond à la récupération attendue *in fine* sur l'exploitation au Kazakhstan. L'efficacité de la récupération en uranium peut-être évaluée par (1) la consommation d'acide, et (2) le volume de solution percolé.

Paramètres influant sur la consommation d'acide (du plus influent au moins influent) :

- Quantité de carbonates. La consommation d'acide augmente avec l'augmentation de la teneur en carbonates (Figure 95 et Figure 96). La quantité de carbonates dans l'échantillon simulé est le facteur le plus discriminant sur la consommation d'acide.
- Vitesse de pore. La consommation d'acide augmente avec la diminution de la vitesse de pore (Figure 95 et Figure 96). En effet, une vitesse de percolation plus lente favorise les réactions cinétiquement contrôlées et consommatrices d'acide. C'est le cas de la dissolution des silicates qui sera d'autant plus intense que les vitesses de percolation seront lentes.
- Acidité de la solution d'attaque. La consommation d'acide est plus forte avec une solution d'attaque à 15 g/L d'H_2SO_4 qu'avec une solution à 8 g/L (Figure 96).

Paramètres influant sur le volume percolé (du plus influent au moins influent) :

- Quantité d'oxydes de fer. Le volume percolé nécessaire pour une récupération en uranium de 85 % est plus important si il y a absence d'oxydes de fer et une solution d'attaque à 8 g/L (Figure 95 et Figure 96).
- Quantité de carbonates. Le volume percolé est très sensible à la quantité de carbonates (Figure 95 et Figure 96).
- Acidité de la solution d'attaque. Le volume de solution percolé pour une récupération en uranium de 85%, est moins important dans les cas d'une attaque à 15 g/L que dans ceux d'une attaque à 8 g/L (Figure 96).

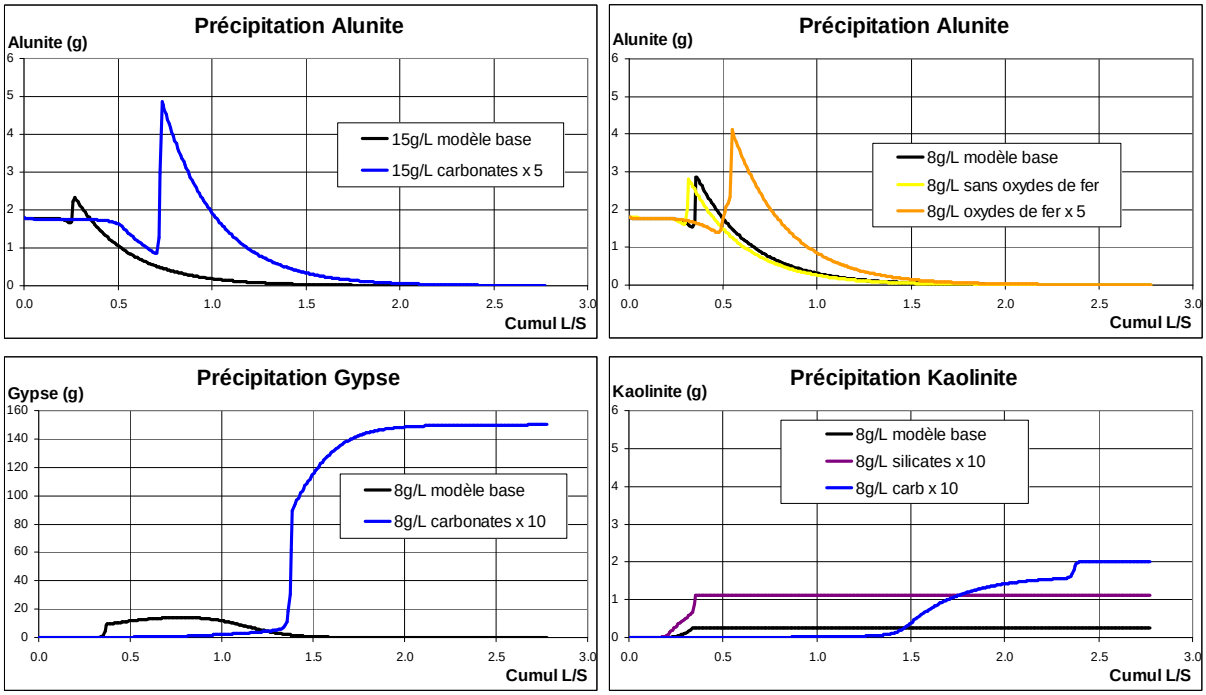


Figure 97 : Résultats des tests de simulation - Évolution des précipitations secondaires.

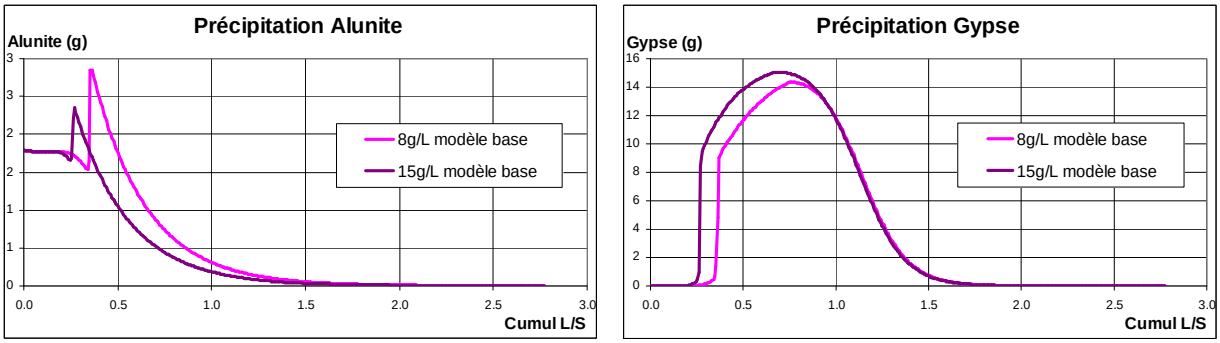


Figure 98: Comparaison des précipitations secondaires pour des solutions d'attaque à 8 g/L et 15 g/L d'H_2SO_4.

4.7.6.3.2 Paramètres intervenant sur les précipitations secondaires

Les précipitations secondaires considérées sont celles du gypse, de l'alunite et de la kaolinite. Les paramètres influant sont les suivants :

- Quantité de carbonates. Les précipitations de gypse, d'alunite et de kaolinite augmentent avec l'augmentation de la teneur en carbonates (Figure 97).
- Quantité d'oxydes de fer. La précipitation d'alunite augmente parallèlement à l'augmentation de la teneur initiale en oxydes de fer de l'échantillon (Figure 97). En effet, la dissolution des oxydes de fer est d'une part consommatrice d'acide, et d'autre part concomitante à la précipitation d'alunite. De ce fait, la dissolution des oxydes de fer a un effet tampon sur le pH qui permet une précipitation d'alunite d'autant plus importante que les oxydes de fer sont présents en forte quantité.
- Quantité de silicates. La quantité de kaolinite précipitée est proportionnelle à la teneur initiale en silicates de l'échantillon (Figure 97).
- Acidité de la solution d'attaque. La quantité de gypse précipitée est plus importante dans le cas d'une solution d'attaque plus acide, alors qu'au contraire, la quantité d'alunite précipitée est plus importante dans le cas d'une solution d'attaque moins acide (Figure 98).

Dans tous les cas testés, les variations du volume minéral de l'échantillon simulé sont très faibles (<2%), et suivent toujours la même tendance : (1) une augmentation du volume minéral en début d'attaque acide liée essentiellement aux précipitations d'alunite et de gypse, suivie de (2) une diminution du volume minéral au fur et à mesure que les minéraux et les précipitations secondaires sont dissous.

L'augmentation du volume minéral provoque une diminution de la porosité, et donc de l'efficacité de la lixiviation. C'est l'augmentation de volume minéral du début de l'attaque acide qu'il convient de limiter, soit avec une attaque acide plus forte au départ qui aurait pour conséquence d'inhiber la précipitation d'alunite, mais favoriserait la précipitation de gypse (Figure 98) ; soit avec une attaque acide plus ménagée au départ qui inhiberait la précipitation de gypse, mais favoriserait la précipitation d'alunite (Figure 98).

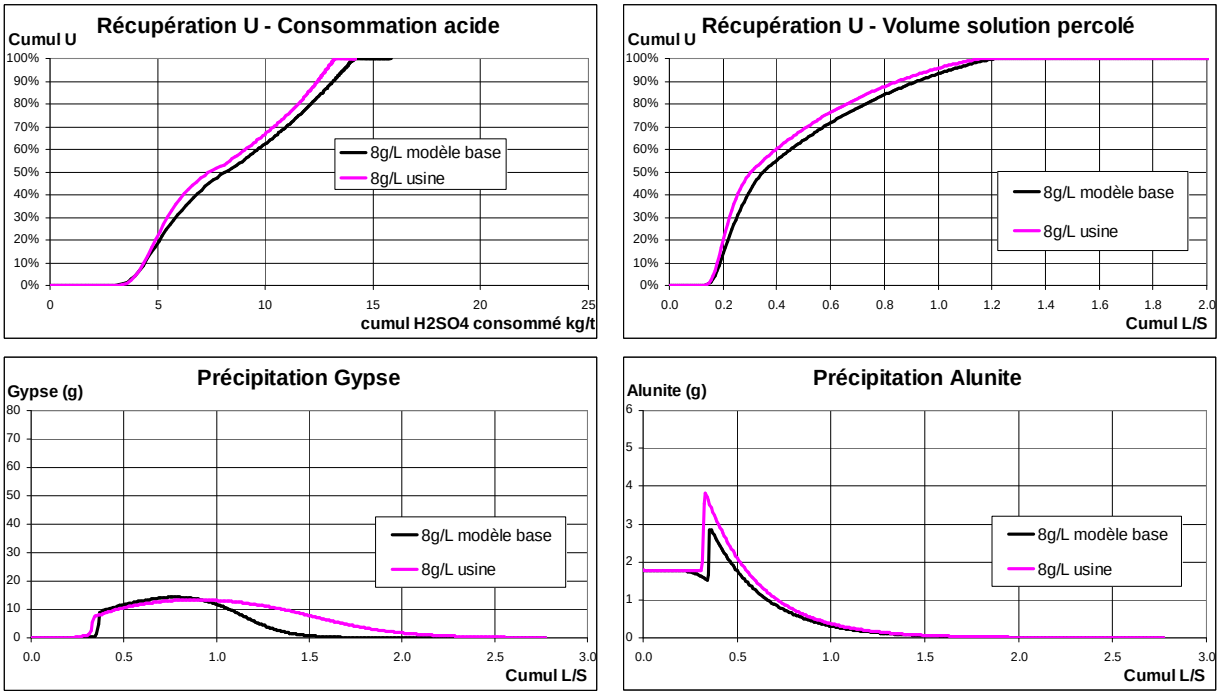


Figure 99 : Résultats du test de simulation usine.

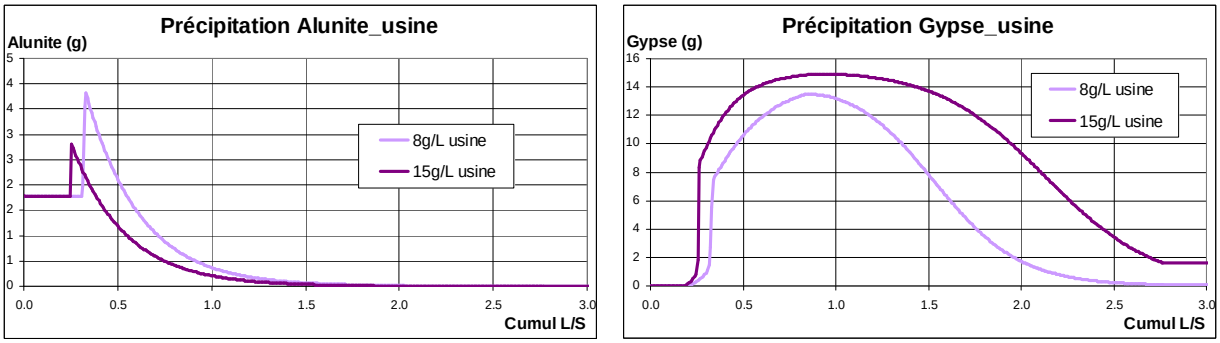


Figure 100: Comparaison des précipitations à 8 g/L et 15 g/L d'H_2SO_4 pour des solutions d'attaque chargées.

4.7.6.4 Retour sur l'exploitation

Les résultats du test de simulation avec une solution d'injection similaire à celle de l'exploitation minière - c'est-à-dire contenant significativement plus de calcium, d'aluminium et de fer que les solutions "fraîches" - montrent (Figure 99) :

1) une récupération d'uranium peu différente de celle simulée avec une solution d'injection "fraîche", mais toutefois un peu plus rapide ;
2) une dissolution plus lente du gypse précipité qui est liée au fait que la solution d'injection est chargée en calcium ;
3) une précipitation un plus intense d'alunite liée au fait que la solution d'injection est chargée en aluminium.

Ces résultats montrent donc que l'injection d'une solution similaire à celle de l'exploitation, a essentiellement une influence sur les précipitations secondaires de gypse et d'alunite, qui peut être la source de colmatage des crépines et de directions de circulation préférentielles des solutions au sein du gisement (chenalisation).

Il apparaît toutefois que si la quantité d'alunite précipitée est plus importante dans le cas d'une solution d'attaque plus chargée, la disparition de l'alunite intervient pour un volume de solution percolé équivalent (Figure 99). Alors que dans le cas du gypse, les quantités précipitées sont équivalentes pour les deux solutions d'injection testées, mais la dissolution du gypse nécessite un volume de solution percolé plus important dans le cas d'une solution d'attaque chargée (Figure 99).

Si on souhaite limiter l'augmentation de volume minéral en début d'attaque acide, il apparaît qu'il conviendrait de limiter prioritairement la précipitation de gypse, et donc de procéder à une attaque acide plus faible en début d'exploitation (cf. 3.7.6.3.2 et Figure 100).

4.7.6.5 Simplifications possibles

Les résultats des tests de simulation montrent que les silicates n'ont pas une grande importance dans la phénoménologie simulée de l'ISR à l'échelle d'une colonne. Même si la quantité de silicates a une influence sur les précipitations secondaires de kaolinite, les variations de volume minéral associées ne sont pas conséquentes. De plus, les silicates n'ont que très peu d'influence sur la récupération en uranium du fait que leur effet tampon sur le pH reste limité par leurs cinétiques lentes de dissolution.

Il apparaît donc qu'il n'est pas crucial d'intégrer les silicates aux simulations colonne de l'ISR.

5. Synthèse

5.1 Enseignements d'ordre expérimental

5.1.1 Points éclairants

Les résultats des tests de lessivage acide réalisés en laboratoire sur le minerai d'uranium de Tortkuduk ont permis de poser des hypothèses sur la phénoménologie de l'ISR, à savoir les principales réactions de dissolution et de précipitation des phases minérales lors du process. Ces hypothèses sont bien contraintes car elles résultent de l'interprétation et la comparaison de deux types d'essais (batchs et colonnes), ainsi que de différents tests de solution d'attaque (concentration en acide, ajout d'oxydant).

Il apparaît notamment que :

- les cinétiques de dissolution de l'uranium sont équivalentes pour des solutions d'attaque à 8 et 15 g/L d'H_2SO_4 ;
- la récupération de l'uranium est fonction de la quantité d'ions H^+ percolée, donc contrôlée par le transport ;
- les réactions de dissolution et de précipitation sont principalement contrôlées par le pH, et l'avancée du front acide ;
- lors de l'acidification, le pH est contrôlé par la dissolution des carbonates ;
- la dissolution des silicates est d'autant plus intense que la solution d'attaque est concentrée en acide.

Concernant la récupération en uranium, il convient de préciser que tous ces résultats ont été obtenus en conditions oxydantes (Eh > 500 mV).

5.1.2 Points critiques

Les résultats des tests de lessivage sont intéressants pour la compréhension de la phénoménologie de l'ISR acide, mais ils ont également permis de mettre en évidence certains points critiques :

1) la sensibilité des échantillons initialement réduits à l'oxydation atmosphérique ;
2) le problème de l'échantillonnage des percolats lors des essais colonne ;
3) la difficulté de la réalisation d'essais de traçage.

1) Les échantillons réduits sont, par nature, sensibles à l'oxydation atmosphérique. Les mises en solution importantes d'uranium et de sulfates survenues lors de la phase de rinçage de la colonne TSU confirment que les minéraux porteurs d'uranium et les sulfures ont été oxydés après prélèvement et avant la mise en œuvre des tests. Les précautions prises lors de l'échantillonnage du minerai TNU_RED (séchage rapide des échantillons) ont permis de limiter les phénomènes d'oxydation mais pas de les éviter totalement.

