



ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES DE LA TERRE



UNIVERSITÉ
PARIS
DIDEROT
PARIS 7



Sujet proposé pour un début de contrat en Septembre 2013

Géolocalisation des Oxydes d'Uranium par les Isotopes de l'Oxygène

Directeur : **Éric Pili, Chercheur CEA, pili@ipgp.fr**

Co-directeur : **Pierre Agrinier, Physicien, agrinier@ipgp.fr**

Equipe d'accueil : **IPGP- Équipe Physico-Chimie des Fluides Géologiques
– UMR7154**

Financement : **CDD 3 ans, Salarié CEA, possible co-financement**

*Plus de renseignement voir : <http://ed109.ipgp.fr>, Rubrique : Offres_de_thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale*

L'uranium est un minéral essentiel à la fabrication de combustibles nucléaires à usages civils ou militaires. Extrait de minéraux uranifères à partir de procédés physico-chimiques variés, l'uranium en solution est précipité sous forme d'oxydes pour former un concentré minier. Ce composé stratégique peut faire l'objet de trafics et d'usages illicites qui nécessitent la mise au point de méthodes d'identification de source et de géolocalisation dans le cadre d'une discipline émergente appelée "Nuclear Forensics". Ce projet de recherche propose de développer et de valider des outils pour la localisation de l'origine géographique et manufacturière des oxydes d'uranium par les isotopes de l'oxygène. Les étapes-clefs seront l'établissement des lois expérimentales de fractionnement des isotopes stables de l'oxygène (^{18}O , ^{17}O , ^{16}O) entre l'eau et les oxydes d'uranium, ainsi que l'établissement des lois expérimentales de diffusion de ces isotopes stables dans les oxydes d'uranium. L' UO_2 et d'autres oxydes d'uranium seront étudiés.

Les rapports isotopiques de l'oxygène $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans les oxydes d'uranium sont mesurés par une méthode classique de fluorination (Clayton et Mayeda, 1963 ; Taylor et al., 2004) ainsi que par microsonde ionique (Fayek et al., 2011a). Ils varient dans une large gamme (Fayek et al., 2011b) qui résultent des processus de minéralisation et des types d'eau (métamorphique, magmatique, météorique) impliqués. Comprendre les signatures isotopiques de l'oxygène des minerais, en combinaison avec d'autres traceurs géochimiques, c'est mieux comprendre leur source. C'est aussi mieux comprendre leur genèse. Le potentiel des isotopes de l'oxygène, qui peuvent fournir des réponses à ces deux premières problématiques d'importance, est encore renforcé par un fort potentiel de géolocalisation (Fayek et al., 2011a). En effet, les concentrés miniers nécessitent l'emploi de grandes quantités d'eau météorique locale (eau souterraine, eau de rivière) au cours des processus d'extraction, de purification et de concentration. Selon les méthodes et les étapes, les températures employées varient entre la température ambiante et 700°C (Edwards et Oliver, 2000). La répartition géographique des rapports isotopiques de l'eau météorique sur la planète est bien connue. Elle est fonction, au premier ordre, de la latitude, de l'altitude et de la distance aux côtes (Rozanski et al., 1993). La connaissance du fractionnement des isotopes de l'oxygène entre l'eau et les oxydes d'uranium permettrait ainsi de déterminer la zone géographique où le concentré minier a été produit. A ce jour, ces fractionnements ont surtout fait l'objet de déterminations théoriques. Les données expérimentales sont rares et les nombreux désaccords entre toutes ces déterminations (Fayek et al., 2011a) empêchent d'utiliser ces lois. De plus, l'équilibration incomplète d'un oxyde

d'uranium en présence de vapeur d'eau et/ou d'oxygène dans l'air produit un profil de diffusion de l' ^{18}O dans le solide dont l'étude quantitative pourrait renseigner sur la durée d'exposition en plus de sa localisation géographique.

La détermination expérimentale du fractionnement des isotopes de l'oxygène entre UO_2 (et d'autres oxydes) et H_2O sera menée à différentes températures selon les méthodes classiques d'équilibration (Sheppard et de Groot, 2004). Le problème de l'équilibre isotopique sera traité, notamment en réalisant des synthèses d'oxydes d'uranium sous différentes conditions. La diffusion des isotopes de l'oxygène dans les oxydes d'uranium sera également étudiée expérimentalement. Cette problématique d'apparence classique est loin d'être résolue (Labotka et al., 2011). Des profils de diffusion seront mesurés à la microsonde ionique ou par ablation laser après équilibration dans différentes conditions. Ces mesures nourriront un modèle quantitatif de diffusion.

Ce travail sera dirigé et encadré conjointement par Éric Pili (CEA, IPG Paris) et Pierre Agrinier (IPG Paris). Il se déroulera à l'IPG Paris au sein de l'équipe de Physico-Chimie des Fluides Géologiques (dite aussi « Géochimie des Isotopes Stables »). Le projet de recherche est financé par le CEA, ainsi que la bourse de thèse (CDD 3 ans, salarié CEA, avec possible co-financement d'un autre organisme). Le ou la candidat(e) devra satisfaire aux critères d'attribution des bourses du CEA.

Références :

- Clayton, R.N. and Mayeda, T.K., 1963. The use of pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27: 43-52.
- Edwards, C.R. and Oliver, A.J., 2000. Uranium processing: A review of current methods and technology. *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 52(9): 12-20.
- Fayek, M., Anovitz, L.M., Cole, D.R., Bostick, D.A., 2011a. O and H diffusion in uraninite: Implications for fluid-uraninite interactions, nuclear waste disposal, and nuclear forensics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(13): 3677-3686.
- Fayek, M., Horita, J., Ripley, E.M., 2011b. The oxygen isotopic composition of uranium minerals: A review. *Ore Geology Reviews*, 41(1): 1-21.
- Labotka, T.C., Cole, D.R., Fayek, M.J., Chacko, T., 2011. An experimental study of the diffusion of C and O in calcite in mixed CO_2 - H_2O fluid. *American Mineralogist*, 96(8-9): 1262-1269.
- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L. and Gonfiantini, R., 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. In: P.K. Swart, K.C. Lohmann, J. McKenzie and S. Savin (Editors), *Climate Change in Continental Climate Records*. *Geophys. Monogr. Am. Geophys. Union*, pp. 1-36.
- Sheppard, S.M.F., de Groot, P.A., 2004. Chapter 46 - Experimental Measurement of Isotopic Fractionation Factors and Rates and Mechanisms of Reaction. In: de Groot, P.A. (Ed.), *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*. Elsevier, Amsterdam, pp. 992-1037.
- Taylor, B.E. and de Groot, P.A., 2004. Chapter 20 - Fluorination Methods in Stable Isotope Analysis. In: P.A. de Groot (Editor), *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*. Elsevier, Amsterdam, pp. 400-472.