2) Le protocole d'échantillonnage des percolats en sortie de colonne est critique pour la qualité des informations recueillies et par conséquence sur les interprétations des résultats. La contrainte principale est le volume minimal de solution nécessaire à l'analyse chimique des éléments en solution (~150 mL), qui représente environ 2/3 du volume de solution percolé par jour. Or les expériences montrent que plusieurs mises en solution d'importance, dont l'uranium, sont brèves et ont lieu en début d'acidification. Il conviendrait donc de redimensionner les essais sur colonnes afin de permettre un échantillonnage des percolats pour analyse qui soit au minium quotidien lors des premiers jours de l'acidification des colonnes.

3) Des essais de traçage ont été réalisés sur les colonnes des échantillons TNU afin de quantifier la porosité efficace et son évolution au cours de la lixiviation des colonnes. La mise en œuvre de ces essais s'est avérée délicate et les résultats peu concluants du fait de fuites inhérentes au dispositif d'injection du traceur et d'électrodes défaillantes. Le suivi de l'évolution de la porosité efficace au sein des colonnes reste néanmoins digne d'intérêt.

5.2 Enseignements apportés par la modélisation

5.2.1 Points éclairants

L'interprétation des résultats des tests de lessivage en laboratoire a permis de poser des hypothèses quant aux réactions de dissolution et de précipitation qui ont lieu lors de la lixiviation acide des colonnes. La simulation numérique des essais a testé, puis validé ces hypothèses et nous permet de traduire la séquence des mises en solutions des éléments chimiques lors des tests de lixiviation en une séquence de réactions de dissolution et de précipitation de phases minérales. En outre, les tests de sensibilité menés sur ces modèles calés sur les résultats expérimentaux nous ont aidés à déterminer les facteurs contrôlant ces réactions géochimiques, et à quantifier leur influence (à l'échelle du laboratoire) sur la récupération en uranium, en termes de consommation en acide et de volume de solution à traiter. Les tests de sensibilité ont également permis de déterminer les simplifications possibles des modèles numériques.

5.2.1.1 Phénoménologie de l'ISR

- la dissolution de l'uranium est plus sensible au potentiel d'oxydo-réduction (Eh) de la solution percolante qu'à son pH ;
- les conditions oxydantes sont fortement liées à la présence d'oxydes de fer dans le minerai qui sont dissous lors de l'attaque acide et fournissent ainsi du Fe^{3+} qui va oxyder les phases réduites (uraninite, sulfures …) et catalyser leur dissolution ; ces résultats s'accordent bien avec ceux des travaux de thèse de Jérémy Nos (2011) ;
- en conditions suffisamment oxydantes, la mise en solution de l'uranium est contrôlée par l'acidification de la colonne, et donc par le pH ;
- le pH est lui-même contrôlé par deux principales réactions tampon successives, qui sont la dissolution des carbonates dans un premier temps, et la précipitation de sulfates d'alumines dans un second temps ;
- dans ces conditions oxydantes, on n'observe toutefois quasiment pas de différences pour la vitesse de récupération en uranium entre une solution d'attaque à 8 g/L et une solution à 15 g/L d'H_2SO_4 ; et la dissolution est rapide (dissolution oxydative) ;
- en conditions peu oxydantes au contraire, la dissolution de l'uranium est plus lente et la concentration en acide de la solution d'attaque aura une influence non négligeable sur la cinétique de récupération en uranium.

5.2.1.2 Facteurs influant sur la consommation en acide et le volume de solution à traiter

- la présence de carbonates dans l'échantillon simulé augmente de façon sensible à la fois la consommation s'acide et le volume de solution à traiter ;
- les oxydes de fer présents dans l'échantillon diminuent le volume de solution à traiter ;
- les vitesses de percolation lentes, favorisant la dissolution des silicates, conduisent à une augmentation de la consommation d'acide ;
- la concentration en H_2SO_4 de la solution d'attaque a une influence à la fois sur la consommation en acide et sur le volume de solution à traiter. Dans tous les cas, une concentration à 15 g/L d'H_2SO_4 provoque une plus grande consommation en acide, mais nécessite moins de volume de solution qu'une concentration à 8 g/L.

5.2.1.3 Facteurs influant sur les précipitations secondaires

- la présence de carbonate dans l'échantillon simulé augmente de façon sensible les précipitations (gypse, alunite et kaolinite) ;
- les oxydes de fer présents dans l'échantillon favorisent la précipitation d'alunite ;
- la dissolution des silicates favorise la précipitation de kaolinite ;
- l'acidité de la solution d'attaque a une influence sur les précipitations secondaires, notamment en début d'attaque acide.

5.2.1.4 Simplifications possibles :

- les carbonates pourraient être représentés par un seul minéral, à savoir la calcite car le magnésium ne semble pas avoir d'influence significative sur la phénoménologie de l'ISR ;
- les silicates pourraient également être représentés par seul minéral, le feldspath potassique par exemple.

5.2.2 Points critiques

La simulation des essais en laboratoire ainsi que l'étude de sensibilité menée sur le modèle numérique nous ont conduit à déterminer les paramètres qui s'avèrent être cruciaux pour les simulations futures de l'exploitation par la méthode ISR de ces gisements d'uranium :

- la quantification des carbonates présents dans la paragenèse ;
- la quantification des oxydes de fer et de la pyrite (sulfures) présents dans la paragenèse ;
- la fiabilité des mesures du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) sur le terrain au cours de l'exploitation, mais aussi lors des expérimentations en laboratoire ;
- par ailleurs, la réactivité des argiles, qui n'ont pas été prises en compte dans cette étude, mériterait d'être mieux précisée.

5.3 Confrontation à la réalité de l'exploitation

5.3.1 Points critiques

Si on compare les résultats des tests de lessivage de l'uranium en laboratoire avec l'exploitation minière au Kazakhstan, on constate que sur certains points, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ne sont pas représentatifs de ce qui se passe réellement sur l'exploitation, notamment pour :

- les mises en solution observées lors de la phase de rinçage des colonnes avec de la solution type "nappe", qui sont liées aux phénomènes d'oxydation/altération des échantillons qui ont servi à la préparation des composites ;
- les colonnes sont relativement homogènes comparé à l'hétérogénéité des minéralisations et de la porosité dans le gisement, qui va avoir une influence sur le transport ainsi que sur la chimie des solutions *in situ* ;
- le recyclage des solutions sur l'exploitation qui n'a pas été intégré aux protocoles expérimentaux.

5.3.2 Points éclairants

Si certains résultats des expériences au laboratoire et des modélisations ne sont pas représentatifs de ce qui se passe sur l'exploitation minière, les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont non seulement permis de mettre en évidence les facteurs de contrôle de la dissolution de l'uranium et des précipitations de phases minérales secondaires au sein du gisement, mais ils ont également permis de déterminer l'importance relative de ces facteurs. Les facteurs les plus importants sont les suivants :

- Les teneurs en oxydes de fer du gisement, influencent fortement le potentiel d'oxydo-réduction des solutions percolantes et ceci particulièrement dans le cas d'une lixiviation à 8 g/L d'H_2SO_4 ;
- la teneur en carbonates influe sur la consommation d'acide ainsi que le volume de solutions à traiter en début d'exploitation, mais influe aussi sur la porosité "perdue" par la précipitation de gypse.
- l'acidité de la solution d'attaque influe sur la consommation d'acide, le volume de solutions à traiter, ainsi que sur les précipitations secondaires, et ainsi sur la porosité.
- la vitesse de percolation des solutions influe sur la consommation d'acide, notamment en favorisant ou en limitant la dissolution des silicates.

Enfin, il convient de revenir sur le cas de la surface réactive des minéraux, qui est d'une part un paramètre de forte influence des lois cinétiques de dissolution, et d'autre part qui a été notre principale variable d'ajustement lors des simulations des essais. Lors des simulations, il n'a pas été possible de transposer les surfaces réactives calées sur les essais batch à la simulation des essais colonne (cf. 4.6.5.1). Les surfaces réactives ont été systématiquement diminuées entre la simulation des essais batch et celle des essais colonne, ce qui est cohérent puisque durant les essais batch, le solide est agité, alors que durant les essais colonne, le solide est compacté. Il subsiste néanmoins une incertitude sur la transposabilité de ces surfaces réactives calées sur les essais colonne, au cas du gisement. C'est pourquoi l'application des modèles géochimiques calibrés lors de cette étude à la simulation de l'exploitation, se révèlera une étape clé pour la validation des résultats de la présente étude.

6. Bibliographie

Alkattan, M., Oelkers, E. H., Dandurand, J.-L., Schott, J. (1998). An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from −1 to 3 and temperature from 25 to 80℃. *Chemical geology*, vol. 151, n°1-4, pp. 199-214.

Anonyme_a (1996-2000). Wyoming uranium : A description of the uranium in-situ mining process. *Technical report, Wyoming Mining Association, http://www.vcn.com/wma/wma.html.*

Anonyme_b (2001). État zéro environnemental. Licence de Tortkuduk (République du Kazakhstan). *Rapport Final. Safège, BM/MD/01-EE/KG13*, 61p. + Annexes.

Anonyme_c. (2004). Résultats des travaux pilotes sur la lixiviation en place de l'uranium et du traitement des jus de production sur le gisement Muyunkum de SM KATCO. Partie3. Travaux pilotes sur la parcelle N°2 Tortkuduk. *SM/Katco, Almaty, 160AJ/03/04*, 71p. + Annexes.

Anonyme_d. (2004). Les recherches hydrogéologiques dans les puits. *Document inédit. Katco*, 5p.

Anonyme_e. (2004). Rapport des résultats du monitoring de Katco dans le domaine de la protection du sous-sol dans la région de Tortkuduk (2003-2004). *Document inédit. Katco*, 25p.

Anonyme_f. (2001). Rapport de l'analyse minéralogique des échantillons prélevés dans les sondages de contrôle du champ de puits de Muyunkum. *Document inédit, Katco*.

Bélières, M. (2003). Essais laboratoire de lixiviation (minerai Tortkuduk) et de restauration (minerai Muyunkum et Tortkuduk). *Cogema/Sepa,LAB-MB/EG-2003/123*, 26p. + Annexes.

Ben Simon , R. (2007). Étude et modélisation de la phénoménologie de la lixiviation acide in situ des minerais d'uranium. Rapport d'avancement de thèse – Août 2007. *Rapport technique N° R070801RBEN, Centre de Géosciences, Mines ParisTech*, Fontainebleau, France, 67 p.

Bethke, C.M. (1996). Geochemical Reaction Modeling.

Bigham, J.M. and Nordstrom, D.K., (2000). Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Rev. Mineral. Geochem*., vol. 40, 351-403.

Brouand, M. (2010). Métallogénie de l'échantillonnage du Kazakhstan – profil 40 du permis de Tortkuduk. *Rapport d'avancement étude 9530B. Areva*.

Chichkov, A. et Mendygaliev, A.S. (2002). Étude des caractéristiques hydrogéologiques et hydrochimiques du gisement Tortkuduk et de la protection de la nature en matière d'exploitation du gisement par le procédé de lixiviation en place. *SM Katco/NPF Verchina, Almaty (traduction)*, 79p. + Annexes.

Chou, L., Garrels, R. M. and Wollast R. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, vol. 78, 269-282.

Coste, A. et Guérin, F. (2000). La méthode d'exploitation minière par lixiviation *in situ* ISL. *Cogema*.

Crovisier, J.L., Honnorez, J. and Eberhart, J.P. (1987). Dissolution of basaltic glass in sea water : Mechanism and rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 51, 2977-2990.

Dara, A. (2002). Rapport des résultats d'analyse radiographique (ARF). *Document inédit. Katco*.

Deditius, A. P., Utsunomiya, S., Ewing, R. C. (2007). Alteration of UO_{2+x} under oxidizing conditions. *Journal of alloys and compounds,* vol. 444-445, 584-589. Proceedings of the Plutonium Futures - The Science 2006 Conference, Proceedings of the Plutonium Futures - The Science 2006.

Diracca, A. (2002). Observation à la loupe binoculaire des faciès riches. *Document inédit. Katco*. 1p.

Dove, P.M. (1994). The dissolution kinetics of quartz in sodium-chloride solutions at 25℃ to 300℃. *Am. J. Sci*., vol. 294, 665-712.

Gasharova, B., Göttlichera, J. and Becker, U. (2005). Dissolution at the surface of jarosite: an *in situ* AFM study. *Chemical Geology*, vol. 215, Issues 1-4, 499-516.

Gautelier, M., Oelkers, E.H. and Schott, J. (1999). An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80 ℃. *Chemical Geology*, vol. 157, 13-26.

Gérard, F., Fritz, B., Clément, A. and Crovisier, J.-L. (1998). General implications of aluminium speciation-dependent kinetic dissolution rate law in water-rock modelling. *Chemical Geology*, vol. 151, 247-258.

Herman, J.S. and White, W.B. (1985). Dissolution kinetics of dolomite: effects of lithology and fluid flow velocity. *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 49, 2017-2026.

Holdren, G.R. and Berner, R.A. (1979). Mechanism of feldspar weathering :.Experimental studies. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 43, 1161-1171.

Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedela, S. and Hansen, J.P. (2006). *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 32, Issue 3, 295-314.

IAEA-TECDOC-1239 (2001). Manual of acid *in situ* leach uranium mining technology. IAEA.

IAEA-TECDOC-328 (1985). Geological environments of sandstone-type uranium deposits. IAEA.

Jambor, J.L. (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In : Blowes, D.W., Jambor, J.L. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*, Short Course Handbook, vol. 22, 59–102.

Kalinowski, B.E. and Schweda, P. (1996). Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, Issue n°3, 367-385.

Knauss, K. G. and Wolery, T. J. (1988). The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 52, 43–53.

Lagneau, V. (2000). Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux. *PhD thesis, Mines ParisTech*.

Lagneau, V. (2003). R2D2 – Reactive transport and waterflow on an Odd Dimension 2 grid – Notice technique et verification. *Technical report, Mines ParisTech, CIG/ARMINES, LHM/RD/03/05*, 108 p.

Madé, B. (1991). Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche. *PhD thesis*, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Majima, H., Awakura, Y., Mishima, T. (1985). The Leaching of Hematite in Acid Solutions. *Metallurgical Transactions B*, vol. 16, issue 1, 23-30.

Marsily, G. De (1981). Hydrogeologie Quantitative. Masson, 216 p.

McKibben, M.A. and Barnes, H.L. (1986). Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions : Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 50, 1509-1520.

Morse, J.W. (1983). The Kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. In : Carbonates: mineralogy and chemistry. R.J. Reeder (edit). *Reviews in Mineralogy*, vol. 11, 227-264.

Nesterov, G.P. et Tyupenko, A.S. (2004). Rapport des résultats de l'exploration détaillée de la parcelle de Tortkuduk du gisement de Muyunkum pour 1987-2004, avec le calcul des réserves d'après l'état du 01.01.2004. Carte au 1:50000. Ministère de l'énergie et des ressources minérales/SA *Volkov Geologie. Document inédit*.

Nos, J. (2011). Modèle conceptuel d'une exploitation d'uranium par récupération *in situ* - Interprétation des données de production et apport de la modélisation du transport réactif en milieu hétérogène. *PhD thesis*, *Mines ParisTech*.

Oelkers, E.H. (2001). General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 65, 3703-3719.

Offeddu, F. G., Cama, J., Soler, J. M., Ayora, C. The passivation of calcite during the treatment of acid mine drainage. Laboratory experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Supplement, vol. 23, n°12, 3579-3588.

Orton, R. and Unwin, P.R. (1993). Dolomite dissolution kinetics at low pH: a channel flow study. *Royal Society Of Chemistry Faraday Transactions*, vol. 89, 3947–3954.

Palandri, J.L. and Kharaka, Y.K. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. *USGS, open file report n°2004-1068* .

Petrov, N. (1998). Gisements d'uranium d'infiltration en couches épigénétiques du Kazakhstan. *Geology of Kazakhstan*, 2:22-39.

Plummer, L.N., and Busenberg, E. (1982). The kinetics of dissolution of dolomite in CO_2-H_2O systems at 1.5 to 65 degrees C and 0 to 1 atm PCO_2, evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46. 1011-1040

Raines, M.A. and Dewers, T.A. (1997). Mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst. *Chemical Geology*, vol. 140, Issues 1-2, 29-48.

Rimstidt, J. D. and Barnes, H. L. (1980). The kinetics of silica–water interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 44, 1683–1700.

Schmitt, J-M. (2002). Analyse des dépôts observés sur les pompes des puits producteurs P41 et P43 DU polygone d'essai de Muyunkum. *Document inédit, Mines ParisTech*, 3p.

Schmitt, J-M. et Lagneau, V. (2004). Modélisation de l'impact prévisionnel de l'exploitation par ISL du gisement uranifère de Tortkuduk (Kazakhstan). *Armines, LHM/RD/04/45*.

Schnoor, J.L. (1990). In : *Aquatic Surface Chemistry*, chapter Kinetics of chemical weathering: a comparison of laboratory and field weathering rates. 475-504, Stumm, W. (ed.), Wiley, J. New York.

Seïtassanov, N. (2002). Communication orale à J-M.Schmitt sur l'écologie et l'hydrogéologie du bassin de Chu-Saryssu. Volkovgeologie.

Sergun, V. Géologue en chef Stepnoe-Gisement d'Uvanas (2002). Communication orale à J-M.Schmitt sur le cadre géologique et hydrogéologique du bassin de Chu-Saryssu.

Shudel et al. (2002). Utilisation des traceurs artificiels en hydrogéologie – *Guide pratique. Rapp. OFEG, Sér. Géol*. 3.

Sidhu, P.S., Gilkes, R.J., Cornell, R.M., Posner, A.M., and Quirk, J.P. (1981). Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. *Clays Clay Min*., vol. 29, 269–276.

Stillings, L.L. and Brantley, S.L. (1995). Feldspar dissolution at 25℃ and pH 3. Reaction stoichiomet ry and the effect of cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, 1483-1496.

Torrero, M. E., Baraj, E., de Pablo, J., Giménez, J. and Casas, I. (1997). Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH. *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 29, pp. 261–267.

Van der Lee, J. (2003). Reactive transport modeling withHYTEC. User's guide and tutorial. *Technical report, Mines ParisTech, CIG/ARMINES, LHM/RD/03/10*, 63p.

Van der Lee, J. et De Windt, L. (2002). CHESS tutorial and cookbook, updated for version3.0. User'smanual. *Technical report, Mines ParisTech, CIG/ARMINES, LHM/RD/02/13*, 112p.

Wollast, R. (1967). Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 31, Issue 4, 635-648.

Wollast, R. (1990). Rate and mechanism of dissolution of carbonates in the system $CaCO_3$-$MgCO_3$. In : *Aquatic Chemical kinetics, Reaction and Rates of Processes in Natural Water*, 431-445, Stumm, W. (ed), Wiley, J. New York.

Xie, J. and Dunlop, A.C. (1998). Dissolution rates of metals in Fe oxides : implications for sampling ferruginous materials with significant relict Fe oxides. Journal *of Geochemical Exploration*, vol. 61, 213-232.

Xu, T., Apps, J. A., and Pruess, K. (2004). Numerical simulation to study mineral trapping for CO_2 disposal in deep aquifers. *Applied Geochemistry*, vol. 19, Issue 6, 917-936.

Youdine, S. et Efremov, G. (1997). Estimation de la situation radiologique et hydrochimique de l'hydrosphère souterraine dans les limites du champ minier Kanjugan-Muyunkumayant le but de choisir et de justifier la méthode de réhabilitation des terrains de lixiviation in situ. SA *Volkov géologie/NPF Verchina, Almaty, (traductions)* 49p. + Annexes.

7. Liste des Figures

Figure 1 : Bloc 3D d'une exploitation par ISR. **1**

Figure 2 : Diagramme Eh-pH de solubilité de l'uranium. **2**

Figure 3 : Formation des gisements de type Roll-front. **6**

Figure 4 : Localisation de l'exploitation étudiée au Kazakhstan. **7**

Figure 5 : Géologie simplifiée du bassin de Chu-Saryssu. **7**

Figure 6 : Lithostratigraphie du bassin de Chu-Saryssu. **8**

Figure 7 : Cartographie des fronts minéralisés dans les formations du paléogène dans le secteur Kanjougan-Tortkuduk. **10**

Figure 8 : Permis et bloc miniers du projet Tortkuduk replacés dans la zonalité régionale et la piézométrie de l'Uyuk. **11**

Figure 9 : Hydrogéologie régionale du secteur Tortkuduk-Tasty-Zhuantobé. **12**

Figure 10 : Localisation des 2 zones d'échantillonnage (TSU et TNU).. ..... **16**

Figure 11 : Photographies de 3 échantillons prélevés à TSU.. ..... **16**

Figure 12 : Coupe Volkov 94 schématisée du gisement TSU dans la zone d'implantation des forages d'échantillonnage. **18**

Figure 13 : Coupe Z43-11903 Katco schématisée du gisement TSU dans la zone d'implantation des forages d'échantillonnage. **19**

Figure 14 : Résultats de l'analyse granulométrique du composite TSU. Analyses SEPA **20**

Figure 15 : Coupe schématisée P140 Katco du gisement TNU dans la zone d'implantation des forages d'échantillonnage. **22**

Figure 16 : Résultats des analyses granulométriques des composites TNU. **26**

Figure 17 : Comparaison des compositions chimiques des 3 composites testés. **27**

Figure 18 : Agitateur rotatif HEIDOLF Reax 20 (vitesse de rotation : 15 t/min) et flacons en polypropylène de 1L utilisés pour les essais batch. **28**

Figure 19 : Temps de contact testés pour les essais batch TNU. **28**

Figure 20 : Évolution de la concentration en uranium dans les solutions des essais batchs. **31**

Figure 21 : Évolution des paramètres physico-chimiques dans les solutions des batchs. **32**

Figure 22 : Comparaison des concentrations en éléments dissous et des valeurs de pH dans les solutions des batchs à l'eau déminéralisée et des batchs à l'acide. **34**

Figure 23 : Évolution des concentrations en sodium et potassium au cours des essais batchs. **35**

Figure 24 : Évolution des concentrations en calcium et magnésium au cours des essais batchs. **36**

Figure 25 : Évolution des concentrations molaires en calcium et magnésium dans les solutions des batchs. **38**

Figure 26 : Évolution des concentrations en fer au cours des essais batch. **39**

Figure 27 : Évolution des concentrations en aluminium et silice, au cours des essais batchs. **40**

Figure 28 : Évolution des ratios molaires Al/Si, Al/Na, et Al/(Na+K) au cours des essais batchs. **41**

Figure 29 : Nacelle et tampon utilisés pour le remplissage des colonnes **42**

Figure 30 : Schéma du dispositif utilisé pour la mise en eau initiale des colonnes. **42**

Figure 31 : Schémas des dispositifs expérimentaux utilisés pour les essais sur colonnes **44**

Figure 32 : Photographie du dispositif utilisé pour les essais sur colonnes. **44**

Figure 33 : Photographie du dispositif de circulation de la solution type "nappe" en circuit fermé **45**

Figure 34 : Échantillonneur **45**

Figure 35 : Photographie du dispositif de mesure de perte de charge (capteur de pression) et d'injection de traceur utilisés pour les essais colonne TNU **46**

Figure 36 : Schéma du nouveau dispositif expérimental utilisé pour les essais colonne TNU. **46**

Figure 37 : Photographie d'une des pièces porte-électrode usinée pour les essais colonnes TNU. **48**

Figure 38 : Photographie du précipité observé sur la cellule de conductivité. **48**

Figure 39 : Évolution des paramètres physico-chimiques de la réserve de solution type "nappe" au cours de la phase 1 des essais. **50**

Figure 40 : Évolution du cumul L/S en fonction du temps lors de la phase de rinçage des colonnes TNU. **52**

Figure 41 : Évolution des paramètres physico-chimiques des solutions de sortie des colonnes lors de la phase de rinçage des essais. **54**

Figure 42 : Dissolution et récupération de l'uranium lors de la phase de rinçage des essais. **56**

Figure 43 : Évolution du pH, Eh et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie de la colonne TSU au cours de la phase de rinçage des essais. **58**

Figure 44 : Évolution du Eh, pH et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie des colonnes TNU_RED en phase de rinçage des essais. **60**

Figure 45 : Évolution du Eh, pH et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie des colonnes TNU_OX en phase de rinçage des essais. **62**

Figure 46 : Évolution de la concentration en silice dans les solutions de sortie des colonnes lors de la phase de rinçage des essais. **63**

Figure 47 : Évolution de la conductivité électrique, du pH et du Eh des solutions des colonnes lors de la phase de "mise à l'équilibre" des essais. **64**

Figure 48 : Comparaison de l'évolution du L/S en fonction du temps pour toutes les colonnes lors de la phase de lixiviation acide des essais. **67**

Figure 49 : Évolution de la conductivité, du pH et du potentiel redox dans les solutions de sortie de colonnes lors de la phase de lixiviation acide des essais. **68**

Figure 50 : Comparaison des évolutions des valeurs de conductivité en fonction du temps et du cumul de solution percolée lors de la phase de lixiviation acide des essais. **70**

Figure 51 : Comparaison des évolutions des valeurs de pH et Eh en fonction du L/S des solutions de sortie des colonnes RED1 et RED2 lors de la phase de lixiviation acide des essais. **71**

Figure 52 : Résultats de simulations thermodynamiques CHESS sur la solubilité des carbonates, du gypse, de l'alunite et de la jarosite en fonction du pH. **72**

Figure 53 : Dissolution et récupération de l'uranium lors de lixiviation acide des essais. **72**

Figure 54 : Évolution du Eh, pH et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie de la colonne TSU lors de la phase de lixiviation acide des essais. **74**

Figure 55 : Évolution du Eh, pH et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie des colonnes TNU_RED lors de la phase de lixiviation acide des essais. **76**

Figure 56 : Évolution du Eh, pH et des concentrations en éléments chimiques dans les solutions de sortie des colonnes TNU_OX lors de la phase de lixiviation acide des essais. **78**

Figure 57 : Évolution des ratios molaires Fe/K, Al/K, et Si/Al au cours de la phase 3 des essais. **80**

Figure 58 : Évolution des paramètres hydrodynamiques des colonnes TSU. **83**

Figure 59 : Évolution des paramètres hydrodynamiques des colonnes TNU_RED. **84**

Figure 60 : Évolution des paramètres hydrodynamiques des colonnes TNU_OX. **85**

Figure 61 : Courbes de restitution des traceurs lors des 3 essais de traçage sur les colonnes TNU_OX. **86**

Figure 62: Synthèse des essais batch. **88**

Figure 63: Synthèse de la phase de rinçage des essais colonnes (phase1). **90**

Figure 64: Synthèse de la phase de lixiviation acide des colonnes (Phase 3). **92**

Figure 65 : Schéma du fonctionnement du couplage géochimie-transport du code HYTEC. **97**

Figure 66 : Résumé des mécanismes de dissolution de quelques silicates en conditions acides. **103**

Figure 67 : Représentation du système "colonne" simple. **109**

Figure 68 : Résultats des simulations des essais batch : pH et Eh. **114**

Figure 69 : Résultats des simulations des essais batch : Uranium et Fer. **116**
Figure 70 : Résultats des simulations des essais batch : Calcium et Magnésium **118**
Figure 71 : Résultats des simulations des essais batch – Aluminosilicates et sels **120**
Figure 72 : Évolutions des pH simulés et des minéraux associés. **122**
Figure 73 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – pH **122**
Figure 74 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Ca **124**
Figure 75 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Mg **124**
Figure 76 : Évolution des pH simulés et des carbonates lors des simulations. **125**
Figure 77 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Al. **126**
Figure 78 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – K. **126**
Figure 79 : Comparaison des évolutions des pH et des quantités d'alunite. **127**
Figure 80 : Évolution des pH et des oxydes de fer durant les simulations. **128**
Figure 81 : Évolution du fer en solution et des oxydes de fer lors des simulations. **128**
Figure 82 : Comparaison des évolutions des pH et des quantités d'hématite_2 en bout de colonne. **128**
Figure 83 : Évolution du Eh et des oxydes de fer durant les simulations. **129**
Figure 84 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Fer. **129**
Figure 85 : Évolution des Eh, de l'uraninite, et de l'hématite_2 durant les simulations. **130**
Figure 86 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Uranium. **130**
Figure 87 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Sodium. **132**
Figure 88 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Silice **132**
Figure 89 : Évolution du gypse, de l'alunite et des sulfates simulés. **134**
Figure 90 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Sulfate. **134**
Figure 91 : Évolution des valeurs de la pyrite et du Eh durant les simulations. **135**
Figure 92 : Évolution du Eh et minéraux associés durant les simulations. **136**
Figure 93 : Résultats des simulations de la phase de lixiviation acide des essais colonnes – Eh. **136**
Figure 94: Synthèse de la simulation numérique des essais colonne. **138**
Figure 95 : Résultats des tests de simulation pour une récupération en uranium de 85%. **142**
Figure 96 : Résultats des tests de simulation - Évolution de la récupération en uranium **142**
Figure 97 : Résultats des tests de simulation - Évolution des précipitations secondaires. **144**
Figure 98: Comparaison des précipitations secondaires pour des solutions d'attaque à 8 g/L et 15 g/L d'H_2SO_4. **144**
Figure 99 : Résultats du test de simulation usine. **146**
Figure 100: Comparaison des précipitations à 8 g/L et 15 g/L d'H_2SO_4 pour des solutions d'attaque chargées. .. **146**

8. Liste des Tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère Uyuk à Tortkuduk. **14**

Tableau 2 : Données hydrochimiques récentes sur la nappe de l'Uyuk dans le secteur de Tortkuduk. **14**

Tableau 3 : Composition chimique des sables minéralisés de l'Uyuk dans le secteur de Tortkuduk..... **14**

Tableau 4 : Caractéristiques des 24 échantillons ayant servi à la préparation du composite TSU.. ..... **20**

Tableau 5 : Composition chimique du composite TSU – Éléments majeurs. Analyses SEPA..... **20**

Tableau 6 : Résultats des analyses DRX des composites TSU et TNU.. ..... **21**

Tableau 7 : Caractéristiques des 14 échantillons ayant servi à la préparation du composite TNU_RED. **24**

Tableau 8 : Caractéristiques des 19 échantillons ayant servi à la préparation du composite TNU_OX..... **24**

Tableau 9 : Étude de la représentativité chimique des lots de composite TNU. **26**

Tableau 10 : Composition chimique des composites TNU – Éléments majeurs. **26**

Tableau 11 : Résultats des analyses chimiques effectuées après redissolution des précipités. **48**

Tableau 12 : Comparatif des concentrations naturelles en éléments majeurs de la nappe de l'Uyuk et des solutions type "nappe" reconstituées pour les essais colonnes. **49**

Tableau 13 : Concentrations des pics de sodium en mEq/Len début de percolation acide. **75**

Tableau 14 : Résultats de l'interprétation du traçage 2 de la colonne OX3 ..... **86**

Tableau 15 : Récapitulatif des minéraux et cinétiques de réaction pris en compte dans la modélisation..... **106**

Tableau 16 : Récapitulatif des caractéristiques des modèles hydrogéochimiques pour la simulation des essais en laboratoire. **111**

Tableau 17 : Caractéristiques des solutions d'injection pour les simulations des essais colonnes..... **111**

9. Annexes

TSU

Test colonne n°	**TSU**
Début du test (mise en eau)	12/10/2007
Échantillon n°	TSU 1+2+4 10/2007
Teneur en U (ppm)	1794
Masse d'U (g)	
Effluent utilisé	eau nappe + H_2SO_4 15g/L + Fe^{3+} 0,2g/L
Diamètre interne colonne (cm)	4,40
Longueur en minerai (cm)	49,80
Masse de minerai (g)	1090,8
PV (ml)	298,50
Volume colonne minerai (ml)	
Densité mesurée du solide (g/cm3)	1,44
Densité calculée du solide (g/cm3)	2,38
Porosité (%) volume mesuré	39,42%

TSU - phase 1 - rinçage

Débit : 1 PV/jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
6	59,96	0,05	-	2,78E-09	-	4,1	474	11,60	1370	± 69
12	86,93	0,13	-	4,02E-09	-	4,4	509	6,54		
18	91,28	0,22	-	4,23E-09	-	3,8	577	5,14		
24	88,59	0,30	-	4,10E-09	-	4,0	565	4,52		
30	89,62	0,38	-	4,15E-09	-	3,8	584	4,14	196	± 9,9
36	90,50	0,46	-	4,19E-09	-	3,6	598	3,95		
42	90,58	0,55	-	4,19E-09	-	3,4	613	3,61		
48	87,96	0,63	-	4,07E-09	-	3,5	613	2,93		
54	89,78	0,71	-	4,16E-09	-	3,5	632	2,37	20,9	± 1,09
60	90,22	0,79	-	4,18E-09	-	3,4	660	1,50		
66	88,95	0,87	-	4,12E-09	-	3,6	660	1,04		
72	90,26	0,96	-	4,18E-09	-	3,3	676	1,46		
78	79,70	1,03	-	3,69E-09	-	4,9	533	0,67	8,46	± 0,449
84	77,03	1,10	15	3,57E-09	7,79E-06	5,7	433	0,64		
90	77,61	1,17	15	3,59E-09	7,85E-06	5,7	445	0,62		
96	78,67	1,24	-	3,64E-09	-	5,9	418	0,62		
102	75,82	1,31	14,5	3,51E-09	7,93E-06	5,7	439	0,63	6,04	± 0,353
108	77,72	1,39	14,5	3,60E-09	8,13E-06	6,0	416	0,61		
114	77,81	1,46	-	3,60E-09	-	6,0	416	0,61		
120	75,86	1,53	-	3,51E-09	-	5,9	427	0,60		
126	76,99	1,60	14,5	3,56E-09	8,05E-06	6,2	407	0,59	5,41	± 0,331
132	76,13	1,67	14,5	3,52E-09	7,96E-06	5,1	536	0,61		
138	73,47	1,73	-	3,40E-09	-	6,2	402	0,59		
144	75,84	1,80	-	3,51E-09	-	4,9	531	0,60		
150	75,92	1,87	14,5	3,51E-09	7,94E-06	6,5	356	0,58	4,71	± 0,258
152	37,92	1,91	12	3,51E-09	9,59E-06	6,2	503	0,58		

TSU - phase 2 - mise à l'équilibre

Débit : 0.5 PV/Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
6			10,0			7,0	434	-		
24			9,5			7,4	527	0,60		
30			8,5			7,4	527	0,60		
96			9,2			6,0	382	0,59		
102			9,6			6,3	364	0,59		
120			10,2			6,1	371	0,60		

TSU - phase 3 - lixiviation acide

Débit : 1 PV /Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (cm)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
6	61,67	0,06	15,5	2,86E-09	6,03E-06	5,4	424	0,66	7,86	±0,402
12	72,38	0,12	-	3,35E-09	7,08E-06	5,9	388	0,64		
18	73,24	0,19	15,7	3,39E-09	-	5,7	399	0,63		
24	74,36	0,26	-	3,44E-09	7,18E-06	5,1	419	1,62		
30	73,73	0,33	17,5	3,41E-09	6,39E-06	4,6	438	5,28	3630	±182
36	73,33	0,39	-	3,39E-09	-	4,3	423	7,55		
42	74,81	0,46	21	3,46E-09	-	3,8	458	8,83		
48	75,06	0,53	-	3,48E-09	5,42E-06	1,9	582	16,9		
54	72,13	0,60	22,2	3,34E-09	4,93E-06	1,5	588	35,4	625	±35,3
60	72,18	0,66	-	3,34E-09	-	1,4	596	51,3		
66	73,90	0,73	25,3	3,42E-09	-	1,3	595	58,3		
72	74,20	0,80	-	3,44E-09	4,45E-06	1,3	594	61,6		
78	78,62	0,87	26	3,64E-09	4,59E-06	1,3	591	69,8	90,2	±4,54
84	67,23	0,93	-	3,11E-09	-	1,3	588	72,7		
90	69,70	1,00	-	3,23E-09	-	1,3	584	71,1		
96	70,91	1,06	-	3,28E-09	-	1,3	582	70,3		
102	72,15	1,13	-	3,34E-09	-	1,3	581	64,0	41	±2,35
108	71,66	1,19	-	3,32E-09	-	1,3	580	70,4		
114	71,16	1,26	-	3,29E-09	-	1,3	580	70,6		
120	72,12	1,32	-	3,34E-09	-	1,3	581	69,7		
126	73,60	1,39	-	3,41E-09	-	1,3	581	69,6	13,8	±0,69
132	74,32	1,46	-	3,44E-09	-	1,3	580	68,9		
138	73,58	1,53	-	3,41E-09	-	1,3	578	68,7		
144	76,60	1,60	28,8	3,55E-09	4,03E-06	1,3	578	68,1		
150	56,63	1,65	29,5	2,62E-09	2,91E-06	1,3	576	69,8	8,98	±0,482
156	76,55	1,72	-	3,54E-09	-	1,3	576	69,0		
162	75,85	1,79	-	3,51E-09	-	1,3	575	68,5		
168	73,48	1,86	28,8	3,40E-09	3,87E-06	1,3	574	68,7		
174	75,03	1,93	29,5	3,47E-09	3,86E-06	1,3	573	69,9	6,93	±0,383
180	73,13	1,99	-	3,39E-09	-	1,3	573	69,9		
186	73,42	2,06	-	3,40E-09	-	1,3	573	69,3		
192	71,86	2,13	32,2	3,33E-09	3,39E-06	1,3	572	68,9		
198	62,90	2,18	-	2,91E-09	-	1,3	563	83,3	14,7	±0,735
204	69,61	2,25	26,5	3,22E-09	3,98E-06	1,4	559	51,5		
210	71,91	2,31	-	3,33E-09	-	1,4	558	52,4		
216	73,43	2,38	-	3,40E-09	-	1,4	557	54,0		
222	67,75	2,44	35	3,14E-09	2,94E-06	1,4	554	59,6	5,51	±0,307
228	72,05	2,51	38	3,34E-09	2,88E-06	1,4	553	63,0		
234	71,68	2,57	-	3,32E-09	-	1,4	553	65,4		
240	70,80	2,64	-	3,28E-09	-	1,4	553	68,2		
246	75,80	2,71	43,5	3,51E-09	2,64E-06	1,4	552	70,9	2,19	±0,205
252	73,17	2,78	43,5	3,39E-09	2,55E-06	1,4	552	71,6		
258	72,75	2,84	-	3,37E-09	-	1,4	552	71,9		
264	77,64	2,91	-	3,59E-09	-	1,4	553	71,7		
270	66,39	2,97	45,5	3,07E-09	2,21E-06	1,3	556	73,5	2,46	±0,125
276	73,44	3,04	46,3	3,40E-09	2,41E-06	1,3	557	72,9		
282	74,24	3,11	-	3,44E-09	-	1,3	557	72,1		
288	73,41	3,18	-	3,40E-09	-	1,3	557	71,5		
294	72,80	3,24	49	3,37E-09	2,25E-06	1,4	557	-	2,44	±0,123
300	66,70	3,30	49	3,09E-09	2,06E-06	1,3	555	-		
306	69,00	3,37	-	3,19E-09	-	1,3	555	-		
312	67,70	3,43	-	3,13E-09	-	1,3	555	-		
318	74,10	3,50	-	3,43E-09	-	1,3	555	-	2,11	±0,117
324	70,40	3,56	-	3,26E-09	-	1,3	554	-		
330	72,40	3,63	-	3,35E-09	-	1,3	554	-		
336	76,60	3,70	-	3,55E-09	-	1,3	554	-		
342	66,70	3,76	-	3,09E-09	-	1,3	554	-	1,95	±0,098
348	70,90	3,83	-	3,28E-09	-	1,3	553	-		
354	75,00	3,89	-	3,47E-09	-	1,3	553	-		
360	82,70	3,97	-	3,83E-09	-	1,3	553	-		

TSU - analyses chimiques des percolats

	phase	phase 1							phase 2		phase 3																
	Cumul heures	éluat	24	48	72	96	144	152	éluat	120	éluat	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	264	288	312	336	360
	Cumul L/S		0,30	0,63	0,96	1,24	1,80	1,91				0,26	0,53	0,80	1,06	1,32	1,60	1,86	2,13	2,38	2,64	2,91	3,18	3,43	3,70	3,97
Mesures de terrain	T en °C	-	18,0	18,0	18,0	16,0	16,0	16,0	-	14,5	-	15,8	15,3	14,2	16,0	16,0	16,0	15,7	15,5	15,2	13,5	15,0	15,5	15,0	15,0	15,0
	pH	7,00	4,00	3,50	3,30	5,90	4,90	6,20	7,00	6,00	1,09	5,08	1,87	1,34	1,26	1,25	1,27	1,28	1,29	1,38	1,39	1,38	1,33	1,31	1,32	1,33
	Eh	442	565	613	676	418	531	503	442	371	780	419	582	594	582	581	578	574	572	557	553	553	557	555	554	553
	Cond mS/cm	-	4,52	2,93	1,46	0,62	0,60	0,58	-	0,60	-	1,62	16,87	61,6	70,3	69,7	68,1	68,7	68,9	54,0	68,2	71,7	71,5	-	-	-
Anions en mg/L	HCO_3^-	153,7	-	-	-	3,66	12,8	2,44	153,7	-	153,7	13,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	F^-	0	0,50	0,25	0,10	0,05	1,00	0,05	0	< 20	0	0,10	2,50	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	20,0
	Cl^-	125	277	97,1	104	119	108	122	125	196	125	105	105	214	175	260	187	139	277	156	217	202	147	185	181	149
	NO_2^-	0	0,50	0,25	0,10	0,05	1,00	0,05	0	< 20	0	0,10	2,50	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	20,0
	Br^-	0	0,50	0,25	0,10	0,05	1,00	0,05	0	< 20	0	0,10	2,50	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	TSU	5,00	5,00	20,0
	NO_3^-	0	15,2	6,46	2,75	1,95	15,7	1,46	0	19221	0	1,01	2,5	3 288	345	150	624	5,00	422	176	264	92,2	5,00	13 123	16 698	15 573
	SO_4^{--}	32,1	4 729	2 216	459	84,5	5 411	61,8	32,1	382	32,1	197	6 895	20 481	18 626	21189	14 297	16 017	13 499	14 883	17 238	17 265	15 408	15 275	16 944	14 124
Cations en mg/L	Li^+	0	0,20	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05	0	< 1	0	0,05	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
	Na^+	123	387	59,7	48,8	66,4	96,7	84,9	123	103	123	157	692	148	140	155	124	153	130	175	135	143	153	147	148	155
	NH_4^+	0	16,4	5,40	4,79	2,84	3,67	3,11	0	4,27	0	0,05	0,20	9,70	11,14	4,63	12,09	7,05	5,15	7,58	11,99	4,83	0,20	3,18	17,05	0,20
	K^+	8,52	47,2	33,6	11,1	7,18	15,7	5,65	8,52	4,16	8,52	5,37	67,52	119,60	38,98	33,59	30,80	43,58	44,03	110,6	96,5	60,56	40,76	41,54	39,95	36,09
	Mg^{++}	6,00	473	184	19,2	3,37	22,5	1,57	6,00	1,07	6	3,43	222,3	122,4	47,53	48,80	51,61	66,32	76,03	230,7	192,65	70,46	53,06	69,77	64,57	52,15
	Ca^{++}	13,6	493	514	123	33,2	25,0	18,2	13,6	18,7	13,6	34,16	636,7	648,8	515,5	297,2	65,53	44,24	41,73	62,70	46,23	32,69	35,17	37,15	41,72	41,32
Silice en mg/L	SiO_2 (aq)	27,6	32,4	24,1	21,2	20,9	89,9	10,9	27,6	23,7	27,6	9,10	107,1	71,2	97,6	77,2	94,5	89,1	82,4	85,1	86,7	98,8	97,9	86,4	80,0	64,5
Métaux en mg/L	Fe	0,50	47,3	6,05	5,15	0,31	115	0,02	0,50	10,5	200	0,70	648,7	1 602	471,2	349,2	260,9	333,1	292,4	791,8	653,3	238,2	178,9	191,9	186,3	191,5
	Cu	0	0,49	0,35	0,21	0,02	0,24	0,01	0	2,30	0	0,004	8,14	11,60	1,98	1,16	0,71	0,55	0,51	0,68	0,47	0,26	0,28	0,25	0,18	0,17
	Pb	0	0,02	0,01	0,01	0,00	0,21	0,33	0	< 1	0	0,0005	0,584	1,87	1,075	0,58	0,52	0,35	0,396	0,40	0,417	0,483	0,356	0,255	0,268	0,287
	Zn	0	3,00	0,94	0,16	0,05	0,29	0,03	0	29,0	0	0,033	3,99	4,58	0,89	0,82	0,68	0,76	0,68	1,88	1,37	0,69	0,55	0,46	0,44	0,49
	Mn	0	20,9	6,84	0,77	0,19	0,49	0,10	0	94,0	0	0,21	10,71	3,19	1,62	1,45	1,13	1,23	1,45	4,54	3,98	1,23	0,89	1,06	1,05	0,93
	Al	0	29,5	17,7	6,07	0,51	47,1	0,03	0	18,3	0	0,235	117,6	339,9	190,3	154,6	101,2	132,2	110,0	298,9	319,1	103,1	105,6	107,3	85,08	81,53
	U	0	1 370	196,0	20,9	8,46	5,41	4,71	0	-	0	7,86	3630	625	90,2	41	13,8	8,98	6,93	14,7	5,51	2,19	2,46	2,44	2,11	1,95
	incertitude U	0	± 69	± 9,9	± 1,09	± 0,449	± 0,331	± 0,258	0	-	0	±0,402	±182	±35,3	±4,54	±2,35	±0,69	±0,482	±0,383	±0,735	±0,307	±0,205	±0,125	±0,123	±0,117	±0,098

TNU_RED1 - faciès réduit

Test colonne n°	**RED_1**
Début du test (mise en eau)	17/03/2009
Échantillon n°	composite TNU090507
Teneur en U (ppm)	750
Masse d'U (g)	0,937
Effluent utilisé	type nappe + H2SO4 8g/L
Diamètre interne colonne (cm)	4,40
Longueur en minerai (cm)	49,80
Masse de minerai (g)	1248,8
PV (ml)	237,80
Volume colonne minerai (ml)	757,22
Densité mesurée du solide (g/cm3)	1,65
Densité calculée du solide (g/cm3)	2,40
Porosité (%) volume mesuré	31,40%

TNU_RED1 - phase 1 - rinçage

Débit : 1 PV/jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
6	48,5	0,04	0,09	6,74E-09	-	7,97	352	9,79	149	± 7,5
12	64,4	0,09	0,11	8,94E-09	-	8,51	340	2,61		
18	66,4	0,14	0,10	9,22E-09	1,0E-05	8,46	341	1,15		
24	66,6	0,20	0,11	9,25E-09	9,3E-06	8,52	338	1,27		
30	64,4	0,25	0,11	8,94E-09	8,6E-06	8,04	352	1,20	69,1	± 3,5
36	65,0	0,30	0,11	9,03E-09	9,1E-06	6,92	306	1,19		
42	64,7	0,35	0,10	8,99E-09	1,0E-05	7,55	347	1,21		
48	63,1	0,40	0,11	8,76E-09	8,8E-06	8,01	350	1,08		
54	62,4	0,45	0,11	8,67E-09	8,6E-06	8,12	348	1,03	57,7	± 2,92
60	63,9	0,50	0,10	8,88E-09	9,5E-06	7,81	360	0,96		
66	56,1	0,55	0,09	7,79E-09	9,5E-06	8,32	361	1,13		
72	53,4	0,59	0,10	7,42E-09	8,5E-06	8,33	364	1,07		
78	55,8	0,64	0,10	7,75E-09	8,7E-06	8,34	367	1,12	49,8	± 2,49
84	56,0	0,68	0,10	7,78E-09	8,9E-06	8,34	367	1,01		
90	59,7	0,73	0,09	8,29E-09	1,0E-05	8,34	366	0,96		
96	59,2	0,78	0,10	8,22E-09	9,0E-06	8,34	365	0,94		
102	59,2	0,82	0,09	8,22E-09	9,5E-06	8,30	367	0,93	37,6	± 1,89
108	60,8	0,87	0,09	8,44E-09	1,0E-05	8,21	368	0,94		
114	64,0	0,92	0,09	8,89E-09	1,1E-05	8,15	370	0,94		
120	61,5	0,97	0,10	8,54E-09	9,2E-06	8,28	365	0,90		
126	64,0	1,02	0,10	8,89E-09	9,6E-06	8,30	367	0,88	34,7	± 1,74
132	63,0	1,07	0,09	8,75E-09	1,0E-05	8,07	372	0,87		
138	61,2	1,12	0,09	8,50E-09	1,0E-05	8,17	350	0,86		
144	16,8	1,14	0,00	2,33E-09	-	8,34	352	0,95		

TNU_RED1 - phase 2 - mise à l'équilibre

Débit : 0.5 PV/Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
24						7,57	386	0,78		
48						7,66	406	0,79		
66						8,04	401	0,85		
96						7,99	448	0,83		

TNU_RED1 - phase 3 - lixiviation acide

Débit : 1 PV /Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
6	49,8	0,04	0,09	2,31E-09	8,3E-06	8,29	473	1,00	58,6	± 2,98
12	57,9	0,09	0,10	2,68E-09	8,7E-06	8,31	468	1,00		
18	57,4	0,13	0,12	2,66E-09	7,3E-06	8,25	463	1,00		
24	59,0	0,18	0,13	2,73E-09	6,8E-06	8,20	459	2,09		
30	58,8	0,23	0,17	2,72E-09	5,2E-06	8,39	441	6,01	449	± 22,8
36	60,2	0,27	0,17	2,79E-09	5,5E-06	8,02	441	7,95		
42	56,1	0,32	0,14	2,60E-09	5,9E-06	8,00	436	7,61		
48	59,2	0,37	0,13	2,74E-09	6,8E-06	8,13	381	7,30		
54	57,7	0,41	0,12	2,67E-09	7,5E-06	5,43	320	6,20	2090	± 106
60	61,5	0,46	0,10	2,85E-09	9,2E-06	3,91	469	6,70		
66	60,8	0,51	0,09	2,81E-09	1,0E-05	2,11	592	11,45		
72	61,0	0,56	0,09	2,82E-09	1,0E-05	1,66	617	23,0		
78	60,9	0,61	0,11	2,82E-09	8,8E-06	1,51	628	29,5	674	± 35,2
84	61,9	0,66	0,10	2,87E-09	9,2E-06	1,47	629	32,6		
90	56,3	0,70	0,09	2,61E-09	9,3E-06	1,33	629	35,8		
96	36,7	0,73	0,09	1,70E-09	6,0E-06	1,3	615	37,8		
102	-	0,73	0,01	-	-	-	-	-	496	± 25,4
108	0,20	0,73	0,01	9,26E-12	4,7E-07	-	-	-		
114	4,10	0,74	0,01	1,90E-10	4,6E-06	-	-	-		
120	46,3	0,77	0,10	2,14E-09	7,1E-06	1,29	599	37,5		
126	60,9	0,82	0,11	2,82E-09	8,3E-06	1,3	599	37,2	106	± 5,4
132	61,3	0,87	0,10	2,84E-09	9,1E-06	1,3	592	37,3		
138	61,6	0,92	0,08	2,85E-09	1,1E-05	1,3	584	36,4		
144	59,9	0,97	0,09	2,77E-09	1,0E-05	1,41	589	37,0		
150	60,2	1,02	0,10	2,79E-09	8,8E-06	1,42	583	38,3	31,3	± 1,59
156	64,1	1,07	0,09	2,97E-09	1,1E-05	1,43	577	38,5		
162	38,8	1,10	0,08	1,80E-09	7,4E-06	1,44	575	38,5		
234	44,5	1,13	0,06	2,06E-09	1,2E-05	1,30	582	36,2	46,9	± 2,36
240	58,4	1,18	0,24	2,70E-09	3,6E-06	1,33	586	37,5		
246	60,9	1,23	0,24	2,82E-09	3,9E-06	1,33	582	36,8		
252	61,4	1,28	0,21	2,84E-09	4,4E-06	1,35	578	36,9		
258	57,7	1,33	0,18	2,67E-09	4,8E-06	1,29	584	37,2	15,9	± 0,8
264	59,4	1,37	0,17	2,75E-09	5,2E-06	1,36	591	39,0		
270	58,5	1,42	0,18	2,71E-09	5,0E-06	1,38	592	38,7		
276	58,5	1,47	0,17	2,71E-09	5,4E-06	1,37	589	38,3		
282	58,8	1,51	0,15	2,72E-09	5,8E-06	1,29	588	38,1	5,35	± 0,27
288	57,4	1,56	0,16	2,66E-09	5,4E-06	1,30	587	39,9		
294	57,9	1,61	0,17	2,68E-09	5,3E-06	1,32	590	39,4		
300	60,9	1,66	0,16	2,82E-09	5,9E-06	1,33	591	39,2		
306	48,9	1,69	0,14	2,26E-09	5,2E-06	1,31	591	38,8		

TNU_RED1 - analyses chimiques des percolats

	phase	phase 1					phase 2	phase 3				
	cumul heures		**12**	**24**	**132**	**144**			**60**	**132**	**252**	**306**
	percolats cumulés analysés	éluat	6/12	18/24	126/132	138/144	éluat	éluat	48/54/60	120/126/132	240/246/252	294/300/306
	cumul L/S		0,09	0,2	1,07	1,14			0,46	0,87	1,28	1,69
mesures pots	T ℃	18,0	-	-	-	-	18,0	-	19,3	19,6	18,8	19,5
	pH	7,00	8,13	8,54	8,28	8,26	7,00	-	4,49	1,27	1,26	1,21
	Eh corrigé	394	369	359	357	359	394	-	424	594	589	593
anions (mg/L)	HCO_3^-	72,3	631	396	183	165	72,3	<2	<2	<2	<2	<2
	F^-	<0.4	0,90	1,35	<0,8	<0,8	<0.4	<200	4,43	<0,8	<0,4	<0,4
	Cl^-	138	669	165	166	172	138	<400	238	169	175	175
	NO_2^-	<0.8	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<0.8	<400	<1,6	<1,6	<0,8	<0,8
	Br^-	<0.8	1,77	<1,6	<1,6	<1,6	<0.8	<0.8	<1,6	2,96	<0,8	<0,8
	NO_3^-	<0.8	9,7	<1,6	<1,6	<1,6	<0.8	<400	<1,6	<1,6	<0,8	<0,8
	SO_4^{--}	136	3 675	240	206	159	136	7960	6 730	11 100	9 500	10 300
cations (mg/L)	Li^+	<0.1	0,37	0,10	0,03	0,37	<0.1	<0.1	0,09	0,10	0,12	<0,05
	Na^+	132	977	162	111	150	132	123	207	156	140	133
	NH_4^+	<4	<40	<20	<20	-	<4	<4	<40	<40	<40	<40
	K^+	3,54	73,3	23,0	19,9	23,5	3,54	4,65	96,8	25,1	21,5	15,6
	Mg^{++}	10,5	253	14,2	17,6	284	10,5	9,4	350	40,0	40,0	23,0
	Ca^{++}	19,3	517	75,7	51,0	274	19,3	31,3	586	223	59,5	40,0
silice (mg/L)	SiO_2 (aq)	14,4	31,2	24,5	22,4	22,6	14,4	0,42	209	202	363	202
métaux (mg/L)	Fe	<0.1	0,45	0,17	0,35	0,37	<0.1	0,18	456	120	59,9	35,8
	Cu	<0.1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0.1	<0.1	2,83	0,33	0,23	0,15
	Pb	<0.1	0,28	0,15	0,05	0,24	<0.1	<0.1	1,95	0,59	0,46	0,30
	Zn	<0.1	0,47	<0,1	<0,1	<0,1	<0.1	<0.1	12,6	0,72	0,48	0,26
	Mn	<0.1	0,95	<0,1	<0,1	0,77	<0.1	<0.1	29,2	1,24	0,85	0,46
	Al	0,11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,11	<0.1	50,3	51,7	100	54,9
	U	0	223	111	63,5	34,8	0	0	2090*	106*	46,9*	5,35*
	incertitude U	0	± 11,2	± 5,66	± 1,9	± 1,79	0	0	± 106	± 5,4	± 2,36	± 0,27

*cumuls sur 24h qui ne correspondent pas rigoureusement aux cumuls des percolats analysés

TNU_RED2 - faciès réduit

Test colonne n°	**RED_2**
Début du test (mise en eau)	17/03/2009
Échantillon n°	composite TNU090507
Teneur en U (ppm)	695
Masse d'U (g)	0,867
Effluent utilisé	type nappe + H_2SO_4 8g/L + FeIII 0,3 g/L
Diamètre interne colonne (cm)	4,40
Longueur en minerai (cm)	49,80
Masse de minerai (g)	1248,1
PV (ml)	243,83
Volume colonne minerai (ml)	757,22
Densité mesurée du solide (g/cm3)	1,65
Densité calculée du solide (g/cm3)	2,43
Porosité (%) volume mesuré	32,20%

TNU_RED2 - phase 1 - rinçage

Débit : 1 PV/jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
6	36,9	0,03	0,026	5,1E-09	-	8,04	345	10,4	131	± 6,62
12	54,0	0,07	0,054	7,5E-09	-	8,31	339	3,47		
18	53,5	0,12	0,046	7,4E-09	1,8E-05	8,48	329	1,41		
24	61,2	0,16	0,053	8,5E-09	1,7E-05	8,44	327	1,16		
30	57,9	0,21	0,057	8,0E-09	1,5E-05	8,37	330	1,09	84,7	± 4,26
36	58,5	0,26	0,052	8,1E-09	1,7E-05	8,26	342	1,06		
42	57,6	0,30	0,046	8,0E-09	1,9E-05	8,38	335	1,06		
48	57,5	0,35	0,057	8,0E-09	1,5E-05	8,33	340	1,06		
54	56,2	0,40	0,057	7,8E-09	1,5E-05	8,21	350	1,02	76,8	± 3,85
60	53,5	0,44	0,050	7,4E-09	1,6E-05	7,97	353	1,00		
66	53,6	0,48	0,043	7,4E-09	1,9E-05	8,32	338	1,13		
72	53,4	0,52	0,048	7,4E-09	1,7E-05	8,28	335	1,13		
78	52,0	0,57	0,050	7,2E-09	1,6E-05	8,36	364	1,10	68,6	± 3,43
84	54,2	0,61	0,048	7,5E-09	1,7E-05	8,32	359	1,05		
90	52,6	0,65	0,048	7,3E-09	1,7E-05	8,33	351	1,04		
96	56,1	0,70	0,059	7,8E-09	1,4E-05	8,37	350	1,01		
102	53,8	0,74	0,055	7,5E-09	1,5E-05	8,38	352	0,99	50,4	± 2,52
108	57,4	0,79	0,050	8,0E-09	1,7E-05	8,37	351	0,96		
114	60,4	0,83	0,055	8,4E-09	1,7E-05	8,36	355	0,94		
120	56,2	0,88	0,066	7,8E-09	1,3E-05	8,32	359	0,95		
126	60,5	0,93	0,066	8,4E-09	1,4E-05	8,36	360	0,92	43,7	± 2,19
132	58,7	0,97	0,060	8,2E-09	1,5E-05	8,32	361	0,91		
138	57,6	1,02	0,064	8,0E-09	1,4E-05	8,42	351	0,89		
144	18,7	1,04	0,000	2,6E-09	-	8,38	354	1,00		

TNU_RED2 - phase 2 - mise à l'équilibre

Débit : 0.5 PV/Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
18						7,65	379	0,784		
48						7,66	402	0,79		
66						8,06	401	0,826		
96						8,11	444	0,838		

TNU_RED2 - phase 3 - lixiviation acide

Débit : 1 PV /Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
6	38,1	0,03	0,07	1,8E-09	8,0E-06	8,22	377	1,03	87,1	± 4,35
12	44,7	0,07	0,07	2,1E-09	9,4E-06	8,24	363	1,00		
18	41,7	0,10	0,07	1,9E-09	8,8E-06	8,22	360	1,01		
24	45,3	0,14	0,08	2,1E-09	8,6E-06	8,19	379	1,12		
30	42,9	0,17	0,08	2,0E-09	7,8E-06	8,20	393	2,34	380	± 23,6
36	42,4	0,20	0,08	2,0E-09	7,6E-06	8,49	373	4,43		
42	44,0	0,24	0,10	2,0E-09	6,5E-06	8,13	384	6,68		
48	44,7	0,28	0,10	2,1E-09	7,1E-06	8,02	386	7,63		
54	44,0	0,31	0,09	2,0E-09	7,2E-06	8,01	384	7,52	234	± 12
60	42,4	0,34	0,08	2,0E-09	7,9E-06	8,07	400	7,33		
66	43,7	0,38	0,07	2,0E-09	9,7E-06	6,63	184	6,91		
72	45,3	0,42	0,07	2,1E-09	1,0E-05	4,45	433	6,20		
78	47,6	0,45	0,08	2,2E-09	9,4E-06	3,09	552	7,51	2 520	± 139
84	50,3	0,49	0,07	2,3E-09	1,0E-05	2,04	595	12,6		
90	46,7	0,53	0,07	2,2E-09	1,1E-05	1,65	605	18,6		
96	28,5	0,55	0,07	1,3E-09	6,3E-06	1,61	611	25,1		
102	5,6	0,56	0,09	2,6E-10	9,7E-07	1,52	617	-	1 240	± 67
108	17,5	0,57	0,09	8,1E-10	3,0E-06	1,52	617	29,2		
114	29,0	0,60	0,08	1,3E-09	5,5E-06	1,51	637	31,4		
120	26,5	0,62	0,07	1,2E-09	5,4E-06	1,35	619	36,5		
126	30,7	0,64	0,07	1,4E-09	6,7E-06	1,36	615	36,2	514	± 26,4
132	31,9	0,67	0,06	1,5E-09	7,6E-06	1,37	609	35,5		
138	32,9	0,69	0,05	1,5E-09	9,7E-06	1,35	611	35,7		
144	32,4	0,72	0,06	1,5E-09	8,4E-06	1,46	590	37,0		
150	31,3	0,75	0,07	1,4E-09	6,7E-06	1,48	577	36,8	154	± 7,8
156	33,8	0,77	0,06	1,6E-09	8,3E-06	1,49	573	36,8		
162	32,6	0,80	0,06	1,5E-09	9,0E-06	1,50	574	37,4		
168	29,0	0,82	0,06	1,3E-09	7,3E-06	1,26	584	43,6		
174	28,2	0,84	0,06	1,3E-09	6,6E-06	1,29	582	43,6	72,3	± 3,63
180	28,1	0,87	0,06	1,3E-09	6,7E-06	1,29	584	44,9		
186	30,6	0,89	0,06	1,4E-09	7,5E-06	1,30	581	43,2		
192	30,8	0,92	0,07	1,4E-09	7,0E-06	1,19	581	43,2		
198	33,6	0,94	0,07	1,6E-09	7,2E-06	1,20	580	41,7	43,5	± 2,21
204	33,0	0,97	0,07	1,5E-09	7,5E-06	1,22	581	41,2		
210	35,2	1,00	0,07	1,6E-09	8,1E-06	1,24	581	40,4		
216	37,0	1,03	0,07	1,7E-09	7,9E-06	1,25	582	39,8		
222	36,0	1,06	0,08	1,7E-09	7,3E-06	1,26	582	39,2	29,7	± 1,53
228	38,6	1,09	0,07	1,8E-09	8,1E-06	1,27	583	39,2		
234	35,0	1,11	0,06	1,6E-09	9,1E-06	1,29	586	39,0		
240	54,6	1,16	0,06	2,5E-09	1,5E-05	1,33	595	39,6		
246	51,2	1,20	0,08	2,4E-09	9,7E-06	1,33	593	39,9	20,0	± 1,27
252	52,4	1,24	0,08	2,4E-09	1,0E-05	1,33	591	39,5		
258	54,1	1,29	0,06	2,5E-09	1,3E-05	1,28	597	39,6		
264	51,2	1,33	0,07	2,4E-09	1,2E-05	1,33	598	41,4		
270	52,7	1,37	0,07	2,4E-09	1,1E-05	1,34	598	40,9	11,9	± 0,76
276	51,1	1,41	0,07	2,4E-09	1,1E-05	1,35	599	40,3		
282	52,5	1,45	0,06	2,4E-09	1,2E-05	1,28	608	39,7		
288	51,8	1,49	0,07	2,4E-09	1,1E-05	1,34	603	40,2		
294	49,8	1,53	0,08	2,3E-09	9,7E-06	1,33	601	40,4	6,59	± 0,33
300	51,5	1,57	0,07	2,4E-09	1,1E-05	1,32	600	41,0		
306	45,4	1,61	0,06	2,1E-09	1,1E-05	1,32	606	40,1		

TNU_RED2 - analyses chimiques des percolats

	phase	phase 1					phase 2	phase 3					
	cumul heures		**12**	**24**	**132**	**144**			**72**	**138**	**192**	**234**	**306**
	percolats cumulés analysés	éluat	6/12	18/24	126/132	138/144	éluat	éluat	54/60/66/72	120/126/132/138	168/174/180/186/192	216/222/228/234	294/300/306
	cumul L/S		0,07	0,16	0,97	1,04			0,42	0,69	0,92	1,11	1,61
mesures pots	T °C	18,0	-	-	-	-	18,0	-	19,7	19,5	19,0	19,2	19,9
	pH	7,00	8,05	8,67	8,37	8,38	7,00	-	5,34	1,25	1,16	1,17	1,25
	Eh corrigé	394	368	361	357	374	394	-	344	615	582	585	602
anions (mg/L)	HCO_3^-	72,3	482	327	234	272	72,3	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	F^-	<0.4	<0,8	1,35	<0,8	<0,8	<0.4	<200	<0,8	<0,4	0,61	<0,4	<0,4
	Cl^-	138	745	168	165	174	138	<400	201	173	255	219	175
	NO_2^-	<0.8	-	<1,6	<1,6	<1,6	<0.8	<400	<1,6	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
	Br^-	<0.8	1,80	<1,6	<1,6	<1,6	<0.8	<0.8	<1,6	4,56	<0,8	<0,8	<0,8
	NO_3^-	<0.8	10,8	14,2	2,29	<1,6	<0.8	<400	<1,6	<0,8	1,89	2,23	<0,8
	SO_4^{--}	136	3 191	330	167	176	136	8390	10 300	13 300	15 000	11 700	9 340
cations (mg/L)	Li^+	<0.1	<0,025	0,10	0,03	0,03	<0.1	<0.1	0,27	0,29	0,86	0,17	0,05
	Na^+	132	106	159	104	104	132	122	244	170	189	176	137
	NH_4^+	<4	<40	<40	<40	-	<4	<4	-	-	-	-	-
	K^+	3,54	77,0	23,1	21,9	26,0	3,54	2,59	68,5	35	27,5	20,8	14
	Mg^{++}	10,5	14,4	18,7	17,9	17,5	10,5	9,65	487	43,5	46,5	39,2	22,5
	Ca^{++}	19,3	42,6	90,3	56,5	51,0	19,3	32	576	116	330	80,5	50,0
silice (mg/L)	SiO_2 (aq)	14,4	20,8	15,8	24,3	24,6	14,4	<0.1	99,3	561	467	375	215
métaux (mg/L)	Fe	<0.1	0,08	0,26	0,06	<0,05	<0.1	190	154	425	291	275	197
	Cu	<0.1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0.1	<0.1	0,53	1,40	0,58	0,47	0,23
	Pb	<0.1	0,05	0,13	0,06	0,06	<0.1	<0.1	0,23	1,43	0,61	0,49	0,35
	Zn	<0.1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0.1	<0.1	4,34	1,38	0,73	0,6	0,27
	Mn	<0.1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0.1	0,47	15,9	2,09	1,65	1,37	0,86
	Al	0,11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,11	<0.1	1,85	123	97,2	86,3	56,9
	U	0	176	106	45,6	42,0	0	0	234	514*	72*	29,7*	6,59*
	incertitude U	0	± 8,89	± 5,33	± 2,28	± 2,13	0	0	± 12	± 26,4	± 3,63	± 1,53	± 0,33

*cumuls sur 24h qui ne correspondent pas rigoureusement aux cumuls des percolats analysés

TNU_RED3 - faciès réduit

Test colonne n°	**RED_3**
Début du test (mise en eau)	17/03/2009
Échantillon n°	composite TNU090507
Teneur en U (ppm)	692
Masse d'U (g)	0,861
Effluent utilisé	type nappe + H_2SO_4 15g/L
Diamètre interne colonne (cm)	4,40
Longueur en minerai (cm)	49,80
Masse de minerai (g)	1248,8
PV (ml)	230,20
Volume colonne minerai (ml)	757,22
Densité mesurée du solide (g/cm3)	1,64
Densité calculée du solide (g/cm3)	2,36
Porosité (%) volume mesuré	30,40%

TNU_RED3 - phase 1 - rinçage

Débit : 1 PV/jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
6	-	-	-	-	-	-	-	-	146	± 7,4
12	-	-	-	-	-	-	-	-		
18	-	-	-	-	-	-	-	-		
48	54,3	0,04	0,15	7,54E-09	5,4E-06	7,59	353	3,06		
54	56,8	0,09	0,15	7,89E-09	5,8E-06	7,79	346	1,65	120	± 6,11
60	49,6	0,13	0,13	6,89E-09	5,8E-06	7,81	339	1,25		
66	57,0	0,18	0,12	7,92E-09	7,4E-06	7,68	369	1,09		
72	46,6	0,21	0,12	6,47E-09	5,9E-06	8,10	359	1,26		
78	48,2	0,25	0,12	6,69E-09	6,3E-06	8,07	363	1,18	71,7	± 3,59
84	46,8	0,29	0,11	6,50E-09	6,2E-06	8,03	370	1,16		
90	47,2	0,33	0,11	6,56E-09	6,6E-06	8,11	367	1,11		
96	79,7	0,39	0,11	1,11E-08	1,1E-05	8,12	375	0,97		
102	48,2	0,43	0,11	6,69E-09	6,8E-06	8,09	377	1,00	41	± 2,06
108	51,8	0,47	0,10	7,19E-09	7,7E-06	8,21	379	1,02		
114	37,1	0,50	0,10	5,15E-09	5,5E-06	5,49	344	1,49		
120	49,7	0,54	0,11	6,90E-09	6,9E-06	7,85	354	1,02		
126	57,2	0,59	0,11	7,94E-09	8,1E-06	8,13	345	0,91	51,5	± 2,59
132	38,6	0,62	0,10	5,36E-09	5,9E-06	8,21	344	0,93		
138	55,8	0,66	0,09	7,75E-09	9,2E-06	8,29	353	0,88		
144	23,6	0,68	-	3,28E-09	-	8,33	355	0,95		

TNU_RED3 - phase 2 - mise à l'équilibre

Débit : 0.5 PV/Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
18						7,53	377	0,77		
48						7,56	406	0,78		
66						7,98	403	0,81		
96						7,93	445	0,83		

TNU_RED3 - phase 3 - lixiviation acide

Débit : 1 PV /Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures			Analyses	
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)	U (mg/l)	incertitude
6	44,3	0,04	0,10	2,05E-09	7,0E-06	8,20	382	1,06	71,3	± 3,68
12	54,6	0,08	0,13	2,53E-09	6,6E-06	8,24	377	1,01		
18	23,8	0,10	0,16	1,10E-09	2,3E-06	7,93	382	1,28		
24	44,4	0,13	0,19	2,06E-09	3,6E-06	8,01	388	2,21		
30	45,1	0,17	0,18	2,09E-09	3,7E-06	8,22	393	6,79	1490	± 85
36	19,6	0,19	0,16	9,07E-10	1,9E-06	8,13	371	9,90		
42	42,3	0,22	0,13	1,96E-09	5,0E-06	4,67	407	7,31		
48	45,5	0,26	0,11	2,11E-09	6,1E-06	1,86	607	20,0		
54	47,8	0,30	0,12	2,21E-09	6,3E-06	1,40	607	33,6	2040	± 102
60	51,7	0,34	0,11	2,39E-09	6,9E-06	1,27	607	42,7		
66	53,8	0,38	0,11	2,49E-09	7,5E-06	1,20	611	50,9		
72	45,5	0,42	0,14	2,11E-09	5,1E-06	1,24	623	61,5		
78	53,6	0,46	0,16	2,48E-09	5,0E-06	1,21	620	65,1	608	± 30,4
84	56	0,50	0,16	2,59E-09	5,3E-06	1,18	611	68,4		
90	26	0,53	0,15	1,20E-09	2,6E-06	1,43	617	76,5		
96	6,8	0,53	0,16	3,15E-10	6,4E-07	1,40	626	-		
102	0,2	0,53	0,18	9,26E-12	1,7E-08	-	-	-	208	± 10,6
108	0,9	0,53	0,17	4,17E-11	8,1E-08	-	-	-		
114	33,2	0,56	0,16	1,54E-09	3,2E-06	1,13	624	72,9		
120	54,2	0,60	0,16	2,51E-09	5,2E-06	1,13	602	71,5		
126	58,4	0,65	0,15	2,70E-09	5,8E-06	1,13	608	72,9	67,4	± 3,44
132	52,6	0,69	0,15	2,44E-09	5,3E-06	1,13	606	72,4		
138	57,5	0,74	0,14	2,66E-09	6,4E-06	1,10	596	72,6		
144	53,8	0,78	0,14	2,49E-09	5,7E-06	1,29	583	73,3		
150	54,4	0,83	0,16	2,52E-09	5,2E-06	1,28	583	73,4	40,6	± 2,06
156	59,8	0,87	0,15	2,77E-09	6,0E-06	1,26	581	72,8		
162	40,3	0,91	0,14	1,87E-09	4,3E-06	1,25	592	75,9		
168	34,4	0,93	0,15	1,59E-09	3,5E-06	0,96	612	85,5		
174	62,4	0,98	0,16	2,89E-09	6,0E-06	0,99	612	78,7	43,1	± 2,22
180	41,8	1,02	0,16	1,94E-09	4,0E-06	1,01	611	81,1		
186	49,9	1,06	0,16	2,31E-09	4,8E-06	1,02	618	78,8		
192	52,1	1,10	0,16	2,41E-09	4,9E-06	1,03	598	77,1		
198	52,3	1,14	0,17	2,42E-09	4,8E-06	1,03	596	77,6	18,8	± 1,57
204	51,3	1,18	0,16	2,38E-09	4,7E-06	1,03	598	77,2		
210	57,1	1,23	0,17	2,64E-09	5,2E-06	1,04	599	76,2		
216	54,2	1,27	0,17	2,51E-09	4,9E-06	1,06	597	75,6		
222	53,6	1,31	0,17	2,48E-09	4,7E-06	1,06	596	76,1	11,9	± 0,78
228	59,9	1,36	0,17	2,77E-09	5,3E-06	1,07	598	74,4		
234	39,7	1,39	0,16	1,84E-09	3,7E-06	1,07	606	77,5		
240	40,7	1,43	0,17	1,88E-09	3,7E-06	1,11	601	75,8		
246	59,4	1,48	0,18	2,75E-09	5,1E-06	1,11	604	77,6	16,6	± 0,85
252	23,9	1,49	0,18	1,11E-09	2,0E-06	1,10	606	77,0		
258	54,8	1,54	0,16	2,54E-09	5,1E-06	1,03	609	76,3		
264	48,5	1,58	0,17	2,25E-09	4,4E-06	1,02	605	76,2		
270	56,2	1,62	0,18	2,60E-09	4,7E-06	1,04	605	75,8	6,08	± 0,31
276	46,6	1,66	0,18	2,16E-09	4,0E-06	1,05	606	75,0		
282	59,3	1,71	0,17	2,75E-09	5,3E-06	1,03	610	73,7		
288	52,8	1,75	0,18	2,44E-09	4,5E-06	1,08	608	75,8		
294	51,9	1,79	0,18	2,40E-09	4,3E-06	1,10	608	75,6	4,92	± 0,25
300	60,8	1,84	0,18	2,81E-09	5,1E-06	1,08	609	74,7		
306	21,4	1,86	0,17	9,91E-10	1,9E-06	1,10	615	79,0		

TNU_RED3 - analyses chimiques des percolats

	phase		phase 1				phase 2		phase 3					
	cumul heures		48	60	108	120				42	132	186	222	300
	percolats cumulés analysés	éluat	48	54/60	102/108	114/120	éluat		éluat	24/30/36/42	120/126/132	168/174/180/186	210/216/222	288/294/300
	cumul L/S		0,04	0,13	0,47	0,54				0,22	0,69	1,06	1,31	1,84
mesures pots	T °C	18,0	-	-	-	-	18,0		-	20,0	19,7	19,7	19,7	19,9
	pH	7,00	7,74	7,95	8,23	6,11	7,00		-	5,52	1,02	1,04	1,05	1,03
	Eh corrigé	394	373	380	365	406	394		-	348	597	622	611	596
anions (mg/L)	HCO_3^-	72,3	<2	284	218	-	72,3		<2	<2	<2	<2	<2	<2
	F^-	<0.4	<0,8	1,21	1,31	1,25	<0.4		<200	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
	Cl^-	138	264	178	201	213	138		<400	219	193	219	188	187
	NO_2^-	<0.8	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<0.8		<400	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
	Br^-	<0.8	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<0.8		<0.8	<0,8	9,86	<0,8	<0,8	<0,8
	NO_3^-	<0.8	343	6,20	159	9767	<0.8		<400	<0,8	<0,8	2,44	0,92	<0,8
	SO_4^{--}	136	1 478	472	239	453	136		13900	5 430	18 800	21 900	20 900	18 300
cations (mg/L)	Li^+	<0.1	0,2	0,12	0,06	0,06	<0.1		<0.1	0,24	1,19	0,09	0,07	0,06
	Na^+	132	307	174	118	135	132		121	298	148	177	151	141
	NH_4^+	<4	-	<40	<40	-	<4		<4	-	<40	<20	<20	<20
	K^+	3,54	45,3	27,3	24,3	30,9	3,54		2,59	98,4	22,9	24,1	17,6	17,3
	Mg^{++}	10,5	86,3	25,8	20,6	25,5	10,5		9,54	625	39,0	54,4	30,2	26,5
	Ca^{++}	19,3	254	115	64,8	78,9	19,3		28,7	706	426	230	35,7	29,7
silice (mg/L)	SiO_2 (aq)	14,4	24,8	27,7	26,6	25,8	14,4		0,32	71,2	382	343	239	280
métaux (mg/L)	Fe	<0.1	1,44	0,77	0,22	33,1	<0.1		1,36	56,6	64,8	64,8	42,2	42,5
	Cu	<0.1	<0,1	0,17	<0,1	0,12	<0.1		<0.1	0,61	0,38	0,55	0,24	0,17
	Pb	<0.1	0,19	0,2	0,08	0,09	<0.1		<0.1	0,35	0,54	0,46	0,31	0,22
	Zn	<0.1	0,36	0,16	<0,1	0,21	<0.1		<0.1	3,14	0,50	1,05	0,35	0,28
	Mn	<0.1	0,59	0,13	<0,1	0,86	<0.1		<0.1	10,4	0,87	1,09	0,58	0,52
	Al	0,11	<0,1	0,37	<0,1	0,18	0,11		<0.1	2,51	94,6	80,0	69,8	54,1
	U	0	159	132	62	62,1	0		0	1490*	67,4*	43,1*	11,9*	4,92*
	incertitude U	0	± 8,01	± 6,61	± 3,11	± 3,11	0		0	± 85	± 3,44	± 2,22	± 0,78	± 0,25

*cumuls sur 24h qui ne correspondent pas rigoureusement aux cumuls des percolats analysés

TNU_OX1 - faciès oxydé

Test colonne n°	**OX_1**	**Diamètre interne colonne (cm)**	4,40
Début du test (mise en eau)	03/02/2009	**Longueur en minerai (cm)**	49,80
Échantillon n°	composite TNU090301	**Masse de minerai (g)**	1198
Teneur en U (ppm)	6,33	**PV (ml)**	246
Masse d'U (g)	0,008	**Volume colonne minerai (ml)**	757,22
		Densité mesurée du solide (g/cm3)	1,58
Effluent utilisé	type nappe + H_2SO_4 8g/L	**Densité calculée du solide (g/cm3)**	2,34
		Porosité (%) volume mesuré	32,49%

TNU_OX1 - phase 1 - rinçage

Débit : 1 PV/jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures		
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)
6	0,00	0,00	-0,08	-	-	-	-	-
12	0,00	0,00	0,07	-	-	-	-	-
18	36,5	0,03	0,12	5,1E-09	4,6E-06	8,11	92	1,21
24	26,1	0,05	0,17	3,6E-09	2,3E-06	8,27	124	1,17
30	45,9	0,09	0,00	6,4E-09	-	8,52	160	0,97
36	46,1	0,13	0,00	6,4E-09	-	8,60	162	0,92
42	44,1	0,17	0,18	6,1E-09	3,8E-06	8,36	142	0,89
48	60,1	0,22	0,15	8,3E-09	6,0E-06	8,45	140	0,87
54	55,2	0,26	0,14	7,7E-09	5,8E-06	8,47	131	0,85
60	50,0	0,30	0,13	6,9E-09	5,8E-06	8,59	119	0,83
66	47,6	0,34	0,14	6,6E-09	5,1E-06	8,04	169	0,93
72	49,0	0,38	0,15	6,8E-09	5,1E-06	8,20	168	1,10
78	38,0	0,42	0,14	5,3E-09	4,0E-06	8,06	169	1,01
84	39,4	0,45	0,14	5,5E-09	4,2E-06	8,10	179	0,95
90	41,1	0,48	0,14	5,7E-09	4,3E-06	8,15	162	0,98
96	37,7	0,51	0,15	5,2E-09	3,9E-06	8,16	165	0,97
102	39,0	0,55	0,15	5,4E-09	4,1E-06	8,17	172	0,92
108	38,0	0,58	0,15	5,3E-09	3,8E-06	8,13	179	0,94
114	40,6	0,61	0,17	5,6E-09	3,7E-06	8,16	184	0,91
120	37,7	0,64	0,17	5,2E-09	3,3E-06	8,18	187	0,90
126	37,1	0,68	0,18	5,2E-09	3,1E-06	8,18	204	0,89
132	33,8	0,70	0,14	4,7E-09	3,6E-06	8,31	225	0,86
138	19,5	0,72	0,09	2,7E-09	3,4E-06	8,15	158	0,96
144	48,2	0,76	0,15	6,7E-09	4,8E-06	8,17	159	0,90
150	3,40	0,76	0,16	4,7E-10	3,2E-07	-	-	-
156	1,90	0,76	0,14	2,6E-10	2,0E-07	-	-	-
162	53,1	0,81	0,15	7,4E-09	5,5E-06	8,14	229	0,94
168	53,9	0,85	-	7,5E-09	-	8,18	247	0,88
174	50,4	0,90	-	7,0E-09	-	8,10	256	0,86
180	55,9	0,94	-	7,8E-09	-	8,18	345	0,85
186	44,1	0,98	-	6,1E-09	-	8,13	240	0,88
192	33,2	1,01	-	4,6E-09	-	8,10	315	0,93
198	53,9	1,05	-	7,5E-09	-	8,08	363	0,93
204	30,4	1,08	-	4,2E-09	-	8,04	336	0,88
210	47,8	1,12	-	6,6E-09	-	7,92	405	0,86

TNU_OX1 - phase 2 - mise à l'équilibre

Débit : 0.5 PV/Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures		
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)
6						7,99	619	0,817
12						7,78	526	0,84
18						8,03	506	0,80
30						7,98	532	0,81
42						8,06	>712	0,83
54						8,16	831	0,86
66						7,93	884	0,94
78						7,92	860	0,92
90						7,87	724	0,91
102						8,05	821	0,89
114						7,94	819	0,93
120						7,76	652	0,91

TNU_OX1 - phase 3 - lixiviation acide

Débit : 1 PV /Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures		
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)
6	32,9	0,03	0,17	1,52E-09	3,0E-06	8,38	414	1,257
12	59,3	0,08	0,17	2,75E-09	5,4E-06	8,41	506	1,091
18	58,2	0,13	0,16	2,69E-09	5,5E-06	8,43	677	1,073
24	56,9	0,17	0,16	2,63E-09	5,3E-06	8,59	445	2,12
30	57,8	0,22	0,17	2,68E-09	5,2E-06	7,94	521	6,34
36	54,5	0,27	0,16	2,52E-09	5,2E-06	7,99	757	6,45
42	53,9	0,31	0,16	2,50E-09	5,2E-06	8,05	783	5,36
48	56,4	0,36	0,15	2,61E-09	5,7E-06	7,83	458	5,41
54	48,2	0,40	0,13	2,23E-09	5,6E-06	8,11	407	5,12
60	59,0	0,45	0,12	2,73E-09	7,3E-06	7,68	378	4,72
66	48,4	0,49	0,10	2,24E-09	7,0E-06	7,28	404	4,63
72	73,0	0,55	0,09	3,38E-09	1,2E-05	2,05	622	8,67
78	34,9	0,58	0,07	1,62E-09	7,5E-06	2,44	592	6,37
84	17,4	0,59	0,06	8,06E-10	4,6E-06	1,69	594	18,42
90	16,9	0,61	0,05	7,82E-10	5,3E-06	1,6	601	25
96	20,6	0,62	0,05	9,54E-10	6,9E-06	1,53	611	28,3
102	8,70	0,63	0,08	4,03E-10	1,7E-06	1,46	627	-
108	42,3	0,67	0,12	1,96E-09	5,4E-06	1,48	622	31,4
114	33,5	0,70	0,10	1,55E-09	4,9E-06	1,32	621	36,5
120	39,8	0,73	0,12	1,84E-09	5,1E-06	1,29	613	41,6
126	102,6	0,81	0,13	4,75E-09	1,2E-05	1,31	615	38
132	73,4	0,88	0,13	3,40E-09	8,8E-06	1,27	607	42,3
138	75,3	0,94	0,12	3,49E-09	9,8E-06	1,23	600	48,5
144	37,0	0,97	0,12	1,71E-09	4,8E-06	1,21	595	50,5
150	19,5	0,99	0,12	9,03E-10	2,4E-06	1,25	603	44,8
156	20,3	1,00	0,12	9,40E-10	2,6E-06	1,27	602	43,5
162	22,4	1,02	0,11	1,04E-09	3,1E-06	1,25	606	42,4
168	14,9	1,03	0,12	6,90E-10	1,9E-06	1,26	605	55,9
174	18,0	1,05	0,13	8,33E-10	2,1E-06	1,27	602	53,1
180	22,5	1,07	0,13	1,04E-09	2,6E-06	1,31	603	47
186	22,7	1,09	0,13	1,05E-09	2,6E-06	1,32	602	47,8
192	38,6	1,12	0,14	1,79E-09	4,3E-06	1,3	596	55,6
198	73,9	1,18	0,14	3,42E-09	8,2E-06	1,32	596	49,9
204	70,8	1,24	0,13	3,28E-09	8,0E-06	1,32	601	48,3
210	88,0	1,31	0,13	4,07E-09	9,9E-06	1,31	601	49,5
216	80,3	1,38	0,13	3,72E-09	9,3E-06	1,28	600	53,3
222	56,0	1,43	0,13	2,59E-09	6,5E-06	1,31	604	42,4
228	60,3	1,48	0,13	2,79E-09	7,2E-06	1,28	603	41,9
234	57,0	1,52	0,12	2,64E-09	7,1E-06	1,26	608	43,9
240	57,4	1,57	0,12	2,66E-09	7,4E-06	1,27	607	43,8
246	16,4	1,59	0,08	7,59E-10	3,0E-06	1,28	606	47,1
252	-	1,59	0,06	0,00E+00	0,0E+00	-	-	-
258	-	1,59	0,05	0,00E+00	0,0E+00	-	-	-
264	5,50	1,59	0,04	2,55E-10	2,1E-06	-	-	41,5
270	57,4	1,64	0,09	2,66E-09	9,6E-06	1,28	604	43,1
276	58,9	1,69	0,10	2,73E-09	9,0E-06	1,29	602	42,8
282	57,4	1,74	0,10	2,66E-09	8,4E-06	1,29	602	42,2
288	53,2	1,78	0,10	2,46E-09	8,1E-06	1,23	605	43,1
294	55,6	1,83	0,11	2,57E-09	7,9E-06	1,25	603	42,1
300	60,6	1,88	0,11	2,81E-09	8,4E-06	1,26	602	42,3
306	58,1	1,93	0,11	2,69E-09	8,4E-06	1,31	602	42,4
312	9,20	1,93	-	4,26E-10	-	1,29	602	46,9

TNU_OX1 - analyses chimiques des percolats

	phase	phase 1							phase 2		phase 3									
	cumul heures		24	48	72	120	168	192		120		30	66	78	96	132	186	210	240	282
	percolats cumulés analysés	éluat	-	-	-	-	-	-	éluat		éluat	24/30	60/66	72/78	90/96	126/132	180/186	204/210	234/240	276/282
	cumul L/S		0,05	0,22	0,38	0,64	0,85	1,01				0,22	0,49	0,58	0,62	0,88	1,09	1,31	1,57	1,74
mesures pots	T °C	18,0	20,8	20,9	21,5	21,5	21,6	20,6	18,0	-	-	18,2	17,8	17,7	19,3	17,4	19,5	20,1	19,2	11,2
	pH	7,00	8,09	8,11	8,07	8,10	8,15	8,41	7,00	-	-	8,25	8,00	2,05	1,31	1,39	1,22	1,33	1,37	1,40
	Eh corrigé	394	388	383	390	396	477	515	394	-	-	578	482	621	607	621	605	607	613	606
anions (mg/L)	HCO_3^-	72,3	204	114	112	96,6	86,7	84,3	72,3	101	<2	72,6	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	F^-	<0.4	2,82	1,02	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<200	<40	<40	<40	<200	<200	<200	<200	<200	<200
	Cl^-	138	204	165	170	165	166	156	138	148	<400	193	189	211	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	NO_2^-	<0.8	0,91	0,85	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<400	<80	<80	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	Br^-	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0,8	<80	<80	<80	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	NO_3^-	<0.8	5,90	2,38	1,61	1,32	1,68	1,21	<0.8	1,0	<400	<80	<80	<80	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	SO_4^{--}	136	202	157	173	164	167	157	136	140	7 960	3 890	2 440	5 200	14 800	11 400	14 300	12 800	13 000	11 000
cations (mg/L)	Li^+	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Na^+	132	257	204	199	184	149	145	132	137	123	480	180	184	284	160	214	183	143	147
	NH_4^+	<4	-	<20	<20	<20	<40	<20	<4	<40	<4	<40	<40	<40	-	<20	-	<20	<40	<40
	K^+	3,54	61,2	29,7	23,7	19,9	35,7	27,9	3,54	20,4	4,65	37,2	90,7	87,5	76,7	20,6	26,2	20,2	16,5	19,5
	Mg^{++}	10,5	3,88	1,89	1,83	1,98	14,7	7,39	10,5	13	9,40	444	115	109	93,6	37,9	36,8	34,6	19,7	26,1
	Ca^{++}	19,3	11,5	5,35	5,20	5,40	16,9	18,3	19,3	26	31,3	556	753	572	722	639	774	742	587	382
silice (mg/L)	SiO_2 (aq)	14,4	30,0	23,4	22,3	20,7	19,8	19,1	14,4	17,9	0,42	42,5	139	413	749	242	218	166	119	179
métaux (mg/L)	Fe	<0.1	3,12	0,61	0,14	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,18	7,57	2,53	149	318	103	62,2	50,8	36,6	60,9
	Cu	<0.1	0,45	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Pb	<0.1	0,50	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	Zn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<2	<2	21,4	7,41	<2	<2	<2	<2	<2
	Mn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<2	58,2	52,6	32,9	7,19	3,54	2,65	1,53	2,98
	Al	0,11	2,71	0,55	0,21	0,16	0,28	0,47	0,11	<0.1	<0,1	3,82	3,00	187	567	117	60,9	45,3	26,8	43,5

TNU_OX2 - faciès oxydé

Test colonne n°	**OX_2**	**Diamètre interne colonne (cm)**	4,40
Début du test (mise en eau)	03/02/2009	**Longueur en minerai (cm)**	49,80
Échantillon n°	composite TNU090301	**Masse de minerai (g)**	1207
Teneur en U (ppm)	6,33	**PV (ml)**	235
Masse d'U (g)	0,008	**Volume colonne minerai (ml)**	757,22
		Densité mesurée du solide (g/cm3)	1,59
Effluent utilisé	type nappe + H_2SO_4 8g/L + Fe^{3+} 0,3g/L	**Densité calculée du solide (g/cm3)**	2,31
		Porosité (%) volume mesuré	31,03%

TNU_OX2 - phase 1 - rinçage

Débit : 1 PV/jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures		
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)
6	-	-	0,08	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-
18	96,4	0,08	0,16	1,34E-08	8,9E-06	8,39	324	1,97
24	42,6	0,12	0,11	5,92E-09	5,9E-06	8,34	326	0,97
30	48,2	0,16	0,00	6,69E-09	-	8,49	326	0,91
36	52,8	0,20	0,00	7,33E-09	-	9,82	307	0,88
42	46,1	0,24	0,11	6,40E-09	6,6E-06	8,49	326	0,86
48	50,5	0,28	0,11	7,01E-09	6,9E-06	8,44	326	0,86
54	56,5	0,33	0,11	7,85E-09	7,8E-06	8,71	317	0,83
60	60,1	0,38	0,10	8,35E-09	8,9E-06	8,93	302	0,81
66	58,8	0,42	0,11	8,17E-09	8,2E-06	8,04	376	0,89
72	53	0,47	0,11	7,36E-09	7,3E-06	8,10	367	1,03
78	47,3	0,51	0,11	6,57E-09	6,8E-06	8,02	367	1,08
84	53,7	0,55	0,10	7,46E-09	8,0E-06	8,15	368	1,11
90	52,5	0,60	0,10	7,29E-09	7,8E-06	8,11	366	0,97
96	50,6	0,64	0,10	7,03E-09	7,7E-06	8,02	367	0,98
102	56,9	0,68	0,10	7,90E-09	8,9E-06	7,93	375	0,92
108	57,1	0,73	0,09	7,93E-09	9,4E-06	8,07	378	0,89
114	58,2	0,78	0,09	8,08E-09	9,5E-06	8,10	378	0,89
120	57,5	0,83	0,09	7,99E-09	9,5E-06	7,69	384	0,87
126	57,5	0,88	0,09	7,99E-09	9,6E-06	8,07	394	0,86
132	58,9	0,92	0,08	8,18E-09	1,1E-05	8,22	393	0,83
138	58	0,97	0,08	8,06E-09	1,1E-05	8,20	366	0,90
144	49,7	1,01	0,09	6,90E-09	8,3E-06	8,16	369	0,88
150	57,1	1,06	0,08	7,93E-09	1,0E-05	8,22	378	0,88
156	59,7	1,11	0,08	8,29E-09	1,2E-05	8,41	391	0,86
162	57,3	1,16	0,08	7,96E-09	1,1E-05	8,14	431	0,91
168	54,9	1,20	-	7,63E-09	-	8,21	430	0,91
174	57,8	1,25	-	8,03E-09	-	8,26	462	0,87
180	57,5	1,30	-	7,99E-09	-	8,30	467	0,85
186	49,3	1,34	-	6,85E-09	-	8,15	451	0,89
192	55,8	1,39	-	7,75E-09	-	8,17	457	0,88
198	56,5	1,43	-	7,85E-09	-	8,14	611	0,85
204	56,7	1,48	-	7,88E-09	-	8,23	625	0,83
210	56,3	1,53	-	7,82E-09	-	8,02	631	0,85

TNU_OX2 - phase 2 - mise à l'équilibre

Débit : 0.5 PV/Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures		
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)
6						8,06	>712	0,82
12						8,07	>712	0,80
18						7,88	>712	0,85
30						7,84	>712	0,85
42						7,81	>712	0,86
54						7,86	897	0,88
66						7,81	906	0,87
78						7,80	888	0,87
90						7,75	903	0,88
102						7,74	887	0,88
114						7,47	944	0,89
120						7,96	886	0,91

TNU_OX2 - phase 3 - lixiviation acide

Débit : 1 PV /Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures		
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)
6	51,5	0,04	0,08	2,38E-09	9,9E-06	8,26	743	1,09
12	55,3	0,09	0,11	2,56E-09	7,5E-06	7,98	825	1,00
18	53,8	0,13	0,14	2,49E-09	5,8E-06	7,96	574	0,98
24	56,3	0,18	0,16	2,61E-09	5,3E-06	7,77	848	1,63
30	57,3	0,23	0,18	2,65E-09	4,9E-06	8,44	841	5,12
36	53,6	0,27	0,17	2,48E-09	4,9E-06	7,95	826	6,80
42	53,6	0,32	0,14	2,48E-09	5,8E-06	3,36	836	5,17
48	51,6	0,36	0,13	2,39E-09	6,0E-06	7,79	465	5,18
54	52,3	0,40	0,11	2,42E-09	6,9E-06	3,73	765	4,97
60	52,1	0,45	0,11	2,41E-09	7,1E-06	2,31	874	6,95
66	51,1	0,49	0,11	2,37E-09	7,0E-06	2,34	590	6,17
72	49,6	0,53	0,10	2,30E-09	7,8E-06	2,59	551	5,46
78	49,6	0,57	0,07	2,30E-09	1,1E-05	2,85	594	5,32
84	51,1	0,61	0,04	2,37E-09	2,0E-05	1,98	621	10,4
90	51,4	0,65	0,03	2,38E-09	2,3E-05	1,63	623	18,2
96	51,7	0,70	0,03	2,39E-09	2,4E-05	1,56	617	23,9
102	38,7	0,73	0,05	1,79E-09	1,3E-05	1,52	613	26,6
108	45,9	0,77	0,06	2,13E-09	1,2E-05	1,48	617	28,3
114	49,4	0,81	0,05	2,29E-09	1,5E-05	1,39	620	31,9
120	42,6	0,84	0,06	1,97E-09	1,1E-05	1,40	622	32,2
126	46,6	0,88	0,07	2,16E-09	1,1E-05	1,38	622	36,4
132	53,5	0,93	0,05	2,48E-09	1,7E-05	1,36	621	37,4
138	53,2	0,97	0,03	2,46E-09	2,4E-05	1,30	621	39,5
144	52,5	1,01	0,03	2,43E-09	2,4E-05	1,32	620	40,2
150	53,6	1,06	0,04	2,48E-09	1,9E-05	1,32	620	40,4
156	57,6	1,11	0,04	2,67E-09	2,2E-05	1,33	621	40,2
162	7,90	1,11	0,03	3,66E-10	3,4E-06	1,29	-	34,6
168	51,1	1,16	0,04	2,37E-09	2,1E-05	1,26	621	45,7
174	43,7	1,19	0,04	2,02E-09	1,5E-05	1,28	621	46,2
180	43,6	1,23	0,04	2,02E-09	1,5E-05	1,26	621	45,9
186	51,3	1,27	0,04	2,38E-09	1,9E-05	1,29	621	44,5
192	48,0	1,31	0,05	2,22E-09	1,6E-05	1,35	622	44,9
198	52,1	1,35	0,05	2,41E-09	1,7E-05	1,34	622	44,0
204	47,7	1,39	0,04	2,21E-09	1,6E-05	1,32	622	43,6
210	57,3	1,44	0,04	2,65E-09	1,9E-05	1,33	623	43,0
216	51,2	1,48	0,04	2,37E-09	1,8E-05	1,33	622	42,3
222	49,4	1,52	0,04	2,29E-09	1,7E-05	1,28	623	42,4
228	54,3	1,57	0,04	2,51E-09	2,0E-05	1,34	623	42,1
234	51,6	1,61	0,04	2,39E-09	2,1E-05	1,31	625	44,0
240	54,4	1,66	0,03	2,52E-09	2,5E-05	1,30	625	43,5
246	50,4	1,70	0,04	2,33E-09	2,0E-05	1,32	625	43,6
252	54,8	1,74	0,04	2,54E-09	2,1E-05	1,32	625	43,4
258	49,9	1,78	0,03	2,31E-09	2,2E-05	1,20	623	45,0
264	55,2	1,83	0,03	2,56E-09	2,4E-05	1,23	624	44,4
270	54,7	1,88	0,04	2,53E-09	2,0E-05	1,26	624	42,8
276	50,4	1,92	0,04	2,33E-09	1,9E-05	1,28	624	42,6
282	56,6	1,96	0,04	2,62E-09	2,4E-05	1,28	624	42,2
288	51,8	2,01	0,03	2,40E-09	2,4E-05	1,26	624	44,0
294	48,9	2,05	0,04	2,26E-09	2,0E-05	1,27	625	44,0
300	54,1	2,09	0,04	2,50E-09	2,1E-05	1,28	624	43,2
306	47,9	2,13	0,04	2,22E-09	2,0E-05	1,32	624	43,1

TNU_OX2 - analyses chimiques des percolats

	phase	phase 1							phase 2		phase 3								
	cumul heures		24	48	72	120	168	192		120		24	72	96	120	150	174	222	282
	percolats cumulés analysés	éluat	-	-	-	-	-	-	éluat	-	éluat	18/24	66/72	90/96	114/120	144/150	168/174	216/222	276/282
	cumul L/S		0,12	0,28	0,47	0,83	1,20	1,39		-		0,18	0,53	0,70	0,84	1,06	1,19	1,52	1,96
mesures pots	T °C	18,0	20,8		20,1	20,6	17,7	20,5	18,0	-	-	15,4	18,1	18,7	19,9	18,9	19,2	19,0	11,9
	pH	7,00	8,34	-	8,08	8,09	8,07	8,04	7,00	-	-	7,64	2,41	1,50	1,47	1,29	1,33	1,31	1,34
	Eh corrigé	394	329	-	371	388	444	507	394	-	-	591	586	630	628	628	624	626	624
anions (mg/L)	HCO_3^-	72,3	211	149	113	96,4	84,8	79,2	72,3	60	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	F^-	<0.4	<0.4	<0.4	3,02	0,91	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<200	<40	<40	<200	<200	<200	<200	<200	<200
	Cl^-	138	313	175	162	158	155	153	138	146	<400	235	201	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	NO_2^-	<0.8	<0.8	<0.8	0,94	1,00	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	Br^-	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0,8	<80	<80	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	NO_3^-	<0.8	1,83	1,40	3,24	2,30	1,82	1,42	<0.8	1,5	<400	<80	<80	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	SO_4^{--}	136	350	175	157	162	162	162	136	159	8 390	941	3370	9270	11400	11900	13300	15500	10900
cations (mg/L)	Li^+	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Na^+	132	401	214	191	183	157	147	132	143	122	284	168	156	160	159	180	172	139
	NH_4^+	<4	<40	<20	<20	<8	<8	<8	<4	<20	<4	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
	K^+	3,54	29,3	26,9	18,9	14,7	24,6	26,6	3,54	20,9	2,59	33,5	103	18,0	32,6	19,0	22,5	46,6	14,8
	Mg^{++}	10,5	20,2	2,27	1,86	1,91	5,01	6,79	10,5	11	9,65	40,5	103	25,0	44,7	31,2	33,4	70,5	18,8
	Ca^{++}	19,3	48,8	6,30	5,20	5,05	12,5	16,3	19,3	20	32,0	79,0	520	623	660	634	730	709	503
silice (mg/L)	SiO_2 (aq)	14,4	41,7	25,7	23,3	20,1	19,4	19,3	14,4	16,7	<0,1	19,0	261	436	357	251	253	174	110
métaux (mg/L)	Fe	<0.1	1,58	0,77	0,20	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	190	<2	85,6	260	390	284	327	455	218
	Cu	<0.1	0,23	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<0.002	0,003	<0.002	0,01	<0.002	<0.002	0,01	<0.002
	Pb	<0.1	0,26	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	Zn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<2	10,7	<2	2,06	<2	<2	5,37	<2
	Mn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0,47	<2	58,8	3,20	13,1	5,07	4,96	26,5	<2
	Al	0,11	1,62	0,72	0,28	0,14	0,28	0,38	0,11	<0.1	<0,1	<2	17,5	53,9	222	87,8	78,3	264	29,8

TNU_OX3 - faciès oxydé

Test colonne n°	**OX_3**	**Diamètre interne colonne (cm)**	4,40
Début du test (mise en eau)	03/02/2009	**Longueur en minerai (cm)**	49,80
Échantillon n°	composite TNU090301	**Masse de minerai (g)**	1156
Teneur en U (ppm)	6,33	**PV (ml)**	272
Masse d'U (g)	0,007	**Volume colonne minerai (ml)**	757,22
		Densité mesurée du solide (g/cm3)	1,53
Effluent utilisé	type nappe + H_2SO_4 15g/L	**Densité calculée du solide (g/cm3)**	2,38
		Porosité (%) volume mesuré	35,92%

TNU_OX3 - phase 1 - rinçage

Débit : 1 PV/jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (L/s)	K (m/s)	Mesures		
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)
6	0,00	0,00	-0,67	0	-	-	-	-
12	0,00	0,00	-0,67	0	-	-	-	-
18	0,00	0,00	-0,42	0	-	-	-	-
24	2,6	0,00	-0,67	1,2E-07	-	-	-	-
30	25,6	0,02	0,00	1,2E-06	-	8,06	373	1,38
36	22,2	0,04	0,00	1,0E-06	-	8,04	371	1,20
42	28,8	0,07	0,11	1,3E-06	3,9E-06	7,99	375	1,05
48	35,7	0,10	0,18	1,7E-06	2,9E-06	7,98	378	1,03
54	32,6	0,13	0,17	1,5E-06	2,9E-06	7,97	373	1,01
60	29,5	0,15	0,16	1,4E-06	2,8E-06	7,92	357	1,02
66	29,4	0,18	0,17	1,4E-06	2,6E-06	7,90	366	0,96
72	29,0	0,20	0,17	1,3E-06	2,5E-06	7,92	368	0,91
78	26,9	0,23	0,17	1,2E-06	2,4E-06	7,86	378	0,92
84	28,2	0,25	0,17	1,3E-06	2,5E-06	7,87	358	0,91
90	28,4	0,28	0,17	1,3E-06	2,6E-06	8,01	396	0,95
96	52,5	0,32	0,17	2,4E-06	4,7E-06	7,99	405	1,19
102	72,4	0,38	0,17	3,4E-06	6,3E-06	8,06	386	0,85
108	79,7	0,45	0,17	3,7E-06	7,0E-06	8,07	389	0,82
114	71,4	0,51	0,18	3,3E-06	6,1E-06	8,07	380	0,87
120	71,5	0,58	0,18	3,3E-06	6,2E-06	8,09	404	0,88
126	73,6	0,64	0,18	3,4E-06	6,3E-06	8,01	424	0,86
132	67,5	0,70	0,16	3,1E-06	6,3E-06	8,11	432	0,84
138	70,1	0,76	0,17	3,2E-06	6,2E-06	8,11	455	0,88
144	5,10	0,76	0,19	2,4E-07	4,0E-07	-	-	-
150	68,5	0,82	0,19	3,2E-06	5,6E-06	8,07	441	0,83
156	76,1	0,89	0,18	3,5E-06	6,3E-06	8,10	431	0,84
162	69,6	0,95	0,18	3,2E-06	6,0E-06	7,92	538	0,83

TNU_OX3 - phase 2 - mise à l'équilibre

Débit : 0.5 PV/Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (L/s)	K (m/s)	Mesures		
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)
6						7,90	480	0,84
12						7,71	550	0,79
18						8,07	507	0,81
30						7,91	387	0,85
42						8,17	306	0,91
54						8,06	628	0,91
66						8,23	804	0,89
78						8,05	788	0,90
90						8,21	785	0,92
102						8,08	736	0,93
114						7,71	884	0,92
120						8,06	816	0,96

TNU_OX3 - phase 3 - lixiviation acide

Débit : 1 PV /Jour

Cumul heures	Volume récupéré (ml)	Cumul L/S	Charge (m)	Débit (m3/s)	K (m/s)	Mesures		
						pH	Eh (mV)	Cond. (mS/cm)
6	93,0	0,08	0,24	4,3E-09	5,8E-06	8,16	668	1,13
12	69,0	0,14	0,31	3,2E-09	3,3E-06	8,41	815	1,21
18	110,4	0,24	0,31	5,1E-09	5,4E-06	8,00	761	4,19
24	73,9	0,30	0,25	3,4E-09	4,6E-06	8,17	435	5,62
30	69,2	0,36	0,19	3,2E-09	5,5E-06	2,28	613	7,82
36	63,3	0,41	0,16	2,9E-09	6,2E-06	1,81	626	14,9
42	64,6	0,47	0,14	3,0E-09	7,1E-06	1,57	637	25,9
48	61,5	0,52	0,13	2,8E-09	7,3E-06	1,43	635	36,4
54	73,8	0,59	0,12	3,4E-09	9,4E-06	1,37	624	46,2
60	74,7	0,65	0,10	3,5E-09	1,1E-05	1,26	617	52,9
66	69,5	0,71	0,08	3,2E-09	1,4E-05	2,34	614	59,9
72	65,1	0,77	0,07	3,0E-09	1,3E-05	1,12	608	67,5
78	75,9	0,83	0,07	3,5E-09	1,5E-05	1,12	603	67,4
84	79,0	0,90	0,07	3,7E-09	1,7E-05	1,11	603	66,8
90	83,8	0,97	0,06	3,9E-09	2,1E-05	1,11	603	67,4
96	78,8	1,04	0,06	3,6E-09	2,1E-05	1,13	602	68,1
102	66,0	1,10	0,07	3,1E-09	1,3E-05	1,13	603	67,8
108	84,4	1,17	0,09	3,9E-09	1,4E-05	1,13	603	68,1
114	71,2	1,23	0,08	3,3E-09	1,4E-05	1,17	602	70,7
120	71,0	1,30	0,09	3,3E-09	1,2E-05	1,16	601	71,7
126	80,5	1,37	0,09	3,7E-09	1,4E-05	1,15	602	70,5
132	79,6	1,43	0,07	3,7E-09	1,6E-05	1,14	602	69,2
138	72,3	1,50	0,06	3,3E-09	1,8E-05	1,14	601	70,4
144	76,3	1,56	0,08	3,5E-09	1,4E-05	1,14	602	70,2
150	80,4	1,63	0,10	3,7E-09	1,2E-05	1,15	602	69,7
156	79,5	1,70	0,10	3,7E-09	1,2E-05	1,16	602	69,1
162	79,2	1,77	0,09	3,7E-09	1,3E-05	1,10	604	68,3
168	72,9	1,83	0,09	3,4E-09	1,2E-05	1,24	603	74,9
174	68,5	1,89	0,11	3,2E-09	9,8E-06	1,21	603	75,6
180	80,2	1,96	0,11	3,7E-09	1,1E-05	1,18	603	75,7
186	68,1	2,02	0,11	3,2E-09	9,8E-06	1,17	604	75,9
192	67,1	2,08	0,12	3,1E-09	8,7E-06	1,16	604	76,4
198	76,2	2,14	0,12	3,5E-09	9,9E-06	1,16	605	74,4
204	75,9	2,21	0,11	3,5E-09	1,0E-05	1,16	605	73,6
210	76,5	2,28	0,11	3,5E-09	1,1E-05	1,15	606	72,1
216	77,5	2,34	0,10	3,6E-09	1,1E-05	1,16	606	71,4
222	79,7	2,41	0,10	3,7E-09	1,2E-05	1,16	606	71,5
228	82,6	2,48	0,09	3,8E-09	1,3E-05	1,16	606	71,0
234	79,1	2,55	0,09	3,7E-09	1,4E-05	1,10	611	74,8
240	70,8	2,61	0,08	3,3E-09	1,3E-05	1,11	610	73,9
246	79,3	2,68	0,09	3,7E-09	1,4E-05	1,12	609	73,3
252	75,3	2,75	0,10	3,5E-09	1,2E-05	1,12	610	72,6
258	70,3	2,81	0,09	3,3E-09	1,2E-05	1,09	607	74,1
264	76,1	2,87	0,10	3,5E-09	1,2E-05	1,08	607	74,0
276	79,6	2,94	0,11	3,7E-09	1,1E-05	1,08	607	71,6
282	80,8	3,01	0,11	3,7E-09	1,1E-05	1,10	608	73,9
288	80,5	3,08	0,11	3,7E-09	1,1E-05	1,09	608	73,1
294	74,2	3,15	0,12	3,4E-09	9,4E-06	1,09	609	72,9
300	63,3	3,20	0,12	2,9E-09	8,3E-06	1,14	607	72,9
306	17,3	3,22	0,11	8,0E-10	2,3E-06	1,15	608	73,3

TNU_OX3 - analyses chimiques des percolats

	phase		phase 1				phase 2		phase 3					
	cumul heures	éluat	90	114	138	180	éluat	120	éluat	42	60	78	186	282
	percolats cumulés analysés		-	-	-	-				36/42	54/60	72/78	180/186	276/282
	cumul L/S		0,10	0,20	0,32	0,76				0,47	0,65	0,83	2,02	3,01
mesures pots	T °C	18,0	21,7	21,5	21,5	20,5	18,0	-	-	18,5	18,6	17,4	18,4	14,8
	pH	7,00	8,07	8,04	7,97	8,04	7,00	-	-	1,56	1,28	1,08	1,22	1,19
	Eh corrigé	394	414	415	418	507	394	-	-	652	642	618	611	609
anions (mg/L)	HCO_3^-	72,3	110	92,4	77,4	80,1	72,3	111	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	F^-	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<200	<200	<200	<200	<200	<200
	Cl^-	138	181	159	180	149	138	-	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	NO_2^-	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	Br^-	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0,8	<400	<400	<400	<400	<400
	NO_3^-	<0.8	1,00	0,94	0,92	0,92	<0.8	1,2	<400	<400	<400	<400	<400	<400
	SO_4^{--}	136	228	190	192	152	136	-	13 900	10 400	17 100	18 400	18 800	16 700
cations (mg/L)	Li^+	<0.1	<0.1	<0.1	0	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Na^+	132	236	198	189	142	132	149	121	203	166	164	157	146
	NH_4^+	<4	<40	<40	<20	<20	<4	-	<4	<40	<20	<20	<20	<20
	K^+	3,54	11,0	10,7	28,0	19,9	3,54	18,9	2,59	107	63,1	44,2	17,5	17,7
	Mg^{++}	10,5	3,77	2,46	4,08	7,65	10,5	15	9,54	243	130	46,2	22,8	20,5
	Ca^{++}	19,3	11,1	7,40	9,9	18,6	19,3	28	28,7	647	656	646	685	179
silice (mg/L)	SiO_2 (aq)	14,4	23,4	20,5	18,4	17,0	14,4	16,3	0,32	622	428	322	170	115
métaux (mg/L)	Fe	<0.1	0,32	0,16	0,12	<0.1	<0.1	<0.1	1,36	248	163	84,0	59,5	49,9
	Cu	<0.1	0,22	<0.1	0,18	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	0,02	0,01	0,00	<0.002	<0.002
	Pb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	<2	<2	<2	<2	<2
	Zn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	13,4	5,28	<2	<2	<2
	Mn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0,1	60,5	26,1	8,86	<2	<2
	Al	0,11	0,57	0,32	0,3	0,4	0,11	<0.1	<0,1	352	233	133	38,7	28,4

Tests de lessivage acide de minerais d'uranium et modélisations géochimiques des réactions. Application à la récupération minière *in situ* (ISR).

RESUME :

La récupération *in situ* (ISR) est une méthode d'exploitation minière qui consiste à extraire le minerai *in situ* par le biais de solutions d'attaque acides ou alcalines. Comme l'ISR a lieu en sous-sol, la gestion de l'ISR reste globalement empirique. La modélisation numérique de cette technique minière permettrait d'optimiser la conduite de ce type d'exploitation. Trois types de phénomènes doivent être pris en compte pour la modélisation de la lixiviation de l'uranium par ISR: (1) les réactions géochimiques; (2) les cinétiques de ces réactions et (3) l'influence du transport hydrodynamique sur ces réactions. Des tests de lessivage ont été menés sur des échantillons du site minier de Tortkuduk (Kazakhstan), où l'ISR de l'uranium est réalisée par voie acide. Deux types de tests de lessivage ont été menés en laboratoire : (1) des essais en batchs; (2) des essais sur colonnes. Les hypothèses concernant les mécanismes de lessivage ont été testées et validées en modélisant ces tests avec les codes de calcul CHESS et HYTEC, développés à Mines ParisTech. Un modèle 1D couplant géochimie et transport du procédé ISR à l'échelle du laboratoire a été proposé. Il permet de traduire la séquence des mises en solutions en une séquence de réactions géochimiques. Les facteurs contrôlant la dissolution de l'uranium et les précipitations secondaires ont été mis en évidence ainsi que leur importance relative.

Mots clés : uranium, minerai, roll-front, exploitation, ISR, ISL, lessivage, lixiviation, récupération, *in situ*, géochimie, hydrogéologie, hydrogéochimie, modélisation, simulation numérique, transport réactif, interaction eau-roche, cinétique.

Experimental study and numerical modelling of geochemical reactions occurring during uranium *in situ* recovery (ISR) mining.

ABSTRACT :

The *in situ* Recovery (ISR) method consists of ore mining by *in situ* chemical leaching with acid or alkaline solutions. ISR takes place underground and is therefore limited to the analysis of the pumped solutions, hence ISR mine management is still empirical. Numerical modelling has been considered to achieve more efficient management of this process. Three different phenomena have to be taken into account for numerical simulations of uranium ISR mining: (1) geochemical reactions; (2) the kinetics of these reactions, and (3) hydrodynamic transport with respect to the reaction kinetics. Leaching tests have been conducted on ore samples from an uranium mine in Tortkuduk (Kazakhstan) where ISR is conducted by acid leaching. Two types of leaching experiments were performed: (1) tests in batch reactors; and (2) extraction in flow through columns. The assumptions deduced from the leaching tests were tested and validated by modelling the laboratory experiments with the numerical codes CHESS and HYTEC, both developed at the Géosciences research center of Mines ParisTech. A well-constrained 1D hydrogeochemical transport model of the ISR process at laboratory-scale was proposed. It enables to translate the chemical release sequence that is observed during experiments into a geochemical reaction sequence. It was possible to highlight the controlling factors of uranium dissolution, and the precipitation of secondary mineral phase in the deposit, as well as the determination of the relative importance of these factors.

Keywords : uranium, ore, roll-front, mining, ISR, ISL, leaching, recovery, *in situ,* geochemistry, hydrogeology, geohydrology, hydrogeochemistry, modelling, numerical simulation, reactive transport, water-rock interaction, kinetics.

MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY