N° d'ordre NNT : 2016LYSEN008

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée par
l'Ecole Normale Supérieure de Lyon

Ecole Doctorale N° 52
Physique et Astrophysique de Lyon

Spécialité de doctorat : Géochimie
Discipline : Sciences de la terre

Soutenue publiquement le 21/06/2016, par :

Valérie MIGEON

Application des isotopes du molybdène en traçage des matériaux du cycle nucléaire

Devant le jury composé de :

Pagel, Maurice	Professeur des universités	Université paris-Sud, Orsay	Rapporteur
Reisberg, Laurie	Directrice de recherche	Université de Lorraine	Rapporteur
Dromart, Gilles	Professeur des universités	ENS Lyon	Examinateur
Hubert, Amélie	Ingénieur de recherche	CEA Bruyères-le-Châtel	Examinateur

Bourdon, Bernard	Directeur de recherche	ENS Lyon	Directeur de thèse
Pili, Eric	Directeur de recherche	CEA Bruyères-le-Châtel	Co-directeur de thèse

Résumé

Au cours de ces dernières décennies, des études ont étés menées pour identifier plusieurs traceurs des matériaux du cycle du combustible nucléaire, dans le cadre de la lutte contre la prolifération nucléaire. Ces matériaux sont généralement collectés lors d'inspections dans des installations nucléaires, ou saisis lors de contrôles de trafics illicites. Les informations fournies par ces traceurs sont parcellaires et ne permettent pas de déterminer avec exactitude la provenance et l'historique industriel de ces matériaux.

Le but de ce travail de thèse est de démontrer le potentiel de l'utilisation des isotopes du molybdène pour le traçage des matériaux du cycle du combustible nucléaire. Le choix s'est porté sur le molybdène car en raison de la similarité de leurs propriétés chimiques, le molybdène et l'uranium sont étroitement associés dans les minerais d'uranium et tout au long de la chaîne de purification de l'uranium. L'étude s'est focalisée sur une partie de l'amont du cycle du combustible, depuis l'extraction des minerais d'uranium jusqu'à la production des concentrés miniers d'uranium : divers procédés physiques et chimiques sont appliqués, à la fois pour purifier l'uranium et abaisser la concentration en molybdène.

Au cours de cette étude, une nouvelle méthode de séparation du molybdène a été développée pour caractériser sa composition isotopique dans des minerais, minéraux et concentrés miniers d'uranium. La variabilité des compositions isotopiques du molybdène dans un gisement d'uranium est principalement due aux mécanismes d'adsorption et/ou de précipitation du molybdène. Les gisements magmatiques et sédimentaires ont des compositions isotopiques différentes, ce qui permet ainsi leurs distinctions. Les concentrés miniers d'uranium produits à partir de ces deux types de gisements ont des compositions isotopiques similaires aux minerais. Ces résultats soulignent ainsi le potentiel des isotopes du molybdène comme traceur des origines des concentrés miniers d'uranium.

Cependant, un fractionnement des isotopes du molybdène a été établi lors de la production des concentrés miniers d'uranium pour deux usines au Niger. Les procédés de purification de l'uranium tels que la lixiviation, l'extraction par solvant et la précipitation ont été reproduits en laboratoire sur des échantillons réels pour expliquer le fractionnement isotopique du molybdène lors de la production des concentrés miniers. Au cours de ces procédés, le fractionnement peut être positif (lixiviation), négatif (extraction par solvant, précipitation à l'eau oxygénée) ou nul (précipitation à l'ammoniaque). Dans le cas des échantillons du Niger, la somme de ces procédés est négative, dans le sens des données expérimentales que nous avons obtenues, démontrant ainsi également le potentiel de l'utilisation des isotopes du molybdène comme traceur des procédés de transformations des matériaux du cycle du combustible nucléaire.

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Bernard Bourdon et Eric Pili, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse novateur et d'en avoir assumé l'encadrement. Je vous remercie de m'avoir formé au travail de chercheur en géochimie, à la rédaction d'articles et pour votre enseignement de la rigueur scientifique. Merci également pour vos corrections constructives lors de la rédaction des articles et de ce manuscrit. Un grand merci à Caroline Fitoussi pour son aide lors de la mise au point des protocoles de lixiviations, extractions par solvants et précipitations, ainsi que pour ton soutien lors de nos longues journées de réunions.

Je remercie également Maurice Pagel, Laurie Reisberg, Amélie Hubert et Gilles Dromart d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, ainsi que pour leurs critiques constructives qui m'ont permises d'améliorer davantage ce manuscrit.

Au CEA, je remercie les membres du Laboratoire Hydrogéochimie et Etudes de Sites et du Service Radioanalyse, Chimie et Environnement. Je vous remercie pour votre soutien, votre confiance, votre aide et votre accueil toujours chaleureux pendant ces quatre dernières années.

Je tiens à remercier Philippe Telouk de m'avoir formée sur le spectromètre de masse à multi-collection Neptune Plus, et surtout de son aide précieuse pour débuger mes petits et gros problèmes de réglages et comprendre les caprices de la machine, même pendant les week-ends ! Je remercie Amélie Hubert de m'avoir encadrée lors de l'utilisation du Neptune Plus au CEA de Bruyères-le-Châtel. Les journées au spectro étaient tellement plus joyeuses avec toi ! Je vous remercie tous les deux pour la confiance que vous m'avez accordée pour me laisser utiliser seule cet instrument. Vive le Dieu Neptune !

Merci à Emmanuelle Albalat et Florent Arnaud-Godet pour m'avoir formée aux usages de la salle blanche, à la préparation des échantillons pour les analyses de concentration et pour vos précieuses formations sur les spectromètres de masse Agilent 7500 et Element 2.

Je remercie ma friend team de Montpellier : Virginie, Fatna, Stéphanie et Julie. Merci pour ces merveilleux weekends remplis de fou rires et de cocktails au Barberousse ! A quand le prochain ?? A Lyon, mes amis les plus proches, Flore et Cyrille, qui même à quelques jours de rendre ce manuscrit, m'ont fait la surprise de venir me changer les idées quelques courtes heures.

Merci à tous mes co-bureau et amis de l'ENS de Lyon, Thomas Breton, Elsa Yobregat, Xue Ying Wang, Anaïs Cario, Margaux Mesle, Victor Bondanèse, Matthieu Touboul, Mélanie Simon, Marion Rivoal, Fanny Thibon, Lucie Sauzéat et bien d'autres encore, d'avoir supporté de m'entendre parler toute seule devant mon ordinateur pendant toutes ces années, d'avoir répondu à mes nombreuses questions, pour votre soutien et nos soirées cocktails !

Elsa Yobregat, Xue Ying Wang, Christie Juan et Nina Bothamy, je vous remercie particulièrement pour votre aide en ce qui concerne l'obtention de certaines données de cette thèse.

Papa, je te remercie de m'avoir éveillée à la science. Si tu n'avais pas répondu à ma question innocente : « Papa, pourquoi il y a-t-il des coquillages dans la cour ? » par « C'est parce qu'il y avait la mer ici il y a bien longtemps », aurais-je fait des études de géologie ? Maman, tu as toujours su que j'avais les moyens de faire de longues et de bonnes études. Merci de m'avoir un peu bousculé. J'y suis arrivée ! Mes chères sœurs, Delphine et Emmanuelle, vous avez toujours cru en moi et je vous en remercie. Un gros bisou à ma nièce Anaëlle (la star de mon mug spécial café !) de la part de sa tata caillou !

Matthieu, cette dernière année sans toi aurait été beaucoup plus difficile. Je tiens à t'exprimer ma reconnaissance pour ton amour, ton soutien et les petits sacrifices que tu as du faire pour me laisser écrire ce manuscrit. Merci pour tes relectures !

Table des matières

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE 1
1. La caractérisation des matériaux nucléaires 4
1.1. Mesures physiques 4
1.2. Mesures de concentrations élémentaires 4
1.3. Mesures de compositions isotopiques 6
2. L'identification d'un nouveau traceur isotopique : le molybdène 7

CHAPITRE 2 : L'URANIUM, LE MOLYBDENE, ET LE CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE 11
1. Contexte de formation et classification des gisements d'uranium 13
1.1. Classification des gisements d'uranium 15
1.1.1. Gisements associés à des roches magmatiques 15
1.1.2. Gisements formés par des processus de surface 16
1.1.3. Les dépôts synsédimentaires 19
1.1.4. Dépôts liés aux processus hydrothermaux 19
1.2. La signature isotopique $\delta^{238}U$ des gisements d'uranium 20
2. Le cycle du combustible nucléaire 23
2.1. Extraction et préconcentration des minerais d'uranium 24
2.2. Le traitement des minerais d'uranium 24
2.2.1. Préparation mécanique des minerais 26
2.2.2. Mise en solution de l'uranium 26
2.2.3. Purification de l'uranium 29
2.2.4. La précipitation du concentré minier d'uranium 31
2.3. Raffinage et conversion des concentrés miniers d'uranium 32
2.4. Enrichissement de l'uranium et fabrication du combustible nucléaire 35
3. Le molybdène dans le cycle du combustible nucléaire 36
3.1. Le molybdène dans les minerais d'uranium 36
3.2. Le molybdène dans le cycle du combustible nucléaire 40

3.2.1. La lixiviation du molybdène 41
3.2.2. Les autres étapes du cycle du combustible 42
3.2.3. Le molybdène en phase gazeuse 43

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES 45
1. Présentations des échantillons de cette étude 47
1.1. Echantillons de minéraux et minerais d'uranium 48
1.2. Echantillons de concentrés miniers d'uranium 54
2. Protocole de purification du molybdène par chromatographie sur des résines échangeuses d'ions 58
2.1. Principe 58
2.2. Purification chimique du molybdène 62
2.2.1. Base du développement analytique 62
2.2.2. Purification du Mo sur la résine anionique AG 1-X8, 100-200 mesh ... 64
2.2.3. Purification du Mo sur la résine TRU-Spec, 100-150 µm 73
2.2.4. Protocole final de purification du Mo 78
3. Analyses élémentaires et isotopiques par spectrométrie de masse 80
3.1. Analyses multi-élémentaires 81
3.2. Analyses isotopiques du molybdène au spectromètre de masse à multicollection 83
3.2.1. Configuration de l'instrument 84
3.2.2. Mise au point des conditions d'analyses 87
4. Enhanced method for molybdenum separation and isotopic determination in uranium-rich materials and geological samples 91
4.1. Introduction 92
4.2. Experimental methods 94
4.2.1. Materials, reagents and sample digestion 94
4.2.2. Double spike 96
4.2.3. Ion-exchange chromatography 97
4.3. Mass spectrometry 98
4.3.1. MC-ICP-MS measurements 98
4.3.2. Double-spike calibration 99

4.3.3. Data analysis method 100
4.3.4. Data reduction 100
4.4. Chemical separation of Mo from a U-rich matrix 102
4.5. Standard reproducibility 103
4.6. Application to geological and uranium-rich samples 105
4.7. Conclusions 108

CHAPITRE 4 : MOLYBDENUM ISOTOPE FRACTIONATION DURING ACID LEACHING OF AN URANIUM-BEARING GRANITE 111
1. Introduction 115
2. Experimental procedure 117
2.1. Sample material 117
2.2. Leaching experiments 117
2.3. Elemental concentrations 118
2.4. Molybdenum separation and isotope measurements 120
3. Results 120
3.1. Tests 1a-1c: H_2SO_4 0.018 M (pH 3.8-4.0) 120
3.2. Tests 2a-2b: H_2SO_4 0.018 M and HNO_3 0.74 M (pH 1.8) 126
3.3. Test 4: H_2SO_4 0.18 M (pH 1.8) 127
3.4. Test 5: H_2SO_4 0.18 M and HNO_3 1.5 M (pH= 1.8) 127
3.5. Other leaching experiments 128
4. Discussion 128
4.1. Influence of leaching conditions on dissolution and precipitation of mineral phases 128
4.1.1. Uranium and iron 128
4.1.2. Molybdenum 129
4.2. Fractionation of Mo isotopes in leaching solutions 130
5. Implications of this study 145

CHAPITRE 5 : MOLYBDENUM ISOTOPE FRACTIONATION IN URANIUM OXIDES AND DURING KEY PROCESSES OF THE NUCLEAR FUEL CYCLE: TOWARD A NEW NUCLEAR FORENSIC TOOL 149

1. Introduction 152

2. Samples 154

3. Experimental and analytical methods 159

3.1. Sample digestion 159

3.2. Molybdenum separation and isotope measurements 159

3.3. Solvent extraction of uranium 160

3.4. Uranium precipitation 161

4. Results 166

4.1. Uranium ores 166

4.2. Uranium ore concentrates 169

4.3. Solvent extraction 170

4.4. Experimental precipitation of uranium ore concentrates 171

5. Discussion 173

5.1. Uranium ore signatures 173

5.2. Influence of uranium purification processes on Mo isotope fractionation 174

5.2.1. Acid leaching 175

5.2.2. Resin ion-exchange chromatography (IX methods) 175

5.2.3. Solvent extraction (SX methods) 175

5.2.4. Uranium precipitation 176

5.3. Mo isotope composition in uranium ore concentrates: towards a fingerprint in the nuclear fuel cycle 176

6. Conclusions 180

CHAPITRE 6 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 183

BIBLIOGRAPHIE 189

ANNEXE A 209

ANNEXE B 221

ANNEXE C……225

ANNEXE D..... 233

Liste des figures.....236

Liste des tableaux……239

Abbréviations

AIEA : Agence Internationale de l'Energie Atomique

MC-ICP-MS : Multi Collection - Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

TNP : Traité de Non-Prolifération des armes nucléaires

UOC : concentré miniers d'uranium (Uranium Ore Concentrate)

CHAPITRE 1 :

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La lutte contre la prolifération nucléaire a débuté suite au discours « Atome for Peace » de Dwight D. Eisenhower en 1953 et à la création de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) en 1957. L'AIEA a été créée par l'Assemblée générale des Nations Unies dans le but de promouvoir l'utilisation de l'énergie nucléaire à des fins pacifiques. En 1970, le traité de non-prolifération des armes nucléaires (TNP) a été signé par 45 pays dont 5 possédant déjà l'arme nucléaire (Etats Unis, Union Soviétique, Royaume-Uni, France et Chine). Actuellement, 188 pays ont signé le TNP. Les pays officiellement dotés de l'arme nucléaire ont pour interdiction de fournir aux autres pays signataires du TNP des armes nucléaires ou des technologies et matériaux leur permettant d'en développer. Ces autres pays se sont engagés à ne pas essayer d'obtenir l'arme nucléaire, mais ont cependant le droit de développer la recherche, la production et l'utilisation de l'énergie nucléaire à des fins pacifiques (TNP, 1968).

Dans le cadre des vérifications de l'AIEA, des inspections et des prélèvements d'échantillons sont réalisés au sein d'installations nucléaires pour vérifier que les Etats utilisent bien l'énergie atomique à des fins pacifiques. D'autres matériaux issus de trafics illicites sont parfois saisis et nécessitent d'être caractérisés afin de lutter contre la prolifération nucléaire. Ces matériaux nucléaires sont originaires de différente étapes-clés du cycle du combustible nucléaire, mais plus généralement lorsque l'uranium est déjà concentré (Figure I-1) : des concentrés miniers d'uranium, de l'uranium sous forme d'oxydes, de fluorures ou de métal, mais également du combustible (usé ou non) (Mayer et al., 2015; Moody et al., 2005; Wallenius et al., 2006).

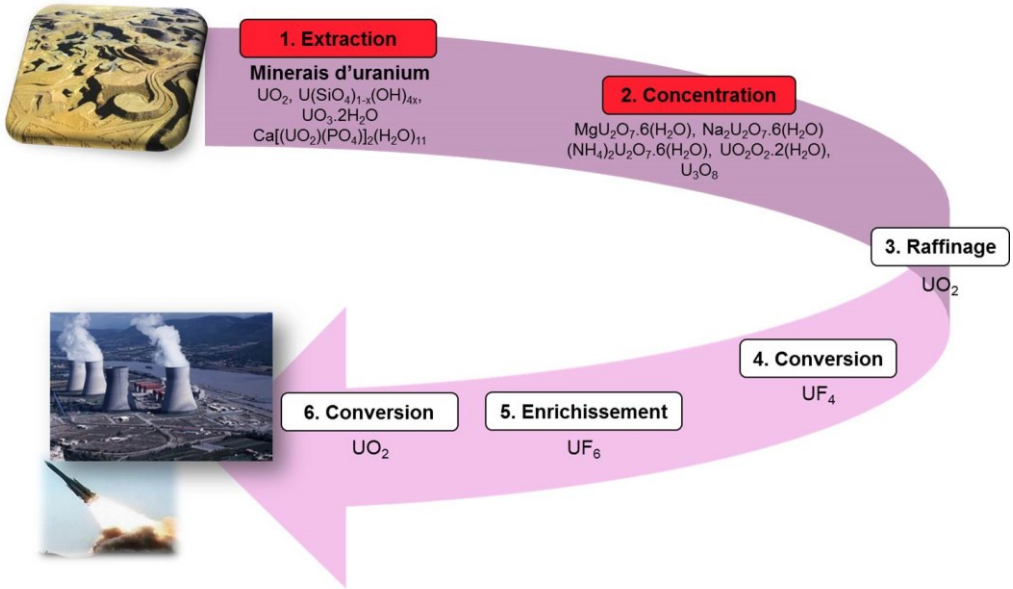

Figure I-1 : Schéma simplifié de l'amont du cycle du combustible nucléaire, montrant les principales étapes de purification et de mise en forme de l'uranium. Chaque étape est caractérisée par une forme différente de l'uranium.

De nombreux pays ont développé des programmes de lutte contre la prolifération nucléaire, et une nouvelle discipline a émergée : la criminalistique nucléaire. Cette science regroupe des techniques spécifiques (analyses en laboratoire, comparaison avec des bases de données) pour caractériser les matériaux nucléaires (Hutcheon et al., 2013; Kristo, 2012). Les analyses portent sur les caractéristiques physiques et chimiques, ainsi que l'âge du matériau. Ces données sont ensuite interprétées en termes de provenance, historique industriel et de leurs implications dans le fonctionnement des dispositifs nucléaires (Abedin-Zadeh, 2006; Kristo, 2012; Kristo et Tumey, 2013).

1. La caractérisation des matériaux nucléaires

1.1. Mesures physiques

Les matériaux nucléaires saisis sont d'abord catégorisés par des méthodes d'analyses non destructrices, comme de la spectrométrie alpha, gamma ou à fluorescence X. Le niveau de radiation mesuré permet de déterminer si le matériau a des teneurs radioactives naturelles (par exemple un minerai d'uranium), si c'est un matériau nucléaire particulier ou s'il est enrichit en isotopes radioactifs (U, Pu, Am, Th), ou encore si c'est une source radioactive commerciale (hôpitaux, etc.).

Les matériaux sont ensuite caractérisés pour déterminer leurs natures, en terme de poids, forme (poudres, pastilles de combustible, liquides), couleur (donne un indice sur la cristallo-chimie), rugosité et microstructures. Ces informations permettent d'avancer des hypothèses sur le dernier procédé de production utilisé, la nature de l'usine de traitement, et même potentiellement le type de réacteur dans le cas de la saisie de pastille de combustible (Hutcheon et al., 2013; Kristo, 2012).

1.2. Mesures de concentrations élémentaires

La formule cristallochimique est l'un des premiers indices de la nature du matériau dans le cycle du combustible. Elle peut être estimée d'après sa couleur (Figure I-2) et caractérisée par des méthodes de microscopie et de diffraction des rayons X (Hutcheon et al., 2013).

Des méthodes destructives, par dissolutions chimiques et mesures spectrométriques, permettent de mesurer des impuretés en trace dans les échantillons. La spectrométrie de masse mesure la faible différence de masse entre les éléments chimiques ou entre les isotopes d'un même élément (Hutcheon et al., 2013).



Figure I-2 : Concentrés miniers de différentes natures cristallo-chimiques et couleurs.
De gauche à droite : Trioxyde d'uranium (UO_3), peroxyde d'uranium ($UO_2O_2.2(H_2O)$), octaoxydes de triuranium (U_3O_8), diuranate de sodium ($Na_2U_2O_7.6H_2O$), tetrafluorure d'uranium ($UF_4.2.5H_2O$), peruranate de sodium en solution et chlorure de sodium (UO_2Cl_2) en solution.

L'analyse des anions (F-, Cl-, Br-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}) permettrait d'identifier la nature des gisements et certains procédés utilisés dans la production des concentrés miniers d'uranium (étape 2 du cycle, Figure I-1). Cependant, leurs concentrations varient au sein d'un même gisement et entre différents concentrés miniers provenant d'une même usine (Badaut et al., 2009). L'analyse des composés organiques, par les méthodes de spectroscopie de réflectance directe en infrarouge proche du visible ou des analyses spectrométriques par chromatographie gazeuse pourrait également fournir des informations sur les procédés de purification de l'uranium utilisés pour produire les matériaux d'uranium (Kennedy et al., 2012; Kristo et Tumey, 2013).

L'analyse de la série des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu) dans des matériaux du cycle nucléaire (minerais et concentrés miniers d'uranium) suggèrent qu'elles pourraient être des marqueurs du type de gisement, mais pas de leur provenance géographique (Bonhoure, 2007; Bonhoure et al., 2007; Fryer et Taylor, 1987; Keegan et al., 2008; Mercadier et al., 2011; Svedkauskaite-

LeGore et al., 2007; Švedkauskaitė-LeGore et al., 2008; Varga et al., 2010a; Varga et al., 2010b).

1.3. Mesures de compositions isotopiques

La mesure des isotopes de l'uranium et des produits de fissions (Pu, Th, Pa, Am) sont les méthodes les plus utilisées pour caractériser des matériaux nucléaires. Alors que les isotopes ^{238}U et ^{235}U (fissile) sont relativement bien déterminés par la méthode de spectrométrie gamma, certains isotopes sont uniquement détectés par spectrométrie de masse : le ^{236}U et le ^{234}U. La présence des isotopes mineurs de l'uranium (^{236}U) et du plutonium (masses 238, 239, 240, 241, 242 et 244) dans un échantillon, prouverait qu'il a été irradié dans un réacteur nucléaire, ou recyclé à partir de matériaux irradiés (Mayer et al., 2007; Varga et Suranyi, 2009). La mesure des isotopes du plutonium permettrait d'identifier le type de réacteur et de déterminer le taux d'enrichissement en ^{235}U (Wallenius et al., 2000).

De petites variations naturelles des isotopes de l'uranium ont été mesurées dans des minerais d'uranium et des concentrés miniers d'uranium (Brennecka et al., 2010; Hiess et al., 2012; Keegan et al., 2008; Richter et al., 2008; Uvarova et al., 2014; Wallenius et al., 2006). Les valeurs des rapports $^{238}U/^{235}U$ et $^{234}U/^{238}U$ dans les gisements d'uranium diffèrent en fonction de leur nature et sont variables au sein d'un même gisement d'uranium. Ces valeurs pourraient refléter des processus de lessivage (mise en solution de l'uranium dans les roches) et de précipitation de l'uranium (Hubert et al., 2006; Keegan et al., 2008). Dans les concentrés miniers d'uranium, les valeurs des rapports $^{235}U/^{238}U$ sont très proches. Cependant, un fractionnement a été montré pour le rapport $^{234}U/^{238}U$, ce qui permet de distinguer des échantillons de concentrés miniers d'un même pays mais de mines différentes (Keegan et al., 2008).

La datation des matériaux permet idéalement de déterminer le temps écoulé depuis la dernière étape du procédé qui a séparé les isotopes. Les chaînes radioactives de l'uranium et du plutonium permettent d'obtenir plusieurs couples pour la datation : $^{234}U/^{230}Th$, $^{235}U/^{231}Pa$, $^{238}Pu/^{234}U$, $^{239}Pu/^{235}U$, $^{240}Pu/^{236}U$, $^{241}Pu/^{241}Am$ (Eppich et al., 2013; Kristo et Tumey, 2013; Morgenstern et al., 2002; Wallenius et Mayer, 2000; Wallenius et al., 2006). La principale limite de ces méthodes est qu'elles nécessitent que ces chronomètres soient remis à zéro, ce qui signifie que les produits de fission doivent être séparés de l'uranium et/ou du plutonium au cours de la dernière étape de purification chimique (avant l'interception du matériau). Il est cependant possible que cette séparation ne soit pas toujours optimale et provoque une datation erronée.

D'autres systèmes isotopiques ont également été testés mais ne sont pas concluants pour le moment. Le rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ de l'oxygène a été mesuré dans des minéraux d'uranium provenant de différents types de minerais et pays et les résultats permettent difficilement d'attribuer une origine à ces minéraux (Fayek et al., 2011a; Fayek et al., 2011b; Pajo et al., 2001a; Pajo et al., 2001b; Tamborini et al., 2002a; Tamborini et al., 2002b). Les isotopes du plomb, du strontium et du soufre montrent des variations isotopiques au sein d'un même gisement, mais également au sein de concentrés miniers d'uranium d'une même mine (Han et al., 2013; Keegan et al., 2008; Švedkauskaitė-LeGore et al., 2008; Varga et Suranyi, 2009). Ces résultats suggèrent une hétérogénéité des compositions isotopiques dans les minerais. Les mesures isotopiques du soufre dans des matériaux nucléaires pourraient refléter celles des minerais, ou bien celle de l'acide sulfurique lorsqu'il est utilisé lors des procédés de purification de l'uranium (Han et al., 2013).

Actuellement, la plupart des méthodes physiques et chimiques appliquées séparément ne permettent pas de retrouver la provenance d'un matériau nucléaire. L'historique industriel peut être partiellement interprété mais ne permet pas de discriminer les usines mises en causes. Des couplages de ces différentes méthodes ont été testés et permettent des discriminations supplémentaires, mais ne sont pas suffisantes pour identifier la provenance de matériaux nucléaires inconnus (Kristo et Tumey, 2013; Mayer et al., 2013; Svedkauskaite-LeGore et al., 2007; Švedkauskaitė-LeGore et al., 2008; Varga et al., 2011). De nouveaux traceurs isotopiques doivent donc être développés, avec des éléments difficilement éliminés au cours du cycle du combustible nucléaire. Ce travail propose d'étudier le potentiel des isotopes du molybdène comme traceur des matériaux du cycle du combustible nucléaire. Deux applications sont envisageables : le traçage de l'origine du minerai et le traçage des procédés de purification de l'uranium.

2. L'identification d'un nouveau traceur isotopique : le molybdène

Le molybdène est très généralement associé à l'uranium dans les minerais d'uranium car ces deux éléments partagent des propriétés chimiques analogues. Les concentrations en Mo sont variables dans les minerais d'uranium et il a été parfois extrait comme coproduit de l'uranium (Seidel, 1993). On peut s'attendre, comme cela l'a été observé pour les isotopes de l'uranium, que la signature en isotopes du Mo ne soit pas identique dans les différents types de gisements d'uranium, notamment lorsque les propriétés d'oxydo-réductions sont mises en jeu (Hiess et al., 2012; Uvarova et al., 2014). Dans le cas de molybdénite, il a été mesuré des

différences isotopiques du Mo entre les différents types de gisements (Mathur et al. 2010).

Dans le cycle du combustible nucléaire, le molybdène constitue une impureté difficile à éliminer. Il peut former des précipités pouvant perturber les procédés de purification de l'uranium, diminuer le rendement d'enrichissement de l'uranium et corroder les centrifugeuses, ainsi que diminuer le rendement des réactions nucléaires en adsorbant les neutrons (Bertin, 2011 ; Huet, 1978 ; Stone, 2006). De façon générale, les procédés de purification de l'uranium utilisés dans le cycle du combustible nucléaire pourraient aboutir à des fractionnements isotopiques du molybdène, notamment parce que l'on cherche à diminuer la concentration du Mo lors de ces différents procédés. Le fractionnement isotopique du Mo pourrait permettre de tracer les matériaux du cycle du combustible nucléaire, et il est également envisageable que chaque usine produise un matériau d'uranium avec une signature des isotopes du Mo particulière.

Les principaux objectifs de ce projet seront de : i) développer une nouvelle méthode de séparation du Mo à partir d'échantillons riches en uranium, ii) caractériser la composition isotopique du Mo dans plusieurs types de gisements d'uranium, et iii) déterminer les fractionnements isotopiques associés à diverses étapes du cycle du combustible nucléaire. Le traçage isotopique des gisements et des étapes du cycle du combustible nucléaire, pourrait être un élément positif et dissuasif pour les sociétés productrices d'uranium. Par conséquent, une partie sera consacrée à la description des gisements d'uranium et à la transformation des minerais d'uranium en combustible nucléaire, dans le but de comprendre comment le molybdène s'insère dans cette étude. L'apport des isotopes du molybdène sera ensuite discuté en termes d'implications géologiques, industrielles et dans le cadre de la lutte contre la prolifération nucléaire.

CHAPITRE 2 :

L'URANIUM, LE MOLYBDENE, ET LE CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE

La fabrication du combustible nucléaire, civile ou militaire, suit un cycle caractérisé par plusieurs phases de transformations chimiques, de purifications et de transformations isotopiques de l'uranium : c'est le cycle du combustible nucléaire. Dans ce chapitre, une première partie portera sur la formation et la classification des différentes familles de minerais utilisées comme matériaux de départs dans le cycle du combustible nucléaire. Les différentes étapes du cycle seront ensuite traitées, en lien avec les connaissances actuelles sur le molybdène dans les gisements d'uranium et au sein de ce cycle.

1. Contexte de formation et classification des gisements d'uranium

La formation et la diversité des gisements d'uranium sont fortement liées à l'histoire géologique de la Terre et à son oxygénation progressive (Figure II-1). La concentration en uranium varie dans les différents réservoirs de la Terre entre quelques centaines de µg/g jusqu'à 20 % (Ceyhan, 2009b). Il existe environ une centaine de minéraux de formes physico-chimiques diverses (Table II-1). Les minéraux primaires contiennent de l'uranium uniquement sous la valence IV, alors que les minéraux secondaires contiennent de l'uranium sous la valence VI, ou mixte IV-VI. Leurs compositions dépendent : i) de la composition du minéral primaire, ii) de la composition de la roche hôte et iii) de la composition des fluides. Les gisements d'uranium sont distribués sur toute la surface de la Terre. Il existe des gisements de type magmatiques, volcaniques, métamorphiques, métasomatiques, sédimentaires, ou enfin supergènes. La gamme de température et de pression de formation de ces gisements varie entre 25 et 800 °C, et 1 bar à 7 kbar (Dahlkamp, 1993; Naumov et al., 2015). Diverses classifications ont été proposées, fondées sur la période géologique et les conditions de formations, les données chimiques et minéralogiques (Ceyhan, 2009b; Cuney, 2009; Hazen et al., 2009; Nash et al., 1981). Dans cette étude, nous nous appuierons sur la classification développée par Cuney (2009). Quatre types principaux de gisements d'uranium sont définis en fonction de leurs conditions de formation. On y distingue ceux liés à : i) des dépôts liés aux processus de fusion partielle et de cristallisation fractionnée, ii) des processus de surface, iii) des dépôts synsédimentaires et iv) des dépôts relié aux processus hydrothermaux. La répartition des principaux gisements d'uranium le long du cycle géologique terrestre est représentée sur la Figure II-2. Les différents groupes sont définis dans le Tableau II-1.

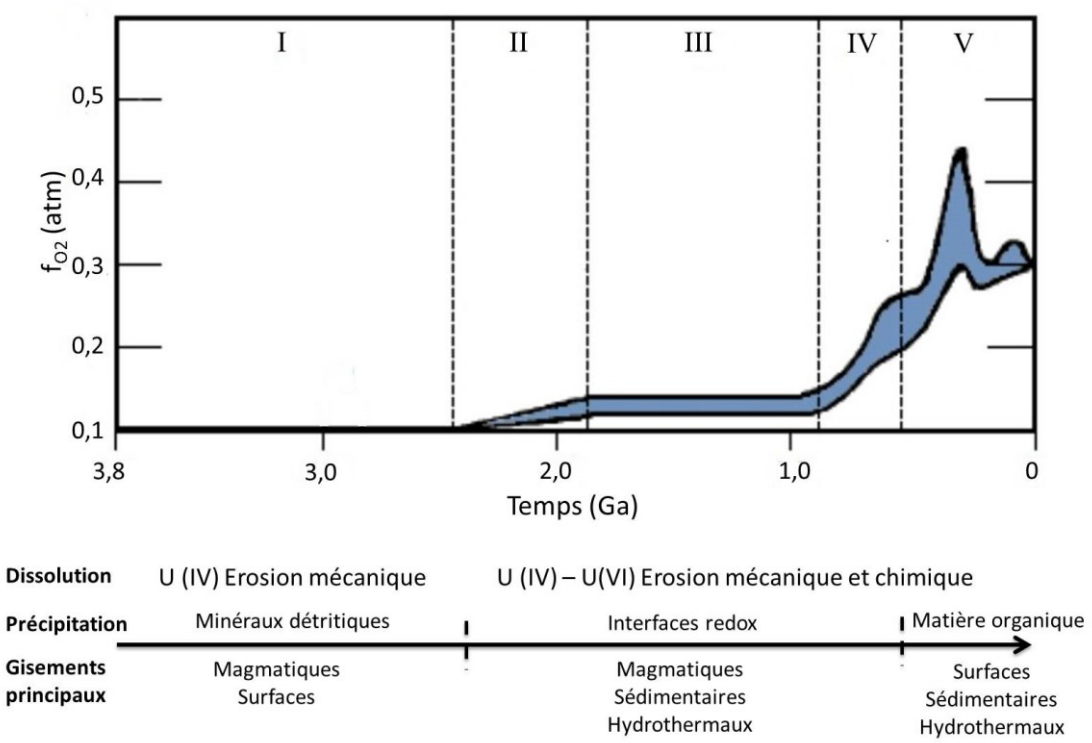

Figure II-1: La formation des gisements d'uranium en fonction de la teneur en oxygène depuis 3,8 Ga.

Au cours de la première période, la teneur en oxygène est extrêmement faible et ne permet pas la dissolution des minéraux primaires d'uranium (U (IV)). A partir de 2,3 Ga, la dissolution des gisements magmatiques par des fluides oxydants commence et l'uranium est solubilisé sous sa valence +VI. Il se forme de nouveaux minéraux d'uranium (sous la valence +IV ou +VI) par précipitation à des interfaces redox (fluides oxydants qui rencontrent un environnement réducteur). A partir de 450 Ma, l'uranium peut précipiter au contact de la matière organique, qui s'accumule en abondance dans les gisements. Modifié depuis Holland (2006).

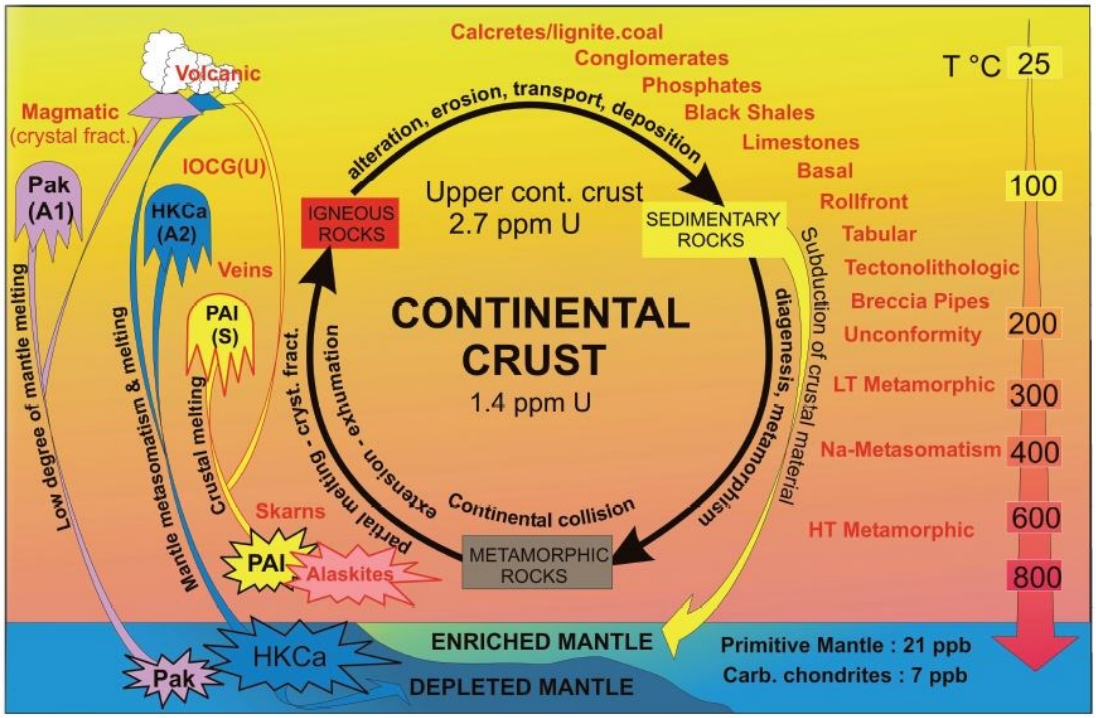

Figure II-2 : Localisation des principaux gisements d'uranium le long du cycle géologique général.

Pak : magmas peralcalin, HKCa : magmas calc-alcalin riches en K, Pal : magmas peralumineux. A1, A2 et S correspondent à la classification des granites dans Cuney (2014).

1.1. Classification des gisements d'uranium

1.1.1. Gisements associés à des roches magmatiques

L'uranium est un élément réfractaire, lithophile et incompatible. Au cours de la période primitive de la Terre jusqu'à 3,2 Ga, caractérisée par l'absence d'oxygène libre (Figure II-1), l'uranium s'enrichit dans la croûte basaltique produite à partir de la fusion partielle et de la cristallisation fractionnée du manteau primitif, dont la teneur en U est de 21 ng/g. La teneur en U de la croûte basaltique (quelque µg/g) ne permet pas la cristallisation de minéraux d'uranium, mais cet élément est incorporé dans les minéraux accessoires tels que le zircon ou la monazite (Blundy et Wood, 2003; Cuney, 2009; Deer et al., 1992).

La seconde période s'étend entre 3,1 et 2,2 Ga et elle est caractérisée par la formation de granites, le développement de la subduction et la mise en place des premiers dépôts uranifères (Figure II-2) (Robb et Meyer, 1995). Les fusions partielles et cristallisations fractionnées progressives des magmas permettent d'atteindre la concentration en uranium (3 à 4 µg/g) suffisante pour former des uraninites (UO_2)

(Champion et Smithies, 2007; Cuney, 2010; Sharpe et Fayek, 2011b). Ces granites sont la source de l'uranium présent à la surface de la Terre. L'uraninite est le principal minéral contenant de l'uranium, suivi de l'uranothorianite (Tableau II-1). Ces gisements intrusifs ont une faible teneur en U (20 à 500 µg/g) et représentent 5 % des ressources mondiales (Tableau II-2) (Ceyhan, 2009b).

Les basaltes ne sont pas considérés comme des gisements volcaniques car la teneur en uranium est trop faible et l'uranium rentre généralement dans la composition des phases accessoires. Si la concentration dans les basaltes est suffisante pour former des minéraux d'uranium, l'uranium peut être remobilisé et précipiter dans des gisements à proximité (Cuney, 2009).

1.1.2. Gisements formés par des processus de surface

Les processus de surface se produisent à basse température. L'uranium contenu dans les granites peut être transporté soit par érosion mécanique (minéraux détritiques) soit par érosion chimique (dissolution des minéraux).

Les premiers gisements de surface qui se sont formés sont les paléoplacers, par accumulations d'uraninites détritiques dans des environnements fluvio-deltaïques (>2.3 Ga) (Figures II-1 et II-2). Les conglomérats de galets de quartz se sont formés de façon similaire, dans des milieux fluvio-lacustres avant 2,3-2,4 Ga, puis ont été modifiés par circulation hydrothermale. Les minéraux uranifères sont détritiques (uraninite et uranothorianite), mais aussi oxydés. La matrice contient notamment de la pyrite, de l'or, ainsi que des oxydes et sulfures détritiques (Ceyhan, 2009b; Cuney, 2009; Ono et Fayek, 2011b).

L'érosion chimique permet de dissoudre les minéraux d'uranium, dont l'uraninite, par les eaux météoriques (ou hydrothermales) oxydantes aboutissant à un transport de l'uranium qui précipite alors dans des environnements réducteurs. En solution, l'uranium est sous forme UO_2^{2+}, ce qui correspond à un état d'oxydation +VI. Il peut former plus de 40 complexes différents avec des carbonates, hydroxydes, phosphates, fluorures, sulfates, silicates, etc. (Langmuir, 1978). La prédominance de chaque complexe varie en fonction du pH, de la pression partielle en oxygène (fO_2), de la température et de la concentrations des ligands en solution (Figure II-3). La dissolution de l'uranium est généralement associée avec d'autres éléments ayant des propriétés géochimiques analogues, comme Mo, V, Se, As, Cu, Th, Zr, Ti, Nb, Ta et les terres rares (Cuney, 2009; Cuney, 2010; Fayek et al., 2011b; Kyser et Cuney, 2009). La précipitation de l'uranium est liée à l'interaction du fluide avec un environnement réducteur : il résulte d'une baisse de la fO_2 en contact avec de la matière organique ou en présence de sulfures (notamment FeS_2), magnétite (Fe_2O_3), ilménite (TiO_2) et de sulfure d'hydrogène (H_2S). L'uranium peut être adsorbé à la

surface de minéraux argileux et de zéolithes, être incorporé dans un minéral accessoire (zircon, apatite), ou bien former des minéraux uranifères.

Tableau II-1 : Principaux minéraux contenant de l'uranium (IV) et (VI).*

Familles	Minéralisation	Composition chimique	U (% massique)
Minéraux à U(IV)			
Oxydes	Uraninite	UO_2	46-88
	Pechblende	UO_2	86-88
Silicates	Coffinite	$U(SiO4)_{1-x}\ (OH)_{4x}$	40-60
	Uranothorianite	$(Th,U)O_2$	<40
Oxydes mixtes	Brannerite	$(U,Ca,Fe,Th,Y)(Ti,\ Fe)_2O_6$	26-44
	Samarskite	$(YFe^{3+}Fe^{2+}U,Th,Ca)_2(Nb,Ta)_2O_8$	29
	Davidite	$(La,Ce,Ca)(Y,U)(TiFe^{3+})_{20}O_{38}$	7
Minéraux à U(VI)			
Hydroxydes	Gummite	Produits d'altération de l'uraninite	-
	Schoepite	$UO_3.2H_2O$	73
	Becquerelite	$Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6(H_2O)_8$	73
Silicates	Uranophane	$Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2(H_2O)_5$	56
	Sklodowskite	$Mg[(UO_2)(SiO_3OH)]_2(H_2O)_6$	55
	Uranotile	$CaO.2UO_3.2SiO_2.(H_2O)_7$	52
	Kasolite	$PbO(UO_2)(SiO_4)(H_2O)$	41
Phosphates	Autunite	2H2O	49
	Torbernite	$Cu[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_{12}$	47
	Saleeite	$Mg[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_{10}$	55
	Sabugalite	$Hal_{0,5}[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_8$	54
	Parsonsite	$Pb_2(UO_2)(PO_4)_2(H_2O)_2$	26
Vanadates	Carnotite	$K_2[(UO_2)V_2O_8]$	41
	Francevillite	$Ba[(UO_2)\ V_2O_8](H_2O)_5$	33
	Tyuyamunite	$Ca[(UO_2)\ V_2O_8]((H_2O)_8$	35
Arsenates	Zeunerite	$Cu[(UO_2)(AsO_4)]_{2(}H_2O)_{12}$	45
	Lodevite	$Zn(UO_2)_2(AsO_4)_2(H_2O)_{10}$	45
Carbonates	Schroeckingerite	$NaCa_3[(UO_2)(CO_3)_3](SO_4)F(H_2O)_{10}$	27
	Bayleyite	$Mg_2[(UO_2)(CO_3)_3]\ (H_2O)_{18}$	29
Hydrocarbures	Thucholite	Complexes d'uraninite et d'hydrocarbures	-
	Asphaltite	Complexes organiques d'uranium	-
Sulfates	Uranopilite	$[UO_2)_6(SO_4)O_2(OH)_6(H_2O)_6](H_2O)_8$	68
	Zippeite	$K_2[UO_2)_4\ O_2(SO_4)2(OH)_2](H_2O)_4$	64
Molybdates	Mourite	$UMo_5O_{12}(OH)_{10}$	22
	Umohoite	$(UO_2)(MoO_4)(H_2O)$	53
	Iriginite	$(UO_2)(Mo_2O_7)(H_2O)_3$	38

* D'après François (1966), Huet (1978), Seidel (1993), Edwards et Oliver (2000) et Krivovichev et Plasil (2013).

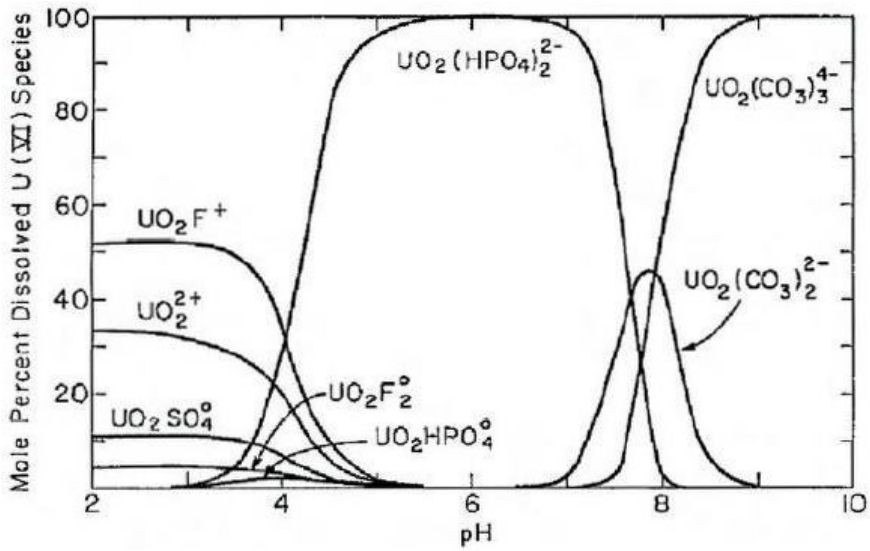

Figure II-3 : Distribution des complexes d'uranyle en fonction du pH dans le système F, SO_4^{2-}, PO_4^{2-}, CO_3^{2-} et U (Langmuir, 1978).

Les gisements de calcrètes se sont formés par érosion chimique oxydante depuis les massifs granitiques alentours (< 50°C) (Figure II-2). La précipitation de l'uranium s'est produite par évapotranspiration. L'uranium est majoritairement présent sous forme de carnotite et tyuyamunite, en raison de leurs faibles solubilités, dans un conglomérat de calcite (Langmuir, 1978). La teneur moyenne en uranium est de 0,06 % U_3O_8.

Un autre type de dépôt de surface sont les dépôts de charbons-lignite et les dépôts de carbonates. Dans les gisements de charbons-lignite, l'uranium précipite au contact de la matière organique par réduction, et dans les argiles et les grès adjacents. Il peut également être lié à l'activité de bactéries anaérobiques, qui produisent des gaz (H_2S, CH_4, etc.) capable de réduire l'uranium (UO_2^{2+}). Ces dépôts se sont formés syn-génétiquement sous forme de strates ou postérieurement par fracturation et mélange des dépôts stratiformes. Dans les environnements de carbonates, l'uraninite précipite dans les plis et fractures qui se sont formées dans des roches carbonatées ainsi que dans des dépôts argileux de karst.

1.1.3. Les dépôts synsédimentaires

Ces gisements se sont formés sur des plateformes épicontinentales : ce sont principalement des dépôts de phosphates et de schistes noirs. Ils sont également classés comme ressources non conventionnelles, en raison de la faible teneur en uranium, ou à partir desquelles l'uranium n'est récupérable qu'en tant que sous-produit.

Dans les gisements de phosphorites, l'uranium présent sous forme d'apatites disséminées en grains fins constitue un sous-produit de l'exploitation du phosphate. La précipitation de l'uranium en dehors des apatites pourrait être liée à l'activité biologique. La teneur en uranium peut atteindre jusqu'à 200 µg/g. Ces gisements se sont formés par upwelling d'eau marine riche en nutriments. Les principaux gisements se sont formés pendant le Crétacé jusqu'à l'Éocène (135 Ma à 34 Ma). Les schistes noirs se forment dans un environnement marin profond, dans lesquels l'uranium est déposé syn-génétiquement et adsorbé sur la matière organique ou sur les argiles. Les principaux gisements se sont déposés du Cambrien jusqu'au Silurien (540 Ma à 410 Ma) (Ceyhan, 2009b; Cuney, 2009; Dahlkamp, 1993).

1.1.4. Dépôts liés aux processus hydrothermaux

Ces gisements se sont généralement formés par la remobilisation de l'uranium contenus dans des gisements magmatiques et sédimentaires par des fluides hydrothermaux oxydants. La nature des fluides est variable : météorique, diagénétique et/ou métamorphique.

L'érosion mécanique et chimique des massifs granitiques produits des sables qui se déposent dans des vallées. C'est ainsi que ce sont formés la plupart des gisements de grès. Les gisements de grès comprennent les gisements basaux, tabulaires, tectono-lithologiques, de roll-front et de discordances (Tableau II-2). La source principale de l'uranium est granitique ou volcanique. L'uranium est transporté par des fluides météoriques ou diagénétiques (exsolvés lors de l'enfouissement des roches) oxydants à travers les grès. Lorsque la teneur en oxygène dans le fluide est élevée, il se forme des hydroxydes de fer. L'uranium précipite ensuite lorsque la fO_2 diminue : au contact de la matière organique, d'un environnement réducteur (pyrite) ou au contact d'un fluide réducteur. La température de ces fluides est généralement inférieure à 200°C (Figure II-2).

Les fluides magmatiques sont exsolvés à partir de roches granitiques qui refroidissent ou bien même de magmas. Lorsque le granite se met en place dans la

croûte terrestre, la chaleur dégagée produit un métamorphisme (changement des conditions de pression et température) des roches encaissantes et de nouvelles phases minérales se forment. Cette néoformation de minéraux est renforcée par l'apport des fluides, provoquant un métasomatisme (changement de la composition chimique). L'uranium est lessivé des granites et précipite à la bordure des massifs ou dans les roches encaissantes dans des veines, fractures (produites lors de la mise en place des granites), ou bien au contact de matières organiques. La température de ces fluides métamorphiques est supérieure à 200 °C et peut atteindre jusqu'à 850 °C (Figure II-2) (Cuney, 2009).

1.2. La signature isotopique $\delta^{238}U$ des gisements d'uranium

Les gisements d'uranium peuvent être regroupés en fonction de leur valeur de $\delta^{238}U$ (Hiess et al., 2012; Montoya-Pino et al., 2010; Uvarova et al., 2014; Weyer et al., 2008). La notation $\delta^{238}U$ correspond à la variation du rapport $^{238}U/^{235}U$ dans un échantillon, par rapport à une valeur de référence, et exprimée en pour mille.

Un groupe avec une valeur de $\delta^{238}U$ autour de 0,1 ‰ a été défini. Cette valeur est similaire à celle définie pour les échantillons de roches ignées. Ce groupe comprend les gisements granitiques et volcaniques, ainsi que les calcrètes, les conglomérats de quartz et les gisements associés au métasomatisme. Le fractionnement mineur entre ces gisements et leur source magmatique peut être expliqué par une dissolution et une précipitation quantitative de l'uranium ou alors des phénomènes à haute température induisant un fractionnement isotopique faible des isotopes de l'uranium. Cette valeur peut varier si la roche mère magmatique a été lessivée : l'isotope 235 est alors préférentiellement dissous et la roche mère magmatique à une signature $\delta^{238}U$ plus élevée.

La valeur de $\delta^{238}U$ dans le second groupe est autour de 0,4 ‰. Il comprend notamment les dépôts de grès, de veines, de discordances et de schistes noirs. Dans la plupart de ces gisements, l'uranium contenu dans les fluides oxydants est réduit et précipite au contact de la matière organique, de sulfures, d'un fluide réducteur, etc. Le fractionnement put être expliqué par une précipitation partielle de l'uranium contenu dans le fluide, avec en enrichissement de l'isotope 238 dans le précipité.

Tableau II-2 : Classification génétique des gisements d'uranium (Cuney, 2009).
Les gisements en gras sont ceux dont nous possédons des échantillons (minéraux, minerais ou concentrés miniers d'uranium).

Types de dépôts	Processus de précipitation	U (%)	Principaux gisements
Dépôts intrusifs	Fusion partielle granites/métasédiments Cristallisation fractionnée	µg/g à 0,10	**Rössing et Trekkopje (Namibie)**, Bingham Canyon et Twin Butte (USA) Palabora (Afrique du Sud), Bancroft (Canada), Ilimaussaq (Groenland)
Dépôts liés aux processus de surface			
Calcrètes	Evapotranspiration	N.D.	Yeelirrie (Australie), **Langer Heinrich (Namibie)**,- (Somalie)
Conglomérats de galets de quartz	Détritiques, fluides oxydants	N.D.	Witwatersrand basin (Afrique du Sud), Blind river et Elliot Lake (Canada)
Lignites/tourbières/karst	Matière organique Activité bactérienne anaérobique	µg/g à 1,00	Serres basin (Grèce), Dakota Nord et Sud (USA) Koldjat et Nizhne Iliskoe (Kazakhstan), Freital (Allemagne)
Dépôts syn-sédimentaires			
Schistes noirs	Matière organique Argiles	0,005 à 0,20	- (Suède), - (Estonie), Chatanooga (USA), Chanziping (Chine) Gera-Ronneburg (Allemagne)
Phosphates	Structure des apatites Activité biologique	0,005 à 0,30	New Wales Florida et Uncle Sam (USA), Gantour (Maroc) **Al-Abiad (Jordanie)**, Melovoe, (Kazakhstan), **Bakouma (Gabon)**

N.D. Non déterminé

Tableau II-2 (suite): Classification génétique des gisements d'uranium (Cuney, 2009).

Dépôts hydrothermaux			
Grès basaux	Matière organique	N.D.	Dalmatovskoye, Malinovkoye, Khiagdinskoye (Fédération Russe) Beverly (Australie)
Grès tabulaires	Matière organique	0,05 à 0,4	Westmoreland (Australie), Nuhetting (Chine) Hamr-Staz (République Tchèque)
Grès de roll-front	Matière organique, sulfures, hydrocarbures, etc.	N.D.	**Akouta, Arlit, Imouraren (Niger),** Colorado Plateau (USA) Moynkum, Inkay, Mynkuduk (Kazakhstan), Crow Butte, Smith Ranch (USA), Bukinay, Sugraly, Uchkuduk (Uzbekistan)
Grès tectono-lithologiques	Matière organique	0,01 à 3,00	**Lodève (France)**, Mikouloungou (Gabon)
Effondrement de brèches	Fluides diagénétiques	0,20 à 0,80	Grand Canyon Nord et Sud (USA)
Discordances	Contact socle Archéen (réduit) et sédiments Paléo-Mésosoïque (oxydés)	0,05 à 20	McArthur River, Rabbit Lake, Eagle point, McClean Lake, Dominique-Pete, Cigar Lake, Key Lake, Collins Bay, Cluff Lake (Canada) , Jabiluka, Ranger, Nabarlek, Koongarra (Australie)
Syn-métamorphiques	Fluides magmatiques	0,05 à 0,50	Forstau (Autriche), Mary Kathleen (Australie)
Métasomatisme	Fluides magmatiques/saumures/océaniques	0,1 à 0,3	Michurinskoye, Vatutinskoye, Severinskoye, Zheltorechenskoye, Pervomayskoye (Ukraine), Lagoa Real, Itataia, Espinharas (Brésil)
Dépôts de skarns	Fluides magmatiques	>0,15	
Veines	Mélanges de fluides oxydés-réduits	N.D.	Pribram (République Tchèque), Schlema-Alberoda (Allemagne), **Shinkolobwe (République Démocratique du Congo)**, **Bernardan (France)**, Gunnar (Canada), Mina Fe (Spain), Singhbhum (Inde)
Volcaniques	Fluides magmatiques	µg/g à 0,40	Gan-Hang (Chine), Dornot (Mongolie), Nopal (Mexique)
Volcaniques calco-alcalin métalumineux (riche en K)	Mélanges de fluides oxydés-réduits	N.D.	Olympic Dam (Australie), Prominent Hill, Ernest Henry, Starra, Osborne (Australie), Candelaria, Salobo, Sossego (USA), Michelin, Sue-Dianne (Canada)

2. Le cycle du combustible nucléaire

L'uranium contenu dans les minerais d'uranium est extrait, concentré, purifié et enrichi en isotope 235 pour produire un combustible utilisable dans les centrales nucléaires. C'est le cycle du combustible nucléaire. Les principales étapes sont décrites dans ce paragraphe et illustrées sur la Figure II-4. L'accent sera mis sur les étapes allant de l'extraction de l'uranium dans les minerais jusqu'à la production de concentrés miniers d'uranium, telles que représentées dans la Figure II-4. C'est au cours de ces étapes qu'il sera potentiellement plus facile d'utiliser le molybdène comme traceur des gisements et/ou des procédés de purifications.

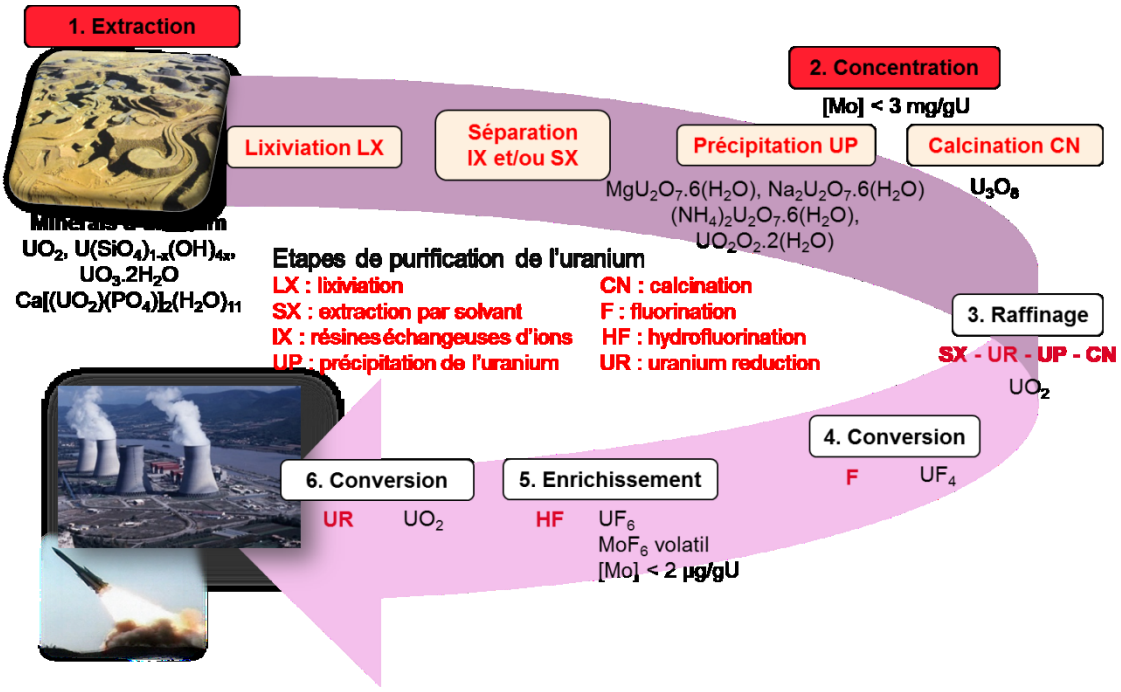

Figure II-4 : Cycle du combustible nucléaire, montrant les principales étapes de purification de l'uranium et les caractéristiques du molybdène.

La nature des concentrés miniers d'uranium (étape de concentration 2) dépend des solutions de précipitation (paragraphe 2.2.4) et s'ils ont été calcinés. La nature des concentrés d'uranium est ensuite unique pour chacun des autres procédés : raffinage (UO_2), conversion sous forme d'UF_4 pour l'étape d'enrichissement (UF_6) et conversion pour produire le combustible (UO_2).

2.1. Extraction et préconcentration des minerais d'uranium

Les minerais sont extraits par différentes méthodes qui dépendent du type de gisements et de leur teneur en uranium. Les gisements de surface dont les teneurs en uranium sont faibles à classiques (moins de 1%) sont exploités dans des mines à ciel ouvert ou des mines souterraines. Les minerais sont triés en fonction de leur teneur en uranium. Si la concentration en uranium est supérieure à 0,08%, tout le traitement des minerais est effectué en usine. En dessous de cette valeur, le minerai est traité par une lixiviation en tas : un acide est injecté directement afin de dissoudre l'uranium de façon statique, puis les solutions produites sont envoyées à l'usine de traitement.

Les gisements à haute et très faible teneur, ou bien ceux dont la profondeur est supérieure à une centaine de mètres sont généralement exploités par lixiviation in situ. Le minerai est directement dissous au sein de la roche mère avec une solution adéquate (selon sa nature), et les solutions de lixiviation sont pompées vers la surface afin d'être traitées. Cette méthode nécessite néanmoins que la roche uranifère soit suffisamment perméable pour que le réactif circule, et isolée naturellement (couche argileuse) des roches environnantes pour éviter la dispersion des réactifs (Michel, 1997; Seidel, 1981).

2.2. Le traitement des minerais d'uranium

Le traitement (Figure II-5) consiste à extraire l'uranium présent dans les minerais afin de le purifier et de le concentrer en un solide appelé concentré minier d'uranium. Cette étape utilise les propriétés suivantes de l'uranium : i) être soluble à la valence +VI, ii) former des complexes sulfatés et carbonatés, et iii) avoir un caractère amphotère (il peut fournir un ion H+ et capter cet ion) utile pour la précipitation de l'uranium (Michel, 1997). Les procédés sont complexes et varient en fonction des usines. Un exemple d'un traitement des minerais d'uranium de la mine de Cigar Lake à l'usine de McClean Lake au Canada est présenté sur la Figure II-6.

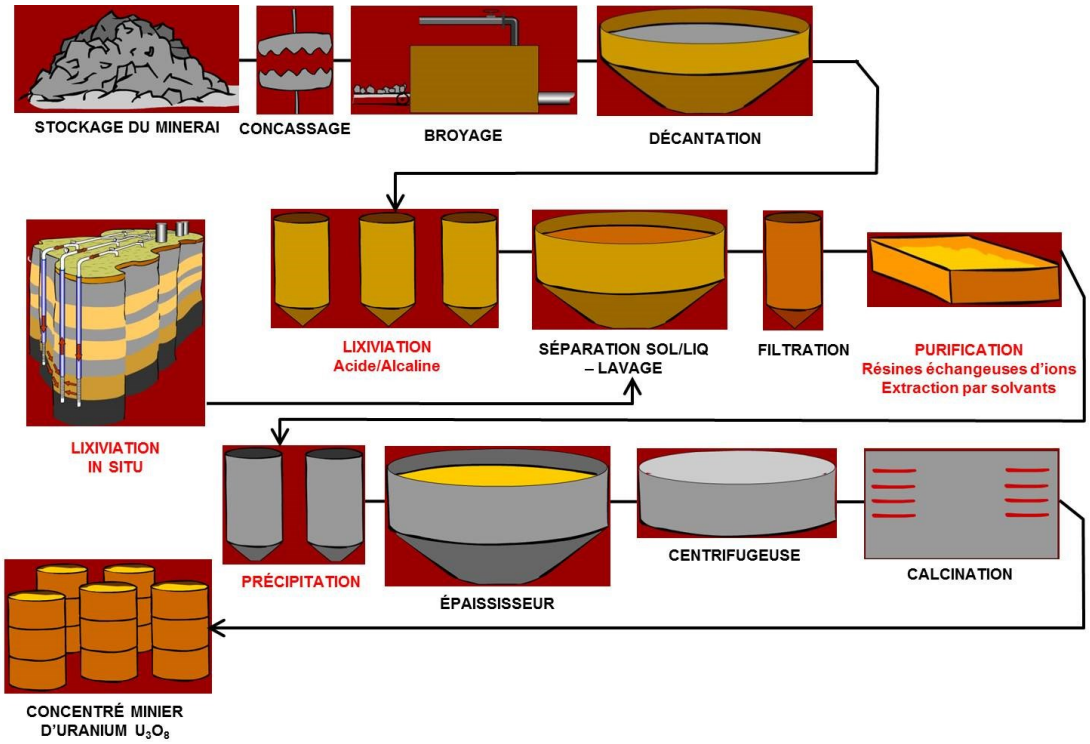

Figure II-5 : Illustration schématique des étapes du traitement des minerais d'uranium (Edwards et Olivier, 2000 ; Lunt et al., 2007 ; South Australia Chamber of Mines et Energy). Les principales étapes de séparation du molybdène sont indiquées en rouge.



Figure II-6 : Exemple du traitement du minerai d'uranium de la mine de Cigar Lake à l'usine de McClean Lake, au Canada (AREVA, 2013).

2.2.1. Préparation mécanique des minerais

Les minerais triés sont concassés puis broyés à différentes granulométries, jusqu'à atteindre une taille finale de 150 à 600 µm. Cette dimension correspond à la maille de libération minéralogique : l'uranium disséminé à l'intérieur et au niveau des joints des grains est libéré. Le concassage est généralement réalisé à sec, mais le broyage est fait en présence d'eau, afin de réduire la dispersion de poudres toxiques. Cette étape permet de faciliter la mise en solution de l'uranium (Michel, 1987).

2.2.2. Mise en solution de l'uranium

La lixiviation permet de mettre préférentiellement en solution l'uranium à partir des minerais broyés, et de limiter la dissolution de la gangue. Deux réactifs sont utilisés, en fonction de la nature des minerais : l'acide sulfurique (pour la lixiviation acide) et le carbonate de sodium (pour la lixiviation alcaline). Ils permettent de libérer l'uranium et de le complexer sous une forme adéquate pour les étapes de purifications (Michel, 1987).

La lixiviation acide

Les minerais d'uranium peuvent être dissous avec de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique. Cependant, l'utilisation de l'acide sulfurique est moins onéreuse, moins polluante et permet de dissoudre moins de la gangue associée à l'uranium dans le minerais. Cependant, d'autres minéraux sont également dissous par l'acide sulfurique : i) les oxydes, hydroxydes et sulfures métalliques, principalement de fer, ii) les silicates et silico-aluminates alcalins et alcalino-terreux et iii) les carbonates de calcium, de magnésium et de fer.

L'uranium présent dans le minerai sous forme UO_3 (uranium avec une valence +VI) est dissous par l'hydrogène contenu dans la solution (réaction II-1). Sa forme soluble (UO_2^{2+}) forme des complexes sulfatés, selon la réaction II-2 (Seidel, 1993).

$$UO_{3\,(s)} + 2H^{+}_{(g)} \rightarrow UO_2^{2+}{}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \qquad \text{(II-1)}$$

$$UO_2^{2+}{}_{(aq)} + 3(SO_4^{2-})_{(aq)} \rightarrow UO_2(SO4)_3^{4-}{}_{(aq)} \qquad \text{(II-2)}$$

L'oxydation de l'uraninite (UO_2) est favorisée en présence de fer qui peut déjà être présent dans le minerai en quantité suffisante, ou bien ajouté à la solution de lixiviation (Huet, 1978), selon la réaction II-3. Les ions ferriques (Fe^{3+}) augmenteraient la vitesse d'oxydation de l'uranium en agissant comme un agent de transfert d'électrons. Une concentration de 1 à 2 g/L de Fe^{3+} est généralement requis pour une dissolution efficace de l'uraninite (Seidel, 1993).

$$UO_{2\,(s)} + 2Fe^{3+}{}_{(aq)} \rightarrow UO_2^{2+}{}_{(aq)} + 2Fe^{2+}{}_{(aq)} \qquad \text{(II-3)}$$

La réaction complète pour l'oxydation de l'uraninite, en présence d'acide sulfurique est la suivante (réaction II-4) :

$$UO_2 + 3H_2SO_{4\,(aq)} + 2FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \mathbf{UO_2SO_{4\,(aq)}} + 2FeSO_{4\,(aq)} + 3H_2O_{(aq)} \qquad \text{(II-4)}$$

Cette réaction de lixiviation est réalisée à une température entre 50 et 65°C pour une durée inférieure ou égale à 8h. Le chauffage est le plus souvent réalisé par injection directe de vapeur. Le rendement est compris entre 93 et 97% pour des teneurs en uranium du minerai entre 0,1 et 0,3% (Michel, 1997). La solution contient également d'autres éléments formant des complexes sulfatés, tels que molybdène, fer, aluminium, magnésium, vanadium, calcium, cuivre et sélénium (Seidel, 1981).

Afin que ces réactions se poursuivent, il faut que le fer soit ré-oxydé. Les solutions oxydantes les plus couramment ajoutées sont le chlorate de sodium ($NaClO_3$) selon la réaction II-5, le dioxyde de manganèse (MnO_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'acide nitrique (HNO_3) (Michel, 1987, 1997).

$$6FeSO_4 + NaClO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + NaCl + 3H_2O \qquad \text{(II-5)}$$

La lixiviation alcaline

Les schistes uranifères et les minerais avec une gangue riche en argiles ou en carbonates (supérieure à 7 %) sont généralement dissous avec du carbonate de sodium. La lixiviation alcaline est préférable à la lixiviation acide pour ce type de minerais d'uranium car l'acide sulfurique dissous les carbonates, alors que le but recherché est de dissoudre le moins de gangue possible au profit de la dissolution de l'uranium. L'uranium est oxydé par l'oxygène dissous dans la solution puis complexé par l'ion carbonate. La réaction II-6 montre la réaction complète de dissolution de l'uraninite dans la solution de carbonate de sodium.

$$UO_{2\,(s)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} + 3Na_2CO_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(aq)} \rightarrow \mathbf{Na_4UO_2(CO_3)_3} + 2NaOH \qquad \text{(II-6)}$$

Afin d'éviter l'élévation de pH due à la production de soude qui pourrait reprécipiter l'uranium, un mélange de carbonate et de bicarbonate de sodium est ajouté selon la réaction II-7 :

$$NaHCO_{3\,(aq)} + NaOH_{\,(aq)} \rightarrow Na_2CO_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(aq)} \qquad \text{(II-7)}$$

La réaction est réalisée à une température comprise entre 100 et 150°C et une pression élevée entre 200 et 1000 kPa. Ces conditions permettent d'éviter l'ébullition de la solution. La durée de lixiviation est généralement plus longue que pour la lixiviation acide, et le matériel est plus onéreux pour un rendement plus médiocre (maximum 93,5% pour un minerai contenant 0,3% d'uranium). De plus, les solutions de lixiviations sont plus difficiles à traiter : l'attaque avec le carbonate de sodium aboutit à la mise en solution de la silice en plus de l'uranium (Michel, 1997; Seidel, 1981).

Après lixiviation, les solides et les liquides sont séparés. Les solides sont lavés et l'ajout de floculant permet d'agréger les particules en suspension et d'obtenir une décantation, et donc une filtration plus rapide (Seidel, 1981).

2.2.3. Purification de l'uranium

Afin d'isoler l'uranium dans les solutions obtenues après lixiviation, et d'éliminer les autres métaux, deux méthodes sont utilisées : l'extraction sur résines échangeuses d'ions et l'extraction par des solvants organiques. Dans les solutions acides, l'uranium est dissous sous forme de complexe neutre UO_2SO_4 ou sous forme de complexes sulfatés anioniques $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ et $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$. Dans les solutions alcalines, les complexes carbonatés anioniques dominants sont $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ et $UO_2(CO_3)_3^{4-}$.

Extraction sur résine échangeuse d'ions (IX)

Les résines sont des composés à ammonium quaternaire de type $(R_4N^+)A^-$ où A est un anion minéral tel que Cl^-, SO_4^{2-} ou NO_3^-. Ce sont des résines anioniques, ce qui signifie que les anions de la solution sont échangés avec ceux qui sont fixés sur la résine. Lorsque les solutions de lixiviation, préalablement filtrées sont mis en contact avec la résine, les anions $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ sont préférentiellement fixés sur la résine dans un milieu peu acide (pH = 1,8) selon la réaction II-8.

$$4(R_4N)A + UO_2(SO_4)_3^{4-} = (R_4N)_4UO_2(SO_4)_3 + 4A- \quad \text{(II-8)}$$

L'uranium est généralement élué en utilisant une solution de chlorure de sodium (1 M) + acide sulfurique (0.05-0.075 M), ou seulement de l'acide sulfurique (1,5 M) selon les réactions II-9 et II-10 respectivement. Ces solutions ont pour avantage de décrocher l'uranium de la résine et de fixer en partie les autres éléments chimiques, tels que le molybdène, la silice et le soufre. Ces éléments sont considérés comme un poison pour la résine car les sites anioniques occupés par ces éléments ne peuvent pas retenir les complexes d'uranium et diminuent ainsi le rendement de la purification. Une régénération de la résine doit ainsi être réalisée fréquemment, avec de la soude caustique ou de l'acide sulfurique concentré (12N) (Ajuria, 1990 ; Seidel, 1993 ; Michel 1997).

$$(R_4N)_4UO_2(SO_4)_3 + 4NaCl \rightarrow \mathbf{UO_2SO_4} + 2Na_2SO_4 + 4R_4NCl \quad \text{(II-9)}$$

$$(R_4N)_4UO_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{UO_2SO_4} + 4R_4NHSO_4 \quad \text{(II-10)}$$

Cette purification ne nécessite pas d'autre étape si la solution contient moins de 0,5 g/L d'uranium, afin de ne pas dépasser la capacité de la résine. Le pH doit être inférieur à 1,2 et la concentration en impuretés doit être faible, notamment en Fe^{3+} (Ajuria, 1990). Cette extraction de l'uranium sur des résines échangeuses d'ions est généralement réalisée en série dans plusieurs mélangeurs et/ou sur plusieurs colonnes. A la sortie de la résine, la concentration en uranium de la solution éluante est de 5 à 7 g/L.

Extraction par solvant (SX)

L'extraction par solvant est utilisée soit après la purification sur résine soit directement après la lixiviation acide, à partir de solutions d'acide sulfurique. Cette technique n'est pas utilisée directement après la lixiviation alcaline, car il n'existe pas encore d'extractants capables d'extraire l'uranium à un haut niveau de pH et de fortes teneurs en sels (Ajuria, 1990). Les solutions doivent avoir une concentration en uranium supérieure à 0,5 g/L. La combinaison des deux méthodes de purification correspond au procédé ELUEX (IX + SX) (Seidel, 1993).

L'extraction par solvant est réalisée en deux étapes. L'uranium contenu dans la solution de lixiviation ou sortant de la méthode IX est d'abord extrait sur un solvant organique. C'est l'extraction. Ensuite l'uranium contenu dans le solvant est desextrait avec une nouvelle solution propre. C'est la desextraction.

Le solvant est composé d'amines tertiaires du type $(R_3NH^+)A^-$ (telle l'Alamine 336) diluées dans un composé organique, qui est généralement un hydrocarbure saturé (kérosène) et un modificateur (monoalcool lourd) qui permet le maintien en solution du complexe amine-uranium.

L'extraction des complexes d'uranium par ce solvant organique correspond à la réaction II-11. Les anions sont les mêmes que pour l'extraction sur résine.

$$4R_3NH^+ + UO_2(SO_4)_3^{4-} = (R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3^- \qquad \text{(II-11)}$$

L'uranium fixé sur le solvant est ensuite désextrait. Trois réactifs sont couramment utilisés en fonction du concentré qui va être produit ensuite : le chlorure de sodium, le sulfate d'ammonium + ammoniaque et le carbonate de sodium (réactions II-12 à II-14). Leur concentration est généralement comprise entre 0,1 et 0,2M.

$$(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3 + 4NaCl = \mathbf{UO_2SO_4} + 2Na_2SO_4 + 4R_3NHCl \qquad \text{(II-12)}$$

$$(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3 + 4NH_4OH = \mathbf{UO_2SO_4} + 2(NH_4)_2SO_4 + 4R_3N \qquad \text{(II-13)}$$

$$(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3 + 5Na_2CO_3 = \mathbf{Na_4UO_2(CO_3)_3} + 3Na_2SO_4 + CO_2 + 4R_3N \qquad \text{(II-14)}$$

Le molybdène et le vanadium peuvent être extraits en partie avec l'uranium. L'utilisation de la solution de chlorure de sodium permet d'obtenir une désextraction plus sélective de l'uranium. Ces extractions par solvant peuvent être réalisées avec ou sans agitation. Les flux d'entrées de la solution chargée en uranium et du solvant sont généralement à contre-courant. L'extraction et la desextraction sont réalisées en série dans des mélangeurs-décanteurs ou dans des colonnes. Leurs nombres diffèrent dans chaque

usine et dépendent du taux de purification désiré à la sortie du procédé. La concentration finale en uranium est alors comprise entre 20 et 40 g/L à la fin du procédé (Michel, 1997; Seidel, 1993).

2.2.4. La précipitation du concentré minier d'uranium

La précipitation peut être réalisée directement à partir des solutions de lixiviation si elles sont suffisamment pures, ou bien après les étapes de purification. La norme internationale ASTM C967 impose la concentration maximale en impuretés dans les concentrés miniers d'uranium (Tableau II-3). Ces limites sont importantes pour la production de l'hexafluorure d'uranium et pour le fonctionnement des installations nucléaires : les éléments tels que Mo, V, Ti forment des fluorures volatils peuvent corroder les centrifugeuses lors de l'étape d'enrichissement. D'autres éléments, comme Mo, Cd, Sm et B sont de forts absorbeurs de neutrons qui réduisent le rendement en énergie du combustible nucléaire (Bertin et al., 2011; Huet, 1978; Seidel, 1993).

Une partie des impuretés (fer, sulfates) est précipitée avec de la chaux. En contact avec des solutions basiques, telles que la soude, l'ammoniaque ou la magnésie, l'uranium précipite sous forme d'hydroxydes et d'uranates, selon les réactions II-15 à II-18 (Michel, 1997).

$$3UO_2^{2+} + 2OH^- + 1/2O_2 \rightarrow \mathbf{U_3O_8} + H_2O \qquad \text{(II-15)}$$

$$2Na_4UO_2(CO_3)_3 + 6NaOH \rightarrow \mathbf{Na_2U_2O_7} + 6Na_2CO_3 + 3H_2O \qquad \text{(II-16)}$$

$$2UO_2SO_4 + 6NH_4OH \rightarrow \mathbf{(NH_4)_2U_2O_7} + 2(NH_4)_2SO_4 + 3H_2O \qquad \text{(II-17)}$$

$$UO_2SO_4 + 2MgO(OH)_2 \rightarrow \mathbf{MgUO_4} + MgSO_4 + 2H_2O \qquad \text{(II-18)}$$

Lorsque les solutions purifiées contiennent trop de molybdène ou de vanadium, la précipitation de peroxyde d'uranium est privilégiée, pour un pH contrôlé entre 3 et 4 (réaction II-19). Les précipités ainsi formés contiennent moins d'impuretés.

$$UO_2SO_4 + H_2O_2 + 2NaOH \rightarrow \mathbf{UO_2O_2.2(H_2O)} + Na_2SO_4 \qquad \text{(II-19)}$$

Ces précipités d'uranates ou de peroxydes sont ensuite filtrés, séchés (150-250 °C), parfois calcinés sous forme d'U_3O_8 (400-800 °C) puis broyés. La teneur minimum admissible en uranium est de 65 wt% d'U_3O_8 (Seidel, 1993).

Les concentrés miniers sont réalisés dans des usines de traitement des minerais d'uranium à proximité des gisements. Leurs installations sont spécifiques à la nature du

minerai, et les diverses étapes de purification sont adaptées. Les concentrés d'uranium sont alors déplacés vers les usines de conversion. Les principaux pays producteurs d'uranates sont le Niger, l'Australie, le Kazakhstan et la Namibie, alors que les oxydes d'uranium sont produits par le Canada, la Russie, les Etats Unis, l'Afrique du Sud et la République Centrafricaine.

Tableau II-3 : Spécifications des concentrés d'uranium définis par la norme internationale ASTM C967 (limite de rejet)

As	1	**P**	7
B	1	**PO_4**	3,5
Br	1	**S**	40
Ca	10	**SiO2**	25
Cl	1	**SO_4**	35
CO_3 (carbonates)	5	**Th**	25
F	1	**Ti**	0,5
Fe	10	**V**	3
H2O (humidité)	50	**Zr**	1
I	1	**Terres rares**	2
K	30	**Uranium insoluble***	1
Mg	5	**Somme**	**337**
Mo	3	**^{226}Ra**	7,4 kBq/g
Na	75	**Taille maximum des particules**	6,35 mm

Les concentrations sont exprimées en mg/g d'uranium contenu et représentent les teneurs maximales admissibles. La quantité minimum d'U_3O_8 est de 65 wt% (Seidel, 1993, Bertin et al., 2011).* Uranium insoluble dans l'acide nitrique.

2.3. Raffinage et conversion des concentrés miniers d'uranium

L'étape du raffinage permet une purification supplémentaire avant la conversion du concentré minier d'uranium en UF_6 (hexafluorure d'uranium), afin de préparer l'étape d'enrichissement. Divers procédés de raffinage peuvent être utilisés (Figure II-7).

La méthode par voie humide consiste d'abord à raffiner le concentré minier pour obtenir la pureté requise avant l'obtention de l'UF_6, définie par la norme internationale ASTM C788 (Tableau II-4). Cette méthode est utilisée quand le concentré minier contient des concentrations importantes en impuretés. Le concentré minier d'uranium est dissous avec de l'acide nitrique (réaction II-20) puis purifié par une extraction par solvant (tributylphosphate (TBP) ; réaction II-21). La solution est précipitée et calcinée sous forme d'UO_3 puis convertie en UO_2. L'UO_2 est ensuite transformé en UF_4 par hydrofluorination entre 350 et 600 °C (réaction II-22). L'UF_6 gazeux est ensuite produit en mettant en contact l'UF_4 et du fluor gazeux (F_2), selon la réaction II-23. L'UF_6 ayant un point triple à température et pression modérées (Figure II-8), il peut être piégé puis stocké sous forme solide, à une température de -10 à -15°C (Bertin et al., 2011; Huet, 1978).

$$2U_3O_8 + 8HNO_3 \rightarrow 3UO_2(NO_3)_2 + 2NO_2 + 4H_2O \quad \text{(II-20)}$$

$$UO_2(NO_3)_2 + 2(TBP)_{(org)} = UO_2(NO_3)_2(TBP)_{2\,(org)} \quad \text{(II-21)}$$

$$UO_{2\,(s)} + 4HF_{\,(g)} \rightarrow UF_{4\,(s)} + 2H_2O_{\,(g)} \quad \text{(II-22)}$$

$$UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6 \quad \text{(II-23)}$$

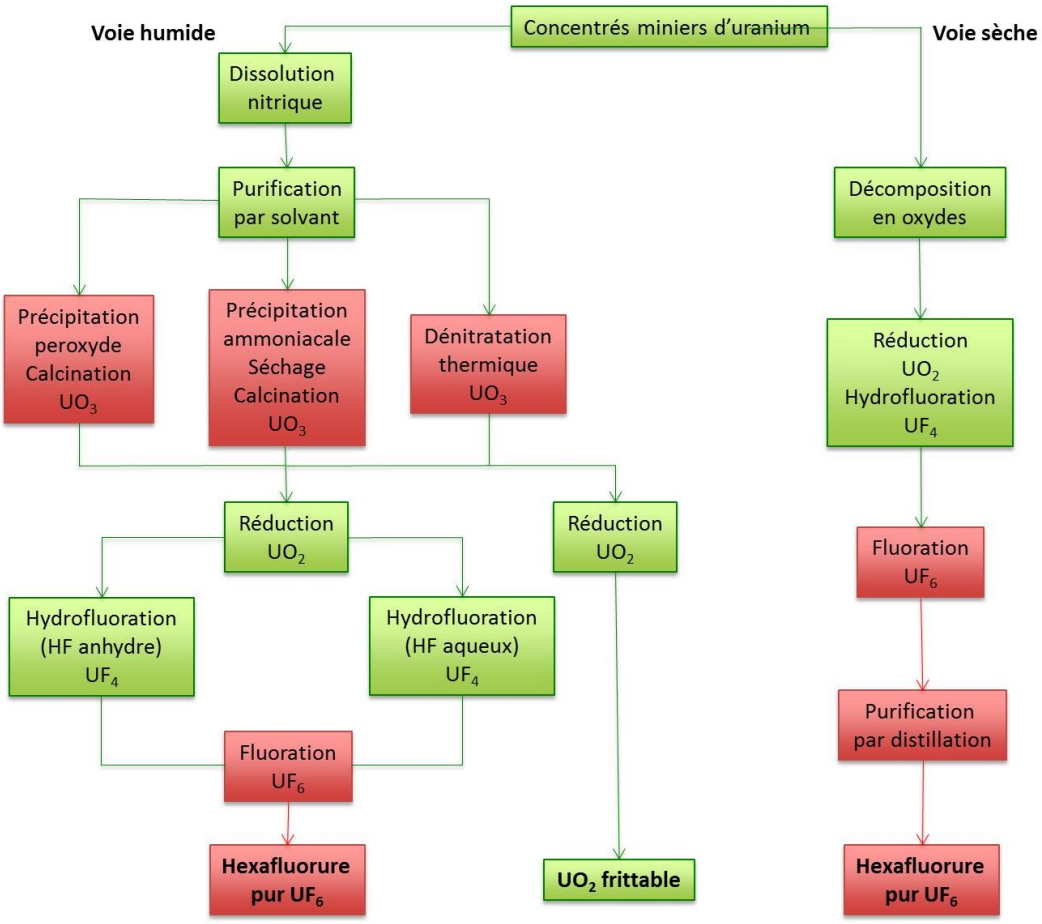

Figure II-7 : Les différents procédés de raffinage de l'oxyde d'uranium et de sa conversion en UF_6. Modifié depuis Bertin et al. (2011).
La couleur verte indique que l'uranium est sous forme U(IV), et la couleur rouge correspond à de l'U(VI).

Tableau II-4 Concentration en µg/gU des impuretés admissibles dans le composé UF_6.

Impureté	As	B	Br	Cl	Cr	Mo	Nb	P	Ru	Si	Ta	Ti	V	W
Concentration (µg/gU)	3	1	5	100	10	2	1	50	1	100	1	1	2	2

Ces valeurs sont définies par la norme internationale ASTM C 787-90 (Bertin et al., 2011).

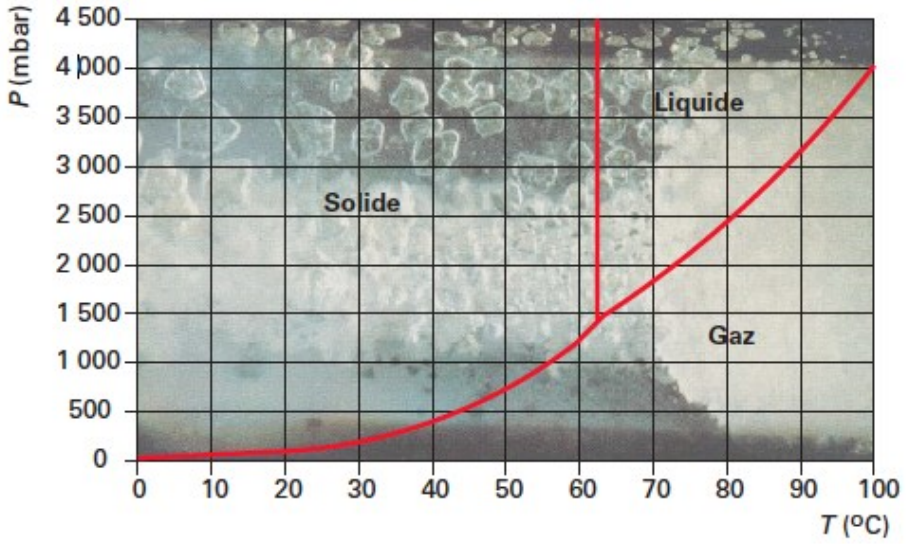

Figure II-8 : Diagramme de phase de l'UF_6 (Bertin et al., 2011).

La méthode par voie sèche consiste à convertir le concentré d'uranium en UF_6 et de le purifier ensuite par distillation. Elle est utilisée lorsque le concentré minier contient peu d'impuretés, car leur élimination par cette méthode est moins efficace. Les concentrés miniers d'uranium sont d'abord calcinés pour éliminer la matière organiques et les composés volatiles. Les étapes de conversion en UO_3, UO_2 ($T \geq 500°C$), UF_4 ($400<T<600°C$) et UF_6 ($T \approx 500°C$) suivent les mêmes réactions que lors du raffinage par voie humide (réactions II-22 et II-23). Cependant l'UF_6 contient encore à ce stade des impuretés pouvant former des fluorures volatiles (Mo, W, V, oxyfluorures etc.). Ces dernières sont éliminées en majorité par distillation. Le gaz UF_6 est ensuite directement condensé et stocké. L'UF_6 sous forme solide est alors prêt pour être transporté vers les usines d'enrichissement.

Le raffinage de l'uranium et sa conversion en UF_6 sont réalisés dans des usines de conversion. Il en existe actuellement six dans le monde (France, USA, Canada, Royaume-Uni, Russie et Chine). En France, le site de Malvési à Narbonne (Aude) permet de raffiner les concentrés miniers en UF_4. La conversion en UF_6 gazeux a ensuite lieu sur le site du Tricastin à Pierrelatte (Drôme). L'UF_6 sous forme solide est stocké puis transporté vers les installations d'enrichissement sur le même site (Bertin et al., 2011).

2.4. Enrichissement de l'uranium et fabrication du combustible nucléaire

L'étape d 'enrichissement a pour objectif d'améliorer le rendement de fission de l'uranium dans le combustible nucléaire et d'obtenir aussi notamment un uranium de qualité militaire, ou pour alimenter certains réacteurs de recherche ou de production d'isotopes médicaux. Il doit donc être enrichi en ^{235}U, son isotope le plus fissile, afin d'entretenir la réaction en chaîne dans les réacteurs à neutrons thermiques. Ce procédé nécessite de séparer les différents isotopes afin de concentrer l'isotope 235.

Les méthodes utilisées sont la diffusion gazeuse ou la centrifugation gazeuse, à partir d'uranium sous sa forme UF_6. Elles utilisent la différence de masse entre les isotopes de l'uranium (Alexandre et Quaegebeur, 2009). Ces deux méthodes ont cependant un faible taux d'enrichissement élémentaire et nécessite d'être répétées pour obtenir le taux d'enrichissement voulu. Ce taux dépend principalement du type de réacteur. Le Tableau II-5 présente le taux d'enrichissement en ^{235}U en fonction des différents usages de la fission de l'uranium.

En France, deux usines d'enrichissement fonctionnent actuellement sur le site du Tricastin à Pierrelatte (Drôme). L'usine Georges Besse, qui utilise la diffusion gazeuse, est progressivement remplacée par l'usine Georges Besse II, qui utilise la centrifugation gazeuse.

Une fois enrichi, l'UF_6 est ensuite reconvertir sous forme UF_4 ou UO_2F_2. Ces poudres sont ensuite calcinées au contact avec de la vapeur d'eau et de l'hydrogène (voire avec de l'azote) à des températures comprises entre 700 et 820 °C pour produire de l'UO_2 (Ceyhan, 2009a).

Les oxydes d'uranium enrichi obtenus se présentent alors sous forme de granulés. Ils sont compressés dans des presses à haute vitesse afin de former des pastilles et chauffés dans un four à 1800°C afin de les consolider (frittage). Ces pastilles sont ensuite empilées dans des gaines afin de former les crayons de combustibles, qui peuvent ainsi être assemblés en faisceau et chargés dans le réacteur nucléaire.

La poudre d'UO_2, les pastilles, les embouts, les crayons de combustible et les assemblages de combustible sont fabriqués en France par la société Franco-Belge de Fabrication du Combustible (FBFC) située à Romans dans la Drôme.

Tableau II-5 : Enrichissement en ^{235}U utilisé dans les réacteurs de puissance et les armes nucléaires, d'après Alexandre et Quaegebeur (2009).

Filières	Type*	Enrichissement en ^{235}U (%)**
Graphite-gaz	AGR	0,71
	UNGG, Magnox	0,71
	HTR	10 à 15
Eau lourde	CANDU	0,71
Eau ordinaire	REP, REB	3,25 à 5
Neutrons rapides	SFR	<0,71
	GFR	<0,71
Armes nucléaires		80-90

*AGR : Advanced Gas Reactor, UNGG : Uranium Naturel Graphite Gas, HTR : Hight Temperature Reactor, REP : Réacteur à Eau Pressurisée, REB : Réacteur à Eau Bouillante, SFR : Sodium Fast Reactor, GFR : Gas Fast Reactor. ** 0,71 % correspond à de l'uranium d'isotopie naturelle, 3,25 à 5 % correspond à de l'U faiblement enrichi, 10 à 15 % correspond à de l'U enrichi et 80-90 % à de l'U fortement enrichi.

3. Le molybdène dans le cycle du combustible nucléaire

3.1. Le molybdène dans les minerais d'uranium

Le molybdène est un élément trace ou mineur dans les gisements d'uranium. Sa concentration varie de quelques ng/g à 0,5 % (Ceyhan, 2009b; Gupta, 1992). La précipitation du molybdène et de l'uranium dans les mêmes environnements est liée à leurs propriétés géochimiques similaires, notamment à leurs états redox. Ces deux éléments sont solubles en conditions oxydantes, sous un état d'oxydation +VI. En revanche, en conditions très réductrices, ils vont avoir tendance à former des minéraux insolubles sous un état d'oxydation +IV. L'uranium et le molybdène peuvent s'associer pour former des minéraux de molybdates d'uranium : mourite, umohoite et irignite (Tableau II-1). Le molybdène peut également rentrer dans la structure de la pechblende (UO_2 collomorphe) sous forme d'oxydes (MoO_3). La molybdénite (MoS_2 cristallisée) ou la jordisite (MoS_2 amorphe) sont également souvent associées avec de la pechblende dans les gisements d'uranium. Le molybdène forme également d'autres minéraux oxydés, associés ou non à du plomb, du calcium ou du fer dans la roche stérile altérée (Tableau II-6) et être inclus dans la structure des pyrites (FeS_2) (Augustithis, 1995; Thompson et al., 1978).

Tableau II-6 : Caractéristiques de quelques minéraux de molybdène et leurs comportements lors de la lixiviation (Gupta, 1992; Krivovichev et Plasil, 2013).

Nom	Minéralogie	Mo (%)	Solubilisation
Ferrimolybdite	$Fe_2(MoO_4).8H_2O$	39,1	HCl Ammoniaque avec précipitation de $Fe(OH)_3$
Ilsemannite	$Mo_3O_8.nH_2O$	variable	Eau
Jordisite	MoS_2 (amorphe)	59,9	HNO_3 concentré Peu soluble en HCl Insoluble dans H_2SO_4 et dans l'eau
Koechlinite	$(BiO)_2MoO_4$	15,7	HCl Moins soluble en HNO_3
Lindgrenite	$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$	35,2	HCl, HNO_3
Molybdenite	MoS_2	59,9	Eau régale Se décompose dans HNO_3 concentré
Dioxyde de molybdène	MoO_2		Insoluble dans l'eau Inerte dans les solutions alcalines S'oxyde avec de l'HNO_3 en MoO_3
Molybdite	MoO_3	66,7	Acides forts, solutions alcalines, ammoniaque
Mourite	$UO_2.5(MoO_2(OH)_2)$	44,4	HNO_3 concentré, Na_2CO_3 20 % chauffé Insoluble dans H_2SO_4
Powellite	$CaMoO_4$ $Ca(Mo,W)O_4$	48,0	Décomposition en HCl et HNO_3
Wulfenite	$PbMoO_4$	21,1	H_2SO_4 concentré, alcalins Décomposition dans HNO_3
Sedovite	$U^{4+}(MoO_4)_2$		Inconnu
Umohoite	$UO_2MoO_4.4H_2O$	19,1	Inconnu

La source du molybdène dans un gisement sédimentaire d'uranium est généralement magmatique, suite au lessivage hydrothermal des molybdénites contenues dans les granites et des basaltes (Pagel et al., 2005; Wagani, 2007). Les gisements constitués de grès dont les roll-front et les dépôts de discordances peuvent être riches en molybdène (Sialino et al., 1977). La Figure II-9 montre la minéralisation en U, Mo, V et Se dans un gisement de type roll-front. Ce type de gisement représente à grande échelle ce qui peut se passer à petite échelle dans les autres gisements composés de grès (Figure II-10). L'uranium précipite à la

limite entre le front oxydant (fluide) et le front réducteur (argiles, pyrite (FeS_2) et/ou matière organique). La précipitation massive de molybdène sous forme de grains de molybdénites se produit pour des conditions plus réductrices que pour la précipitation de l'uranium. Le Mo peut être substitué dans la structure de la pyrite et de la pechblende/uraninite et former des complexes de molybdates. Les hydroxydes de fer qui ont précipité dans la partie oxydée du gisement peuvent également avoir adsorbé du Mo.

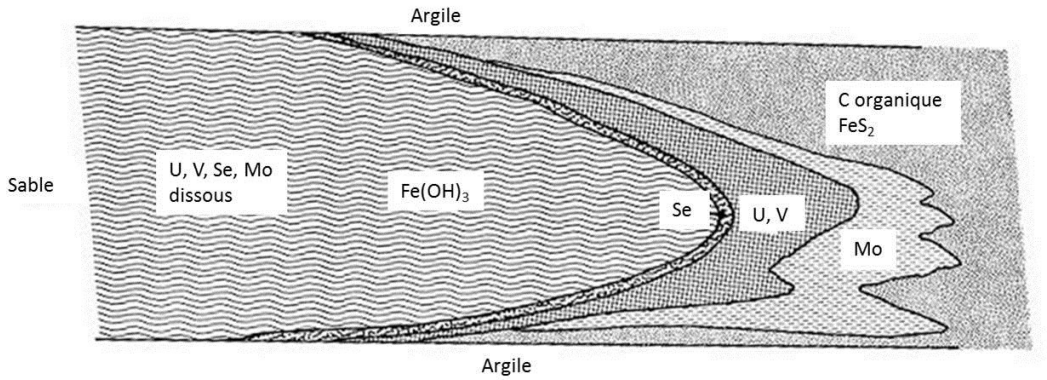

Figure II-9 : Représentation schématique d'un roll-front et des minéralisations associées. Modifié depuis Carpenter (1998).

Le fluide oxydant chargés de U, Mo, V et Se traverse le gisement de grès. Dans la partie oxydée par le fluide, des hydroxydes de fer ($Fe(OH)_3$) précipitent. L'uranium précipite au contact avec un environnement réducteur (matière organique, pyrite (FeS_2). Le molybdène précipite quantitativement dans des environnements plus réducteurs que pour la précipitation de l'uranium.

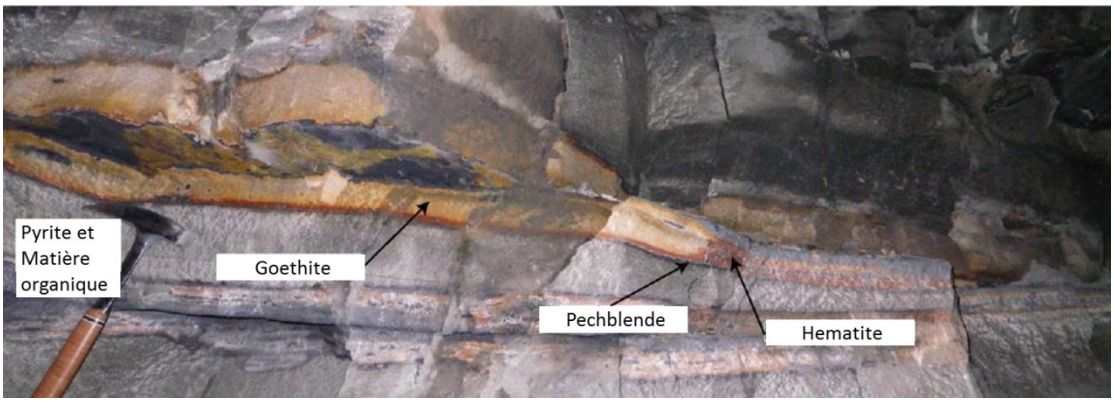

Figure III-10 : Photographie de l'échantillon Niger_COM_TP013 dans la mine d'Ebba Nord au Niger. Modifié depuis Pons (2015).

Le gisement est localisé à la base d'un ancien chenal contenant des grès (voir le paragraphe 1.1 dans le chapitre 3 et l'annexe A). La minéralisation uranifère est de la pechblende (noir). Le front oxydant est composé de grès à hématite (rouge) et goethite (jaune).

Les compositions isotopiques du molybdène sont connues pour certains réservoirs à la surface de la Terre. La Figure II-11 en présente une synthèse. La plupart des gisements d'uranium font partis ou sont liés à ces réservoirs. Logiquement, les gisements d'origine magmatique devraient avoir des valeurs isotopiques en δ^{98}Mo similaires à celles des roches ignées, avec un δ^{98}Mo entre -0.57 et 0.35 ‰ (Greber et al., 2014; Siebert et al., 2003), si le transport et la précipitation du Mo associé à la formation de ces gisements n'a pas induit de fractionnement isotopique. La notation δ^{98}Mo correspond à la variation du rapport ^{98}Mo/^{95}Mo dans un échantillon, par rapport à une valeur de référence, et exprimée en pour mille (Equation II-24).

$$\delta^{98/95}Mo = \left[\frac{\left({}^{98}Mo/_{95}Mo \right)_{Echantillon}}{\left({}^{98}Mo/_{95}Mo \right)_{Standard}} - 1 \right] \text{x } 1000 \qquad \text{(II-24)}$$

Les roches encaissantes des gisements d'uranium dans lesquelles des molybdènites ont précipitées pourraient avoir une isotopie comprise entre -0.78 et 2 ‰ (Greber et al., 2011; Hannah et al., 2007; Mathur et al., 2010; Wieser et de Laeter, 2003). En conditions oxydantes, le molybdène est enrichi en isotope léger lors de son adsorption sur des hydroxydes de fer et de manganèse (Barling et Anbar, 2004; Goldberg et al., 2009b; Siebert et al., 2003; Wasylenki et al., 2006; Wasylenki et al., 2008). Lorsque les conditions sont très réductrices, il n'y a peu ou pas de fractionnement entre le fluide (eau de mer, de rivière ou hydrothermale) et le sédiment, car le molybdène précipite totalement (Arnold et al., 2004; Dale et al., 2012; Goldberg et al., 2009b). Entre ces deux conditions, une large gamme de compositions isotopiques du Mo est observée pour les sédiments oxiques, suboxiques et les carbonates (Siebert et al., 2003; Voegelin et al., 2010; Voegelin et al., 2009).

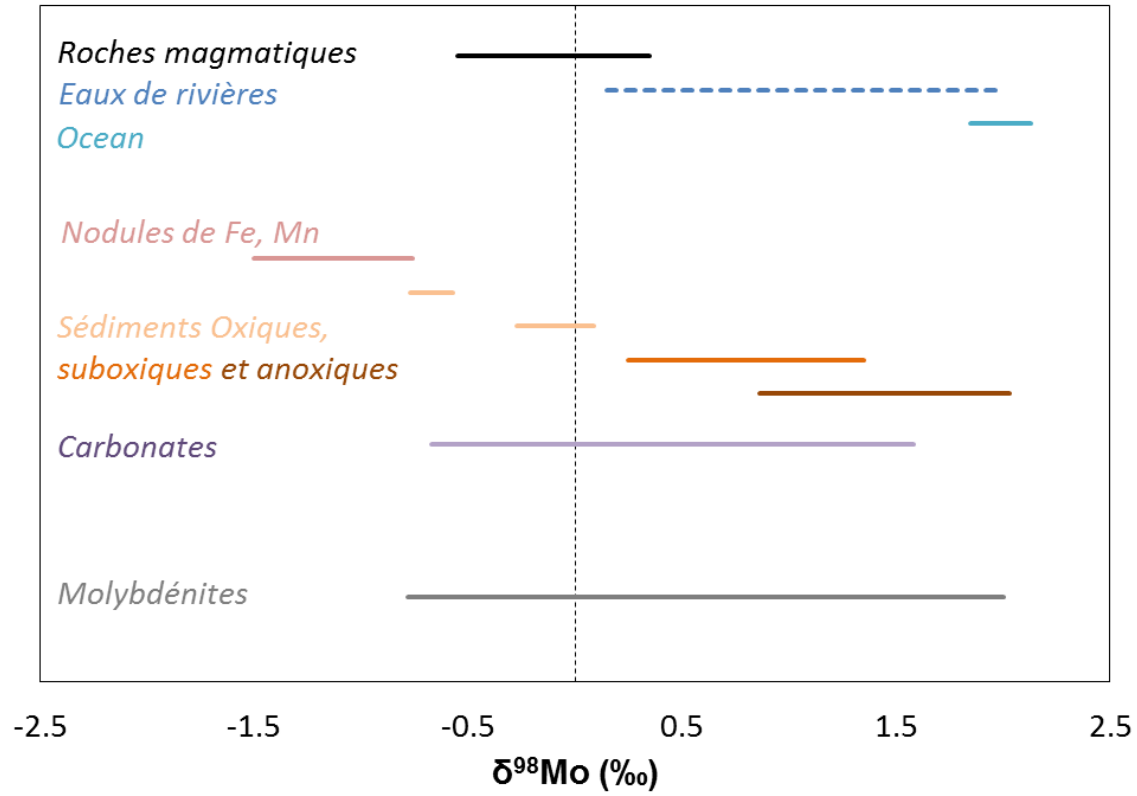

Figure II-11 : Composition isotopique du molybdène dans certains réservoirs terrestres. (Archer et Vance, 2008; Arnold et al., 2004; Barling et Anbar, 2004; Dale et al., 2012; Goldberg et al., 2009b; Greber et al., 2011; Greber et al., 2014; Hannah et al., 2007; Mathur et al., 2010; Neubert et al., 2011; Pearce et al., 2010; Siebert et al., 2003; Voegelin et al., 2010; Voegelin et al., 2009; Wang et al., 2015; Wasylenki et al., 2006; Wasylenki et al., 2008; Wieser et de Laeter, 2003).

3.2. Le molybdène dans le cycle du combustible nucléaire

Le molybdène est un élément étroitement associé à l'uranium dans le cycle du combustible nucléaire. Les différents procédés décrits dans la partie 2.2. de ce chapitre ont généralement pour but de l'éliminer jusqu'à atteindre des valeurs en dessous de celle définies dans les normes ASTM C967 et C788, et sont susceptibles de faire fractionner la composition isotopique du Mo (Figure II-4).

La connaissance des fractionnements induits par ces procédés pourrait nous permettre de remonter jusqu'à la composition isotopique du Mo dans les gisements d'uranium sources. Les concentrés miniers d'uranium (< 3 mg/gU) sont probablement les échantillons les plus prometteurs, car ils sont généralement produits directement à proximité des sites miniers, et ne sont pas mélangés avec des produits venant d'autres pays, comme cela peut être le cas lors du raffinage et de la conversion.

3.2.1. La lixiviation du molybdène

Au cours de la lixiviation, la dissolution de l'uranium peut être accompagnée de celle du molybdène, dans des proportions variables. Certaines usines de traitement (COMINAK et SOMAÏR au Niger, Le Bosc (Lodève) en France) ont d'ailleurs développées leurs procédés de lixiviation pour extraire le Mo comme un co-produit de l'U.

La lixiviation acide, avec de l'acide sulfurique dilué, permettrait de mettre en solution une partie du molybdène contenu dans les espèces solubles en présence d'eau (ilsemanite), mais également dans les minéraux oxydés si la concentration en acide est suffisante (Tableau II-6). L'acide sulfurique est notamment utilisé lors de l'opération Climax, qui consiste à mettre en solution les oxydes de molybdène dans les résidus miniers (Gupta, 1992). Les conditions de lessivage sont une concentration en SO_2 de 10 à 12 g/l, 60°C, un pH de 1 à 2, et une durée de 12 heures. Le molybdène serait alors mis en solution sous forme de bleu de molybdène, un acide colloïdal complexe. Le rendement en molybdène est augmenté si le fer présent dans la solution de lessivage reste sous forme Fe^{2+}, évitant la formation de ferrimolybdite insoluble (Gupta, 1992). Ces conditions sont proches de celles utilisées pour la lixiviation des certains minerais d'uranium (Seidel, 1993).

Dans le cas de la lixiviation de l'uranium, la présence de fer augmente la dissolution de l'uraninite, libérant ainsi le molybdène soluble dans l'acide sulfurique pouvant être contenu dans la pechblende (et également dans les autres minéraux uranifères). En condition acide, pour un pH autour de 1, des espèces positivement chargées sont les formes dominantes, comme MoO_2^{2+}, $Mo(OH)_5(H_2O)^+$ et $Mo(OH)_6$ (Cruywagen et De Wet, 1988). A un pH compris entre 0 et 4, les espèces protonées, H_2MoO_4 et $HMoO_4^-$ dominent. Pour un pH > 4, les ions molybdates MoO_4^{2-}sont majoritaires. L'ajout d'un oxydant pour oxyder le fer permet de dissoudre les sulfures de molybdène. Les oxydants utilisés sont l'acide nitrique, le chlorate de sodium, l'eau oxygénée et le dioxyde de manganèse. Lorsque la molybdénite est dissoute avec de l'acide nitrique dilué entre 1 et 4 N, la réaction II-25 se produit. Lorsque la concentration est supérieure à 4 N, c'est la réaction II-26 qui domine. Ce changement d'espèce soluble du molybdène est une fonction du pH. Lorsque la lixiviation est réalisée avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique, l'acide molybdique réagit pour former une nouvelle espèce $(MoO_2)SO_4$ (réaction II-27). A l'usine de la COMINAK au Niger, la lixiviation avec de l'acide sulfurique et du chlorate de sodium a été utilisée pour extraire le molybdène comme co-produit (Seidel, 1993). La dissolution de MoS_2 avec de l'eau oxygénée forme également une espèce sulfatée (réaction II-28). La dissolution avec du dioxyde de manganèse est possible, mais elle se produit pour des concentrations importantes en Mo et MnO_2, ce qui n'est généralement pas le cas lors de la lixiviation de l'uranium (réaction II-29) (Gupta, 1992).

$$MoS_2 + 6HNO_3 \rightarrow H_2MoO_4 + 2H_2SO_4 + 6NO \quad \text{(II-25)}$$

$$MoS_2 + 6\ HNO_3 \rightarrow Mo_2^{2+} + 4H^+ + 2SO_4^{2-} + 6NO + 2H_2O \quad \text{(II-26)}$$

$$H_2MoO_4 + H_2SO_4 \rightarrow (MoO_2)SO_4 + 2H_2O \quad \text{(II-27)}$$

$$MoS_2 + 8H_2O_2 \rightarrow 8H_2O + Mo(SO_4)_2 \quad \text{(II-28)}$$

$$MoS_2 + 9MnO_2 + 15H^+ \rightarrow HMoO_4^- + 2HSO_4^- + 9Mn_2^+ + 6H_2O \quad \text{(II-29)}$$

Le molybdène coexiste avec des espèces sulfatées du fer dans l'acide sulfurique. Ces deux éléments peuvent réagir pour former des minéraux comme les molybdates de fer ($FeMoO_4$) pour un pH autour de 3,5 et Eh < 0,5 (Gupta, 1992). A des pH plus élevés, les hydroxydes de fer, ainsi que la schwertmannite (oxyhydroxysulphate de fer), peuvent précipiter et adsorber du molybdène à leur surface (Goldberg et al., 2009a; Majzlan et al., 2004; Yu et al., 1999).

La lixiviation alcaline permet de dissoudre les oxydes et les sulfures de molybdène (réactions II-30 et II-31). Le molybdène est alors présent en solution sous forme de molybdate de sodium (Gupta, 1992). Ce mode de lixiviation a notamment été utilisé à l'usine de traitement de Lodève, afin d'extraire le molybdène comme coproduit de l'uranium (Seidel, 1993).

$$MoO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2MoO_4 + CO_2 \quad \text{(II-30)}$$

$$MoS_2 + {}^9/_2O_2 + 3Na_2CO_3 \rightarrow Na_2MoO_4 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2 \quad \text{(II-31)}$$

3.2.2. Les autres étapes du cycle du combustible

Au cours des étapes suivantes du cycle, le molybdène va être progressivement éliminé. Il est soluble dans tous les acides utilisés dans le cycle. Au cours de la purification sur les résines échangeuses d'ions, le molybdène reste fixé sur la résine alors que l'uranium est élué. Il diminue ainsi la capacité de la résine vis-à-vis de l'uranium. Cependant cette technique ne permet pas de l'éliminer totalement et une partie du Mo est élué avec l'uranium. Au cours de l'extraction par solvant, le molybdène est connu pour être extrait par le solvant (notamment l'Alamine 336). Des desextractions spécifiques ont été mises au point pour desextraire d'abord l'U (NaCl 1,5 M ou NaCl 1 M + H2SO4 0,05 M) puis le Mo (Na_2CO_3 60 g/L) comme co-produit. D'autres méthodes consistent à faire adsorber le molybdène sur du charbon actif (Ajuria, 1990; Seidel, 1993).

3.2.3. Le molybdène en phase gazeuse

Le molybdène est volatil pour des températures supérieures à 300 °C au contact d'H_2O gazeux. Il peut former les espèces $MoO_2(OH)_2$ ou $MoO_3.H_2O$ (Rempel et al., 2006). Une perte d'une partie du molybdène pourrait alors se produire lors de la calcination des concentrés miniers d'uranium qui s'effectue sous la forme d'une pâte humide portée à une température comprise entre 400 et 800 °C (Seidel, 1993).

Au cours de la conversion de l'UF_4 en UF_6, le molybdène forme également le fluorure volatile MoF_6 dont la température d'ébullition est de 34 °C. S'il est présent en quantité trop importante, MoF_6 est alors progressivement éliminé par une méthode de distillation. Sa concentration ne doit pas dépasser 2 µg/gU dans le composé UF_6 (norme ASTM C-787-90) car MoF_6 peut diminuer le rendement de l'enrichissement en ^{235}U en obstruant les barrières de diffusion gazeuse (Huet, 1978).

CHAPITRE 3 :

MATERIELS ET METHODES

Jusqu'à présent, la composition isotopique du molybdène n'avait encore jamais été déterminée dans des échantillons riches en uranium (minerais, minéraux et concentrés miniers d'uranium). Aucune méthode existante de purification du molybdène n'apparaissait apte à séparer le molybdène d'une matrice pouvant contenir jusqu'à 88 % d'uranium (dans UO_2), et ce jusqu'à un niveau de purification suffisant pour éviter les effets de matrice sur les spectromètres de masses. Il a donc été choisi de développer dans cette étude un nouveau protocole de purification du molybdène pour des analyses isotopiques à très faible concentration, à partir de faibles quantités d'échantillons et/ou de faibles concentrations en Mo. De plus, pour des raisons de radioprotection, la quantité d'échantillons d'uranium naturel pouvant être manipulée à un instant t est limité à 500 mg (13 000 Bq), sur une paillasse en zone contrôlée (Delacroix et al., 2006).

Ces analyses sont réalisées sur un spectromètre de masse à multi-collection, le Neptune Plus. Ce développement analytique a fait l'objet d'un article dans le Journal of Analytical Atomic Spectrometry, inséré dans la partie 4 de ce chapitre. La première partie de ce chapitre donne la liste et les caractéristiques principales des échantillons de cette étude. Les seconde et troisième parties traitent des étapes de développement du protocole de purification du molybdène, et de la mise au point des analyses isotopiques, qui ne sont pas détaillées dans l'article.

1. Présentations des échantillons de cette étude

Les échantillons de cette étude ont été collectés afin de caractériser les fractionnements isotopiques du molybdène, et les mécanismes de ces fractionnements, dans des minerais et des concentrés miniers d'uranium d'origines et de natures variées. Nous nous sommes focalisés sur des échantillons provenant de l'amont du cycle du combustible (Figure II-4), depuis la mine jusqu'aux concentrés miniers d'uranium, car ils offrent potentiellement plus de variations de la teneur en Mo que les autres étapes de raffinage, conversion et enrichissement. De plus, les concentrés miniers sont produits dans une usine de traitement à proximité des gisements d'uranium. Les concentrés miniers provenant de divers pays sont ensuite mélangés au cours des étapes suivantes, rendant difficile leur traçage isotopique.

Nous avons recherché des échantillons de minerais et de concentrés miniers d'uranium ayant une affiliation, afin de caractériser la variation de l'isotopie du Mo au cours de la production des concentrés miniers. Seulement deux couples d'échantillons minerais – concentrés miniers d'uranium ont été obtenus. Cependant leurs affiliations ne sont pas parfaites car ils n'ont pas été prélevés sur la même ligne de production.

Nous avons collaboré avec AREVA et avons obtenus environ une demi-douzaine de minerais (Service d'Etudes Procédés et Analyses de la branche Mines d'AREVA à Bessines-sur-Gartempe, France) et une dizaine de concentrés miniers d'uranium (usine AREVA de Malvési, France). Une autre source d'échantillons a été la CETAMA (Commission pour

l'Etablissement de Méthodes Analytiques). Malheureusement, un faible nombre de ces échantillons de référence ont une origine connue, et certains sont dopés en divers éléments (dont le Mo) pour répondre aux divers besoins analytiques. Nous avons également reçu plusieurs dons de collections minéralogiques, notamment ceux de la collection minéralogique de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris (Jean Claude Bouillard), et ceux des collections de l'Université Paris-Sud à Orsay (Maurice Pagel, Florent Barbecot) et de l'Université Claude Bernard de Lyon (Micheline Boudeulle et Gérard Panczer). La liste des échantillons étudiés et leurs caractéristiques sont données dans les Tableaux III-1 et III-2.

1.1. Echantillons de minéraux et minerais d'uranium

Nous avons choisi des échantillons de minéraux et minerais d'uranium provenant de trois contextes de formations différents : des minerais issus de gisements magmatiques ou dérivés de gisements magmatiques, des minerais provenant de gisements de grès sédimentaires et de phosphorites (Figures III-1 et III-2).

Les échantillons dans lesquels la minéralisation en uranium est d'origine magmatique sont représentés par dix minéraux et deux minerais. Les minéraux de France sont de natures cristallochimiques variées : autunite, torbernite, uranotile et schoepite, provenant du Massif Central et du Morvan. Dans ces gisements, l'uranium est dissous à partir de massifs granitiques et reprécipite dans des veines (dépôts liés aux granites (Ceyhan, 2009). Des épisodes de circulations de fluides hydrothermaux superficiels à basses températures ont ensuite remobilisés l'uranium, qui a ensuite précipité pour former ces différents minéraux (AREVA-Bessines, 2004; Chevremont et Lemière, 1983; Condomines et al., 2007; Marignac et Cuney, 1999). Les autres minéraux d'origine magmatique sont principalement des pechblendes (Maroc, Tanzanie et RDC), ainsi qu'une samarskite (Canada). Le minerai MIN D est une mylonite de granite et graniodiorite contenant de la pechblende, mais dont la provenance est inconnue.

Les échantillons de grès sont principalement composés de pechblendes et de coffinites où l'uranium transporté dans des fluides oxydants a précipité au contact d'un environnement réducteur. La lodevite provient d'un gisement de grès du bassin permien de Lodève en France. L'uranium contenu dans les granites du Massif Central a été dissous, transporté et piégé dans les faciès réducteurs des grès. Il a ensuite été remobilisé par des fluides hydrothermaux et précipité dans des fractures formées suite à une tectonique extensive. Les principales minéralisations sont de la pechblende et de la coffinite (Mathis et al., 1990). Le grès provenant de Mongolie est un gisement exploité par In-Situ-Recovery (ISR). En Mongolie, les gisements exploités par cette méthode sont de type roll-front, mais la provenance de la mine n'est pas connue. Au Gabon, tous les gisements d'uranium sont des grès (Ceyhan, 2009). Cependant, la provenance de notre échantillon est inconnue.

Les minerais de grès du Niger vont nous permettre de déterminer s'il existe une variabilité des compositions isotopiques du Mo au sein de gisements homogènes. La source de l'uranium et du molybdène provient du lessivage hydrothermal des massifs granitiques et volcaniques alentours, pour des températures entre 85 et 175 °C (Forbes et al., 1984; Pagel et al., 2005; Turpin et al., 1991). L'uranium est transporté puis piégé dans les grès d'un vaste bassin sédimentaire, au contact de matière organique détritique (Ceyhan, 2009). Les six échantillons que nous possédons ont été échantillonnés dans plusieurs mines, qui sont situées dans deux niveaux stratigraphiques différents et localisées sur un axe nord-sud de 20 km environ (Annexe A). L'un des niveaux est exploité par l'usine de traitement de la SOMAÏR (Société des Mines de l'Aïr) et l'autre par l'usine de traitement de la COMINAK (Compagnie Minière d'Akouta). Les échantillons dont les localisations dans la mine sont connues ont été prélevés par Pons (2015). Un échantillon provient de la mine de Tamgak, et trois proviennent de la mine d'Ebba Nord (Figure III-2). Ces derniers ont d'ailleurs été prélevés à plusieurs centaines de mètres de distance. Les deux autres échantillons ont été prélevés dans les usines de la COMINAK et SOMAÏR, mais leurs localisations sont inconnues.

L'échantillon uranifère issu d'une calcrète de la mine de Langer Heinrich en Namibie contient de la carnotite, dont l'uranium aurait été lessivé à partir d'un massif granitique à proximité, et aurait précipité sous forme de carnotite (Iilende, 2012).

Les deux échantillons de phosphorites sont de natures continentale (Bakouma, République Centrafricaine) et marine (Jordanie). Ces gisements sont formés à basse température <50 °C, et l'uranium est présent sous forme d'apatite ou fluoroapatite. Des autunites et torbernites peuvent être également présentes. Le gisement continental de Bakouma peut être considéré comme un paléo-karst : il est constitué d'un mélange de grès, d'argiles, de carbonates et de quartzites (Gony, 1971). Le gisement marin de Jordanie s'est formé au Crétacé lors du plus grand épisode de dépôt de phosphorites, notamment dans la zone Est de la Méditerranée et au Nord de l'Afrique. Les apatites sont contenues dans les phosphorites mais le gisement est également constitué de calcaires, de cherts, de concrétions d'huitres, de marnes riches en matière organique, etc. (Abed, 2011).

Les échantillons qui nous ont été fournis par AREVA étaient déjà sous forme de poudre. Pour les autres minéraux et minerais d'uranium, nous avons développé un protocole de broyage dans un sac à gants (Glovebag X-27-27 – Glas Col) (Figure III-3, Annexe B). Les échantillons sont concassés dans le sac à gants avec un trimmer. Les morceaux sont ensuite triés afin de séparer le minéral de sa gangue dans le cas des minéraux. Les échantillons sont finalement broyés dans un mortier en agate puis stockés dans des flacons en plastique.

Tableau III-1 : Minéraux d'uranium analysés dans cette étude.

Nom	Minéralogie	Formules structurales	Région minière et provenance	Nature du gisement	Références
JU-1	Autunite	$Ca[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_{11}$	Le Brugeaud, Bessines, France	Magmatique (veines) + lessivage de faible température	Condomines et al. (2007)
JU-6	Samarskite	$(YFe^{3+}Fe^{2+}U,Th,Ca)_2(Nb,Ta)_2O_8$	Maisonneuve, Canada	Magmatique (pegmatites)	Ellsworth (1928)
JU-10	Pechblende	UO_2	Inconnue	-	-
JU-11	Pechblende	UO_2	Haut Atlas de Marrakech, Maroc	-	-
JU 12	Autunite	$Ca[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_{11}$	Les Oudots, Morvan, France	Magmatique (granite) + lessivage de faible température	Cadoret (2010)
JU 13	Autunite	$Ca[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_{11}$	Compreignac, Haute Vienne, France	Magmatique (leucogranites, veines) + lessivage de faible température	Leroy (1978)
JU 14	Torbernite	$Cu[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_{12}$	Entraygues/Truyères, Aveyron, France	Magmatique (leucogranites) + lessivage de faible température	Chevremont et Lemière (1983)
JU 15	Uranotile	$CaO.2UO_3.2SiO_2.(H_2O)_7$	Margnac, Haute Vienne, France	Magmatique (leucogranites, veines) + lessivage de faible température	Leroy (1978)
JU 16	Lodevite	$Zn(UO_2)_2(AsO_4)_2(H_2O)_{10}$	Rivièral, Lodève, France	Grès	Cadoret (2013) ; Mathis et al. (1990)
JU 17	Pechblende	UO_2	Inconnue	-	-
JU 18	Pechblende-Uraninite	UO_2	Morogoro, Tanzanie	Sédimentaire	Ceyhan, 2009
JU19	Schoepite	$UO_3.2H_2O$	Margnac, Haute Vienne, France	Magmatique (leucogranites, veines) + lessivage de faible température	Leroy (1978)
UCB-1	Uraninite	UO_2	Inconnue	-	-
MP01	Pechblende	UO_2	Shinkolobwe, Katanga, RDC	Métamorphique (veines) + saumures	Shinkolobwe

Tableau III-2 : Nature des minerais d'uranium de cette étude.

Nom	Nature	Minéralogie	Région minière et pays	Fournisseur
MIN D	Granite	Pechblende	Inconnue	CETAMA*
Nam_1	Calcrète	Carnotite	Trekkopje, Namibie	AREVA SEPA
Niger_COM1	Grès	Pechblende, oxydes U-Ti, coffinite	COMINAK, Niger	AREVA SEPA
Niger COM_TP013	Grès	Pechblende, oxydes U-Ti, coffinite	COMINAK, Ebba Nord, Niger	Université Paris-Sud, Orsay
Niger_ COM_TP016	Grès	Pechblende, oxydes U-Ti, coffinite	COMINAK, Ebba Nord, Niger	Université Paris-Sud, Orsay
Niger COM_TP020	Grès	Pechblende, oxydes U-Ti, coffinite	COMINAK, Ebba Nord, Niger	Université Paris-Sud, Orsay
Niger SOM1	Grès	Pechblende, oxydes U-Ti, coffinite	SOMAÏR, Niger	AREVA
Niger SOM_TP038	Grès	Pechblende, oxydes U-Ti, coffinite	SOMAÏR, Tamgak, Niger	Université Paris-Sud, Orsay
MIN E	Grès	Pechblende, coffinite	Inconnue	CETAMA*
Gabon_1	Grès	Pechblende, coffinite	Gabon	AREVA SEPA
Mong_1	Grès	Pechblende, coffinite	Mongolie	AREVA SEPA
RCA_1	Phosphorite	Apatite	Bakouma, République Centrafricaine	AREVA SEPA
Jordan_1	Phosphorite	Apatite	Jordanie	AREVA SEPA
MIN B	Inconnu	Pechblende, coffinite	Inconnue	CETAMA*

* Provenance géographique inconnue.

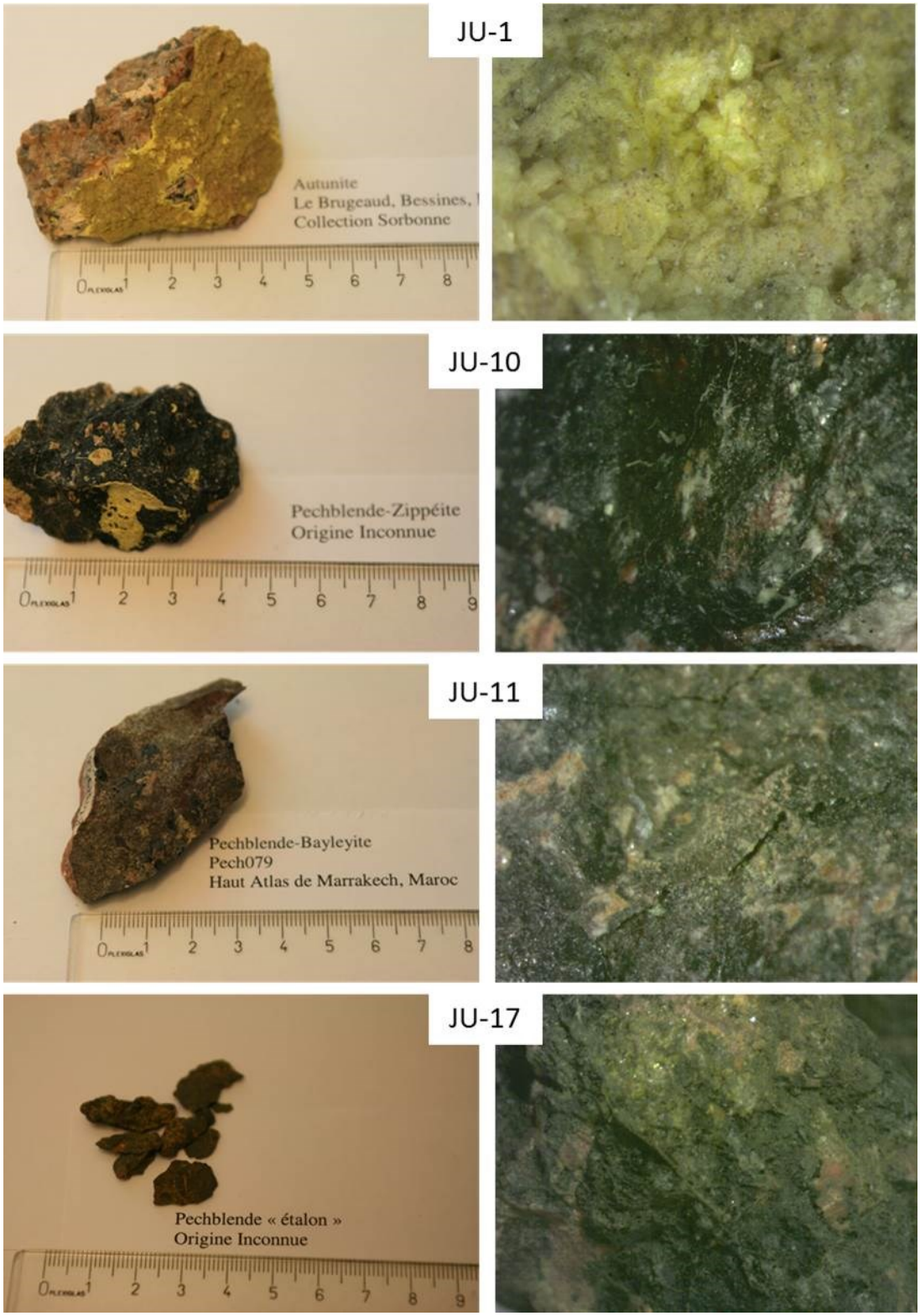

Figure III-1 : Photographies macroscopiques et microscopiques de quelques minéraux d'uranium de cette étude.

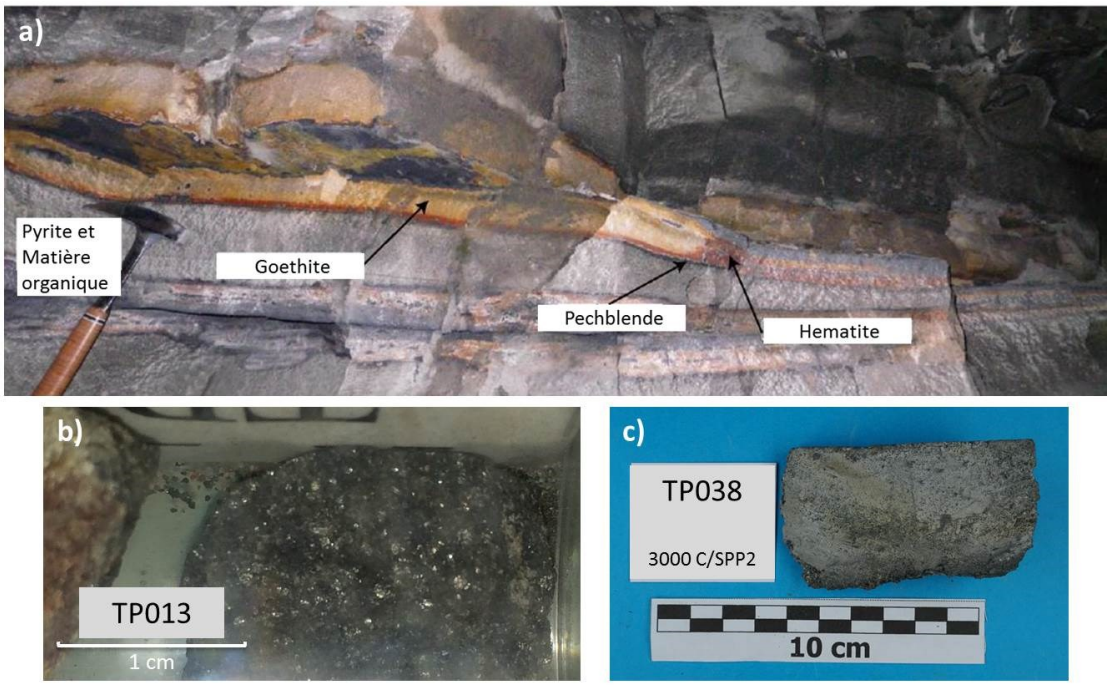

Figure III-2 : Photographies de certains échantillons du Niger.
a) Vue d'ensemble de la partie de la mine d'Ebba Nord au Niger où a été prélevé l'échantillon Niger_COM_TP013 (b). Le gisement est localisé à la base d'un ancien chenal contenant des grès (Annexe A). La minéralisation uranifère est de la pechblende (noir). Le front oxydant est composé de grès à hématite (rouge) et goethite (jaune). c) Echantillon Niger_COM_TP038 prélevé fans la mine de Tamgak au Niger.



Figure III-3 : Broyage des échantillons dans un sac à gants (Glovebag X-27-27 – Glas Col).
A gauche : Illustration montrant l'utilisation d'un sac à gants. A droite : Broyage de l'échantillon JU-1 (Autunite) dans un mortier en agate, à l'intérieur du sac à gants.

1.2. Echantillons de concentrés miniers d'uranium

La signature isotopique des concentrés miniers d'uranium (UOC pour Uranium Ore Concentrate en anglais) pourrait refléter la composition isotopique des minerais ou peut être les fractionnements produits lors des procédés de concentration et purification de l'uranium.

Les échantillons d'UOC proviennent de différents pays : Niger, Namibie, Afrique du Sud et France, et ont été produits à partir de minerais formés dans différents contextes géologiques (magmatiques et grès). Ils présentent des natures cristallochimiques différentes : trois types de diuranates (de sodium, de magnésium et d'ammonium), un peroxyde et des octaoxydes de triuranium (U_3O_8) (Tableau III-3). Ces derniers constituent le produit de calcination des diuranates et des peroxydes d'uranium.

Le premier indice sur les échantillons d'UOC de cette étude est leur nature cristallochimique : elle nous permet d'identifier le mode de précipitation utilisé (sauf dans le cas des U_3O_8). Il est possible d'avoir une première idée de cette nature en fonction de leur couleur (Figure III-4). Les diuranates de sodium sont précipités avec de la soude, les diuranates de magnésium avec des hydroxydes de magnésium, les diuranates d'ammonium avec de l'ammoniaque, et les peroxydes d'uranium avec de l'eau oxygénée. En ce qui concerne les U_3O_8, il est difficile de connaitre le mode de précipitation qu'ils ont subi avant la calcination. Les caractéristiques de ces échantillons sont rassemblées dans le Tableau III-3. Quand ils sont connus, les procédés utilisés pour produire ces concentrés miniers varient en fonction de la nature du minerai, de la concentration en uranium et de certains éléments indésirables, comme le molybdène (Seidel, 1993).

Les usines de traitement de la COMINAK et de la SOMAIR transforment des minerais issus de grès (Annexe A). Jusqu'en 1987, le molybdène était également extrait en tant que coproduit, jusqu'à ce que la teneur dans le minerai ne soit plus économiquement rentable. La lixiviation a été développée dans des conditions très oxydantes afin notamment de lessiver le molybdène. L'HNO_3 permet notamment de dissoudre la molybdénite, alors que l'acide sulfurique ne dissout qu'une partie des oxydes de molybdène (Gupta, 1992; Seidel, 1993). L'extraction par solvant permet ensuite de séparer l'uranium et le molybdène. Les deux éléments sont tous deux enrichis dans le solvant, mais ils sont ensuite désextraits séparément : l'uranium avec une solution de NaCl 1.5 M et le molybdène avec une solution de Na_2CO_3 60 g/L. Cependant une partie du Mo peut être extraite avec l'uranium. L'uranium est ensuite précipité avec des hydroxydes de magnésium ($Mg(OH)_2$) à la COMINAK, et

avec de la soude (NaOH) à la SOMAÏR, pour former des diuranates de magnésium et sodium, respectivement.

En Namibie, l'usine de Rössing transforme des minerais d'origine granitique, tandis que celles de Langer Heinrich et Trekkopje transforment des calcrètes (Annexe A). Les deux lignes de procédés sont différentes en raison de la nature des minerais. A Rössing, l'acide sulfurique associé à du MnO_2 et du $Fe_2(SO_4)_3$ est utilisé principalement pour dissoudre l'uranium, qui est ensuite purifié sur une résine et par une extraction par solvant, puis précipité avec de l'ammoniaque (échantillon ROS, Tableau III-3). A Langer Heinrich, la nature carbonatée du minerai nécessite une lixiviation alcaline avec Na_2CO_3 et $NaHCO_3$. L'uranium est purifié sur une résine puis précipité à la soude, redissous puis précipité à l'eau oxygénée pour former un peroxyde d'uranium (échantillon LAR, Tableau III-3) (Seidel, 1993; Sole et al., 2011).

L'usine de Bessines en France traitait des minerais originaires de gisements magmatiques (Annexe A). La lixiviation était réalisée avec de l'H_2SO_4 et $NaClO_3$ (AREVA-Bessines, 2004). Le chlorate de sodium a notamment un fort pouvoir oxydant et permet de mettre le Mo en solution (Zeng et al., 2013). L'extraction par solvant était suivie d'une précipitation de l'uranium avec de l'ammoniaque pour former un diuranate d'ammonium. L'échantillon que nous possédons (FB01, Tableau III-3) serait issu de minerais de la mine du Bernardan (Florent Barbecot, communication personnelle).

Toujours en France, l'usine du Bosc exploitait des gisements de grès uranifères riches en matière organique du bassin Permien de Lodève (Annexe A). Lors de la lixiviation, une pré-attaque était réalisée avec de la chaux (CaO) et de l'oxygène gazeux comme oxydant. L'attaque était ensuite poursuivie avec une solution riche en carbonate de sodium et de la sidérose ($FeCO_3$). La solution de lixiviation était ensuite reprise avec de l'acide sulfurique pour détruire les carbonates. L'uranium était alors précipité avec de la soude. Ce solide était ensuite dissous une nouvelle fois avec de l'acide sulfurique et précipité avec de l'eau oxygénée pour former un peroxyde d'uranium (Cadoret, 2013). Le produit formé devrait être un peroxyde d'uranium alors que le produit Emeraude distribué par la CETAMA est un diuranate de magnésium (Tableau III-3). Cette observation remet en cause la véracité de notre information concernant l'origine du minerai et/ou celle de l'usine qui a produit le concentré minier Emeraude.

En Afrique du Sud, l'uranium est extrait à partir de gisements de conglomérats de galets de quartz et de veines de quartz (Janisch, 1986; Theart et al., 2013; WNA, 2016). Ces roches sont principalement exploitées pour extraire de l'or, et l'uranium est extrait comme un co-produit dans plusieurs usines de traitement (Annexe A). Les concentrés miniers qui sont produits dans ces usines sont des diuranates d'ammonium. Ils sont ensuite transportés jusqu'à l'usine de calcination gérée par

Nufcor (Nuclear Fuels Corporation of South Africa) pour produire des UOC sous forme d'U_3O_8 (échantillons NUF, Tableau III-3) (WNA, 2016).



Figure III-4 : Concentrés miniers de différentes natures cristallo-chimiques et couleurs.
De gauche à droite : Trioxyde d'uranium (UO_3), peroxyde d'uranium ($UO_2O_2.2(H_2O)$), octaoxydes de triuranium (U_3O_8) et diuranate de sodium ($Na_2U_2O_7.6H_2O$).

Tableau III-3 : Caractéristiques des échantillons de concentrés miniers d'uranium.

Nom	Nature	Origine	Procédés
Agaric*	U_3O_8	Inconnue	Imprégné de solutions standards élémentaires et calciné (Mo < 0,5 µg/g U)
Bolet*	U_3O_8	Inconnue	Issus d'Agaric, grillé (930 °C, 8h), imprégné de solutions standard élémentaires et calciné (600 °C) (Mo = 4,88 ± 0,44 µg/g U)
Chanterelle*	U_3O_8	Inconnue	Similaire à Bolet avec quelques variations (Mo = 54 ± 4 µg/g U)
Morille*	U_3O_8	Inconnue	Similaire à Bolet avec quelques variations (Mo = 147 ± 5 µg/g U)
Emeraude*	$MgU_2O_7.6H_2O$	Lodève, SIMO Bosc, France ?	Pré attaque : $CaO + O_2$ Lixiviation alcaline : $Na_2CO_3 + FeCO_3$ Attaque H_2SO_4 + précipitation NaOH Attaque H_2SO_4 + précipitation H_2O_2
AKO 13028 AKO 14086 Calcedoine* SOM 3979 SOM 3218 Grenat*	$MgU_2O_7.6H_2O$ $Na_2U_2O_7.6H_2O$ $Na_2U_2O_7.6H_2O$	COMINAK, Niger SOMAÏR, Niger	Lixiviation : $H_2SO_4 + HNO_3 + NaNO_3$ Extraction par solvant (NaCl 1.5 M) Précipitation avec $Mg(OH)_2$ ou NaOH COMINAK : $MgU_2O_7.6H_2O$ SOMAÏR : $Na_2U_2O_7.6H_2O$
ROS 7315 ROS 7525	U_3O_8	Rössing, Namibie	Lixiviation : $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + MnO_2$ Extraction sur résine Extraction par solvant ($(NH_4)_2SO_4$) Précipitation à l'ammoniaque : $(NH_4)_2U_2O_7.6H_2O$ Calcination
LAR 0604	$UO_2O_2.2(H_2O)$	Langer Heinrich, Namibie	Lixiviation : $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ Extraction sur résine Précipitation avec NaOH puis H_2O_2 : $Na_2U_2O_7.6H_2O$ puis $UO_2O_2.2(H_2O)$
NUF 512 NUF 580	U_3O_8	Nufcor, Afrique du Sud	Mélange de concentrés miniers d'uranium pouvant provenir de différentes mines d'Afrique du Sud Calcination : U_3O_8
FBO1	$(NH4)_2U_2O_7.6H_2O$	SIMO Bessines, France	Lixiviation : $H_2SO_4 + NaClO_3$ Extraction par solvant ($(NH_4)_2SO_4$) Précipitation avec NaOH : $Na_2U_2O_7.6H_2O$

* Obtenu via la CETAMA.

2. Protocole de purification du molybdène par chromatographie sur des résines échangeuses d'ions

La mesure du rapport isotopique du molybdène dans un échantillon requiert des étapes de purification du Mo et d'élimination des autres éléments chimiques contenus dans l'échantillon. Sans cela, les mesures sur un spectromètre de masse à source de plasma inductif et à multi-collection (MC-ICP-MS) seraient impossibles, en raison des nombreuses interférences et des effets de matrice. Le degré de purification requis dépend de la sensibilité instrumentale du MC-ICP-MS. Nous avons utilisé le MC-ICP-MS Neptune Plus, qui est actuellement le spectromètre de masse le plus sensible sur le marché. Nous avons donc mis au point un protocole de purification du molybdène capable d'éliminer des matrices riches en uranium, nous permettant d'obtenir des mesures fiables sur le MC-ICP-MS Neptune Plus.

Les techniques de purification utilisées en laboratoire sont similaires à celles utilisées dans l'industrie et pour la purification de l'uranium : ce sont généralement des extractions par solvants et des chromatographies sur des résines échangeuses d'ions. Dans cette étude, cette purification a un but analytique : elle nous permet de déterminer les fractionnements isotopiques du Mo dans les échantillons de minerais et minéraux d'uranium, ainsi que dans des concentrés miniers d'uranium industriels.

Nous avons choisi de purifier le molybdène contenu dans nos échantillons par chromatographie sur des résines échangeuses d'ions, en nous basant sur un protocole existant capable de séparer en partie le molybdène et l'uranium.

2.1. Principe

La chromatographie sur des résines échangeuses d'ions est fondée sur des équilibres chimiques entre les espèces ioniques des éléments dans une solution et les groupes fonctionnels non-neutres d'une résine. Les espèces ioniques peuvent interagir de manière réversible avec la résine. Les résines sont constituées de polymères comportant des groupes fonctionnels de charges positives ou négatives. Les résines anioniques possèdent des groupes fonctionnels positifs auxquels les ions négatifs de la solution se fixent, alors que les ions positifs traversent la résine sans être fixés. Le phénomène contraire se produit pour une résine cationique.

Ces équilibres chimiques sont définis par un coefficient de distribution D correspondant au rapport de la concentration de l'élément dans la phase stationnaire (résine) et de sa concentration dans la phase mobile (solution). Il est calculé expérimentalement selon l'équation III-1, avec V_{max} le volume de solution

nécessaire pour éluer l'élément, et V_{vide} le volume libre de solution dans les pores de la résine.

$$\frac{V_{max}}{V_{vide}} = D + 1 \qquad \text{(III-1)}$$

En fonction des coefficients de distribution de chaque élément, les espèces chimiques vont migrer à des vitesses différentes, permettant de les séparer les unes des autres. Afin de séparer différentes espèces chimiques, il faut jouer avec les coefficients de distribution des éléments d'intérêts, en recherchant à les fixer ou à les éluer de la résine. En faisant varier la normalité des acides, on peut fixer un élément d'intérêt tandis que les autres éléments que l'on veut séparer sont éliminés de la colonne, puis l'éluer à son tour (Figure III-5 et III-6). Un coefficient de distribution D<1 signifie que l'espèce en solution a peu d'affinité avec la résine et qu'elle traversera la résine sans (presque) se fixer. Plus D sera grand, et plus l'espèce va préférentiellement se fixer à la résine. Ces coefficients varient également en fonction de la nature et de la taille des billes de résine, ainsi que de la capacité de la résine (Walton, 1965).

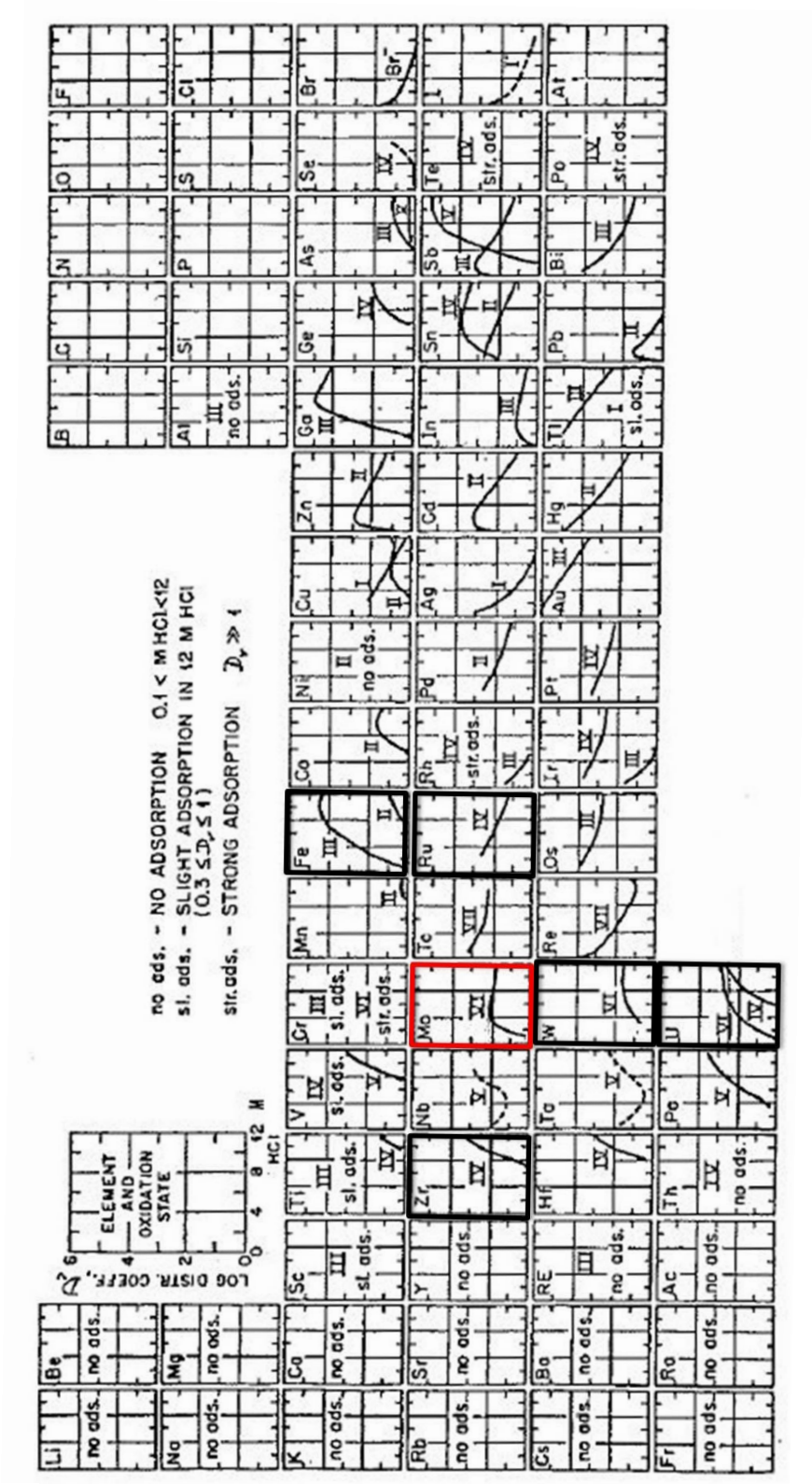

Figure III-5 : Coefficients de distribution des éléments chimiques présentés dans l'ordre de la classification périodique en fonction de la concentration en HCl (Kraus et Nelson, 1955).

Le molybdène est encadré en rouge, et les principaux éléments à éliminer sont encadrés en noir. Ces coefficients de distribution ont été utilisés dans la suite de ce travail pour mettre au point le protocole de purification du molybdène.

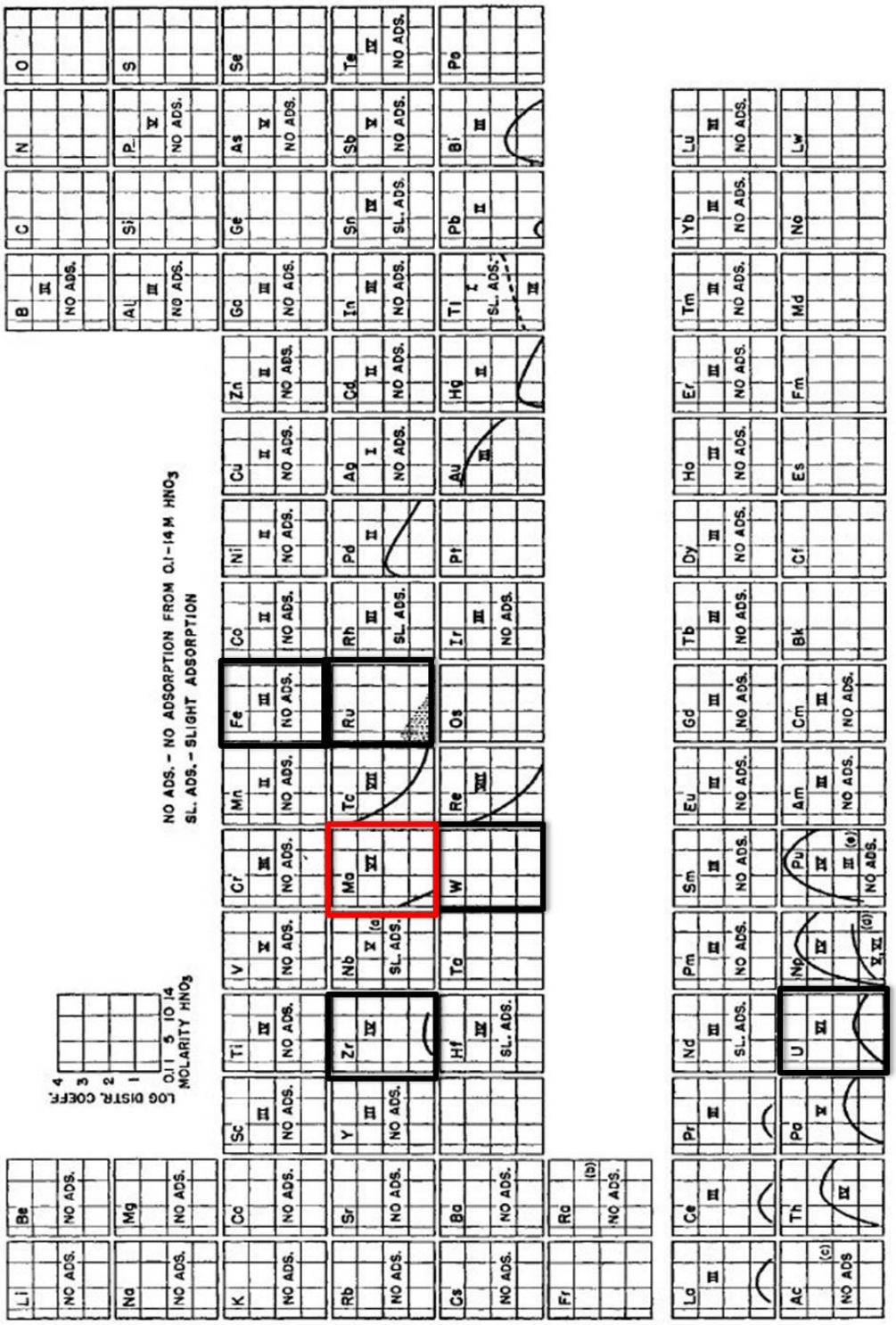

Figure III-6 : Coefficients de distribution des éléments chimiques présentés dans l'ordre de la classification périodique en fonction de la concentration en HNO_3 (Faris et Buchanan, 1964).

Le molybdène est encadré en rouge, et les principaux éléments à éliminer sont encadrés en noir. Ces coefficients de distribution ont été utilisés dans la suite de ce travail pour mettre au point le protocole de purification du molybdène.

2.2. Purification chimique du molybdène

2.2.1. Base du développement analytique

Le protocole de purification du molybdène sur une résine échangeuse d'ion développé dans cette étude a été modifié à partir de celui décrit dans Le Boudec (2013). La résine utilisée est une résine anionique BioRad AG 1-X8, dont la taille des grains est comprise entre 100 et 200 mesh (Figure III-7). L'unité mesh est une mesure inverse de la taille d'une maille. La mesure en µm est d'environ 15 000 divisé par la mesure en mesh : 75 à 150 µm pour 100 à 200 mesh. Ce protocole de départ permet d'éliminer l'uranium dès le chargement et les premiers millilitres d'élution de l'échantillon sur la résine mais la séparation de l'uranium n'est pas suffisante dans le cas d'échantillons très riches en U.

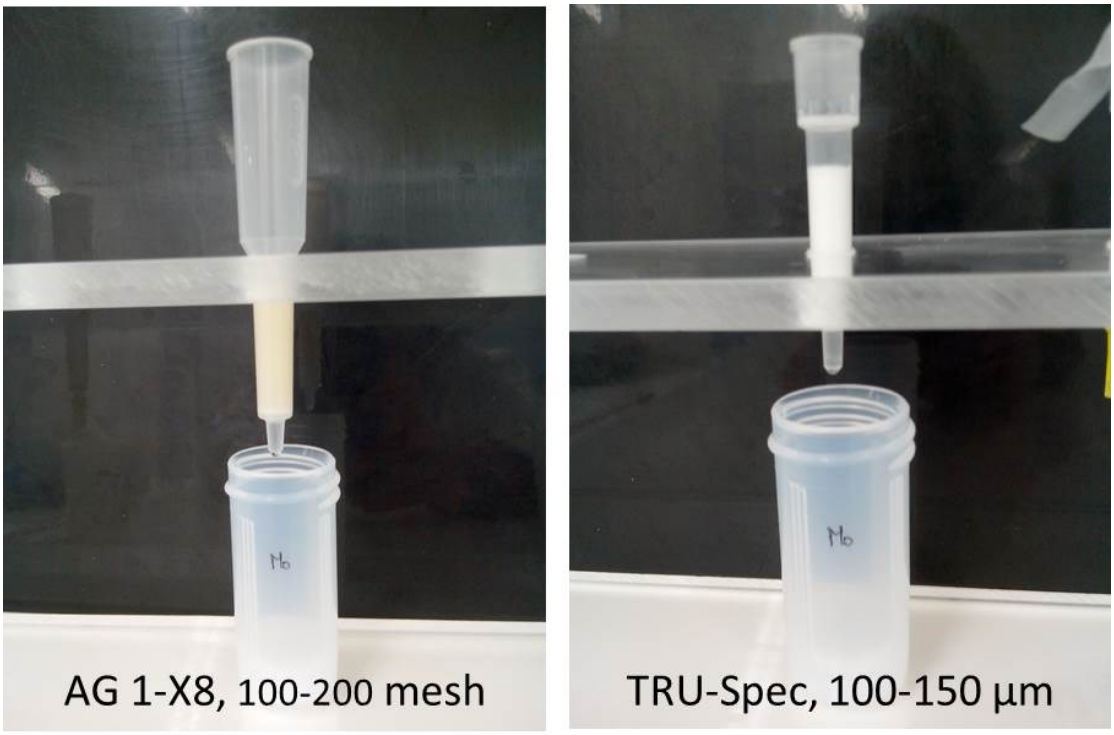

Figure III-7 : Illustration de la résine AG 1-X8, 100-200 mesh chargée dans une colonne de 2 ml (à gauche), et de la résine TRU-Spec, 100-150 µm chargée dans une colonne de 1 ml (à droite).

Chargement de l'échantillon et élution de la matrice

Sur cette résine anionique, la matrice est généralement éluée avec de l'HCl 6N et/ou avec des mélanges HCl/HF (Barling et al., 2001; Pietruszka et al., 2006) mais ces éluants ne permettent pas une séparation suffisante du fer et du molybdène.

L'eau oxygénée (H_2O_2) permet d'augmenter significativement le coefficient de distribution du molybdène lorsqu'elle est associée à de l'HCl dilué (Kawabuchi et Kuroda, 1969; Korkish, 1989). La concentration en H_2O_2 ayant peu d'influence sur la fixation du Mo, une concentration de 0,01% a été choisie pour des raisons d'économies, pour limiter la formation de bulles dans la résine lors de la décomposition de l'H_2O_2 et pour limiter les blancs. L'HCl dilué permettant une meilleure séparation du fer sur une résine anionique, la concentration de l'HCl est fixée à 0,6N (+ 0,01% H_2O_2) pour éluer la matrice (Figure III-8). L'uranium est élué avec environ 10 ml, mais un volume d'au moins 30 ml est requis pour éliminer totalement l'aluminium et le magnésium. Le volume d'élution total avec cet acide est fixé à 40 ml afin de s'en assurer.

Les étapes de la séparation sont décrites dans le Tableau III-4. Le chargement de la colonne est réalisé en HCl 1N + H_2O_2 0,01%, principalement pour faciliter la dissolution des échantillons (notamment ceux contenant de la pyrite). Cependant la séparation du fer et du molybdène a dû améliorée (Fe/Mo = 0,3) par l'ajout d'une seconde étape de purification avec 10 ml d'HNO_3 0,05 + HF 0,03N.

Elution du molybdène

Le molybdène est généralement élué par HCl 1N et/ou HNO_3 (3 N ou 5N) sur cette résine (Barling et al., 2001; Burkhardt et al., 2011; Dauphas et al., 2001; Pietruszka et al., 2006), mais le rendement est toujours inférieur à 100%. Dans le but d'obtenir un tel rendement, Le Boudec et al. (2013) ont déterminé que l'HNO_3 4N + HF 0,03N est plus efficace. L'ajout de traces d'HF permet d'améliorer l'efficacité de l'élution et d'augmenter son rendement. Un volume de 30 ml d'HNO_3 4N + HF 0,03N est nécessaire pour récupérer 100 % du Mo dans les échantillons naturels.

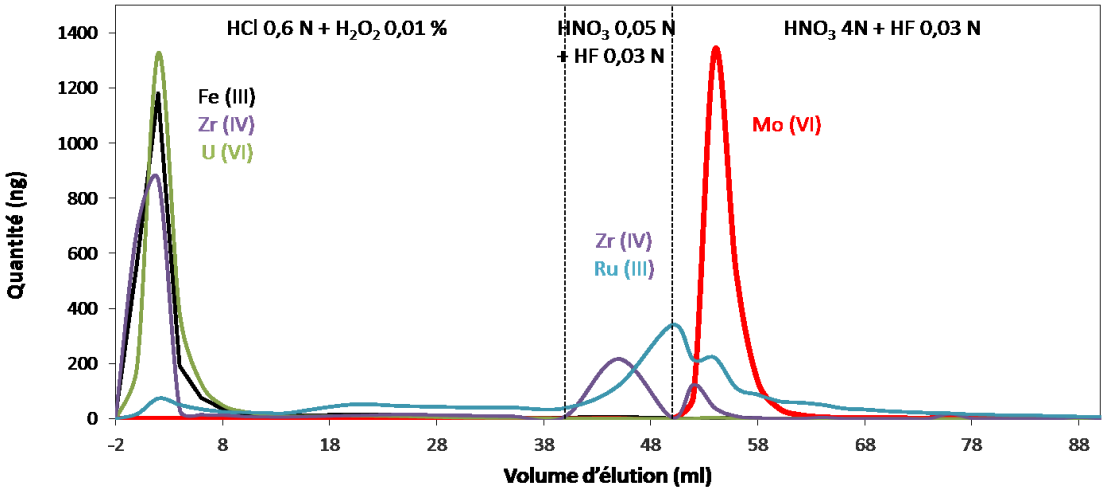

Figure III-8 : Protocole initial de purification du molybdène sur une résine anionique AG 1-X8, 100-200 mesh, de 2 ml.
Les éléments isobares (Zr et Ru) ne sont pas suffisamment éliminés de la fraction de molybdène.

Tableau III-4 : Protocole de séparation initial du Mo sur un volume de 2 ml de résine AG 1-X8, 100-200 mesh (Le Boudec, 2013).

Etapes	Réactifs	Volume (ml)
Lavage	HNO_3 4N	20
Lavage	Eau distillée	5
Lavage	HNO_3 0,5N	10
Lavage	Eau distillée	5
Conditionnement de la résine	HCl 1N + H_2O_2 0,02%	8
Charge de l'échantillon	HCl 1N + H_2O_2 0,02%	1
Elution de la matrice	HCl 0,6N + H_2O_2 0,02%	40 à 60
Elution du fer résiduel	HNO_3 0,05N + HF 0,03N	10
Elution Mo	HNO_3 4N + HF 0,03N	35

2.2.2. Purification du Mo sur la résine anionique AG 1-X8, 100-200 mesh

A partir d'échantillons riches en uranium, la purification du Mo développée par Le Boudec et al. (2013) n'est pas suffisante pour obtenir des données fiables sur le MC-ICP-MS Neptune Plus. Les teneurs en éléments interférents sont encore trop importantes.

Ces interférences spectrales entrent dans quatre catégories : les éléments isobares (Zr et Ru), les ions polyatomiques, les éléments doublement chargés et les oxydes réfractaires (Tableau III-5). La configuration du MC-ICP-MS Neptune Plus que nous avons utilisée (paragraphe 3.2.1. de ce chapitre) est propice à la production d'ions et d'oxydes polyatomiques, composés de deux ou trois éléments.

Les interférences potentielles majeures sont données dans le Tableau III-5. La quantité d'interférences des éléments doublement chargés (W, Os, Pt, Pb, Hg) et des oxydes avec les éléments Se, Ge, Sr et Y est généralement considérée comme faible car ces éléments sont à l'état de traces dans les échantillons géologiques (Malinovsky et al., 2005). Cependant, de fortes interférences peuvent se produire par combinaison entre les gaz (argon, azote, oxygène) et certains éléments majeurs (Fe, Ca, Mg, Mn, Ti, K, P, S et C) et traces (Zn, Ni, Co, Cu, Cr, Sr) (Annexe C).

Tableau III-5: Liste des isotopes du molybdène et de leurs interférences. Modifié d'après Malinovsky et al. (2005) et Annexe C.

Masse	Isobare	Double charge	Oxydes	Argon	Azote	Autres
^{92}Mo	$^{92}Zr^{+}$ (0,17)	$^{184}W^{++}$ (0,14)	$^{76}Se^{16}O^{+}$ (0,09) $^{76}Ge^{16}O^{+}$ (0,07) $^{75}As^{17}O^{+}$ (0.0004) $^{64}Zn^{16}O^{12}C^{+}$ (0.48) $^{60}Ni(^{16}O)_2^{+}$ (0.26)	$^{52}Cr^{40}Ar^{+}$ (0.84) $^{40}Ar^{40}Ar^{12}C^{+}$ (0.98) $^{40}Ca^{40}Ar^{12}C^{+}$ (0.96)	$^{64}Zn(^{14}N)_2^{+}$ (0.48) $^{46}Ti^{32}S^{14}N^{+}$ (0.08)	$^{60}Ni^{32}S$ (0.25) $^{61}Ni^{31}P$ (0.001) $^{48}Ti^{32}S^{12}C$ (0.69)
^{94}Mo	$^{94}Zr^{+}$ (0,17)	$^{188}Os^{++}$ (0,13)	$^{78}Se^{16}O^{+}$ (0,24)	$^{40}Ca^{40}Ar^{14}N^{+}$ (0.96) $^{54}Cr^{40}Ar^{+}$ (0.02) $^{54}Fe^{40}Ar^{+}$ (0.06)	$^{64}Zn^{16}O^{14}N^{+}$ (0.48) $^{66}Zn(^{14}N)_2^{+}$ (0.28)	$^{63}Cu^{31}P$ (0.69) $^{62}Ni^{32}S$ (0.03) $^{32}S(^{31}P)_2$ (0.95)
^{95}Mo		$^{190}Os^{++}$ (0,26)	$^{78}Se^{16}OH^{+}$ (0,24) $^{63}Cu(^{16}O)_2^{+}$ (0.69)	$^{55}Mn^{40}Ar^{+}$ (0.99) $^{59}Co^{36}Ar^{+}$ (0.003) $^{39}K^{40}Ar^{16}O^{+}$ (0.93)	$^{65}Cu^{16}O^{14}N^{+}$ (0.31) $^{41}K^{40}Ar^{14}N^{+}$ (0.07)	$^{63}Cu^{32}S$ (0.66) $^{64}Zn^{31}P$ (0.49) $^{32}S^{32}S^{31}P$ (0.90)
^{96}Mo	$^{96}Zr^{+}$ (0,03) $^{96}Ru^{+}$ (0,06)	$^{192}Os^{++}$ (0,41) $^{192}Pt^{++}$ (0,01)	$^{80}Se^{16}O^{+}$ (0,49) $^{48}Ti^{32}S^{16}O^{+}$ (0.70) $^{64}Zn(^{16}O)_2^{+}$ (0.48)	$^{56}Fe^{40}Ar^{+}$ (0.91) $^{58}Ni^{38}Ar^{+}$ (0,0004) $^{40}Ca^{40}Ar^{16}O^{+}$ (0.96) $^{24}Mg^{40}Ar^{32}S^{+}$ (0.75)	$^{66}Zn^{16}O^{14}N^{+}$ (0.27) $^{68}Zn(^{14}N)_2^{+}$ (0.19)	$^{64}Zn^{32}S$ (0.46) $^{65}Cu^{31}P$ (0.31) $^{32}S_3$ (0.86)
^{97}Mo		$^{192}Pt^{++}$ (0,25)	$^{80}Se^{16}OH^{+}$ (0,49) $^{65}Cu(^{16}O)_2^{+}$ (0.31)	$^{57}Fe^{40}Ar^{+}$ (0,06) $^{59}Co^{38}Ar^{+}$ (0,06) $^{26}Mg^{40}Ar^{31}P^{+}$ (0.11) $^{25}Mg^{40}Ar^{32}S^{+}$ (0.1) $^{41}K^{40}Ar^{16}O^{+}$ (0.07)	$^{52}Cr^{31}P^{14}N^{+}$ (0.84)	$^{65}Cu^{32}S$ (0.29) $^{66}Zn^{31}P$ (0.28)
^{98}Mo	$^{98}Ru^{+}$ (0,02)	$^{200}Hg^{++}$ (0,23)	$^{82}Se^{16}O^{+}$ (0,08) $^{66}Zn(^{16}O)_2^{+}$ (0.278)	$^{58}Ni^{40}Ar^{+}$ (0.67) $^{58}Fe^{40}Ar^{+}$ (0,06) $^{27}Al^{40}Ar^{31}P^{+}$ (0.99)	$^{52}Cr^{32}S^{14}N^{+}$ (0.79) $^{68}Zn^{16}O^{14}N^{+}$ (0.19) $^{53}Cr^{31}P^{14}N^{+}$ (0.10)	$^{66}Zn^{32}S$ (0.27) $^{67}Zn^{31}P$ (0.04) $^{55}Mn^{31}P^{12}C$ (0.99)
^{100}Mo	$^{100}Ru^{+}$ (0,19)	$^{208}Pb^{++}$ (0,52)	$^{84}Sr^{16}O^{+}$ (0,006) $^{52}Cr^{32}S^{16}O^{+}$ (0.79) $^{68}Zn(^{16}O)_2^{+}$ (0.19)	$^{60}Ni^{40}A^{+}r$ (0,26) $^{64}Zn^{36}Ar^{+}$ (0,002) $^{48}Ti^{40}Ar^{12}C^{+}$ (0.73)	$^{86}Sr^{14}N$ (0.10) $^{55}Mn^{31}P^{14}N$ (0.99) $^{70}Ge^{14}N^{16}O^{+}$ (0,36)	$^{68}Zn^{32}S$ (0.18)

L'élimination du zirconium et du ruthénium a été testée dans le protocole initial de purification du molybdène. Ces éléments comportent des isotopes aux mêmes masses que ceux du molybdène : ^{92}Zr, ^{94}Zr, ^{96}Zr, ^{96}Ru, ^{98}Ru et ^{100}Ru. Seules les masses 95 et 97 ne sont pas affectées par les interférences isobares. Une solution synthétique a été réalisée à partir de solutions standard Alfa Aesar de Mo, U, Fe, Zr, Ru et W, avec 2 µg de chacun de ces éléments. Les résultats sont reportés dans la Figure III-8. Le zirconium et le ruthénium sont principalement élués avec la matrice et le fer résiduel, cependant une fraction non négligeable de chaque élément est éluée avec le molybdène. Bien qu'il soit possible de corriger mathématiquement le signal induit par les éléments isobares sur le molybdène, nous avons décidé d'améliorer la purification du Mo afin de minimiser les erreurs propagées sur les analyses isotopiques. Cette purification a été réalisée deux fois de suite pour un même échantillon synthétique, afin de diminuer la quantité de Zr et Ru. Le rendement en Mo est de 96,4 %, avec des rapports Zr/Mo de 0,009, Ru/Mo de 0,345 et U/Mo de 2×10^{-4}. Il y a donc encore environ un tiers de la quantité de ruthénium qui est élué avec le molybdène, même après deux purifications suivant ce protocole initial.

Elimination des interférences isobares : Zr et Ru

Le protocole initial décrit dans Le Boudec (2013) a été modifié pour éliminer plus efficacement le ruthénium, bien que cet élément soit très peu abondant dans les roches terrestres. Cet élément commence à être élué efficacement par HNO_3 0,05 N + HF 0,03 N mais le volume d'élution semblait insuffisant. Il a donc été augmenté de 10 à 20 ml (Figure III-9). Cependant ce volume ne suffit pas à éluer le Ru. De plus, l'élution du tungstène avec la fraction de molybdène a aussi été mise en évidence. Une étape utilisant un volume de 25 ml d'HF 1 N a donc été ajoutée (Figure III-10) suivant le protocole de Burkhardt et al. (2011).

Elimination du tungstène

Le tungstène (masses 180 à 186) est un élément qui est en quantité non négligeable dans les gisements d'uranium, de quelques centaines de ng/g jusqu'à 0,1 % en ce qui concerne les échantillons de cette étude. S'il est doublement ionisé lors des analyses isotopiques dans le spectromètre de masse, le rapport masse/charge sera alors similaire à certains isotopes du zirconium (masses 90 et 91) et du molybdène (masse 92). Il a été jugé nécessaire de séparer cet élément, notamment si l'on doit corriger les rapports isotopiques du Mo en fonction des intensités du Zr.

Une étape d'élution avec 20 ml par HCl 6N + HF 1N a été ajoutée selon Burkhardt et al. (2011). Des étapes d'élution par 4 ml d'eau distillée, avant l'élution du W puis du Mo ont été ajoutées, toujours d'après les mêmes auteurs (Figure III-10). Les résultats montrent qu'une partie du Mo (environ 18,6 %) commence à être éluée avec le W, et que les étapes en eau n'apportent pas d'amélioration de la purification du Mo.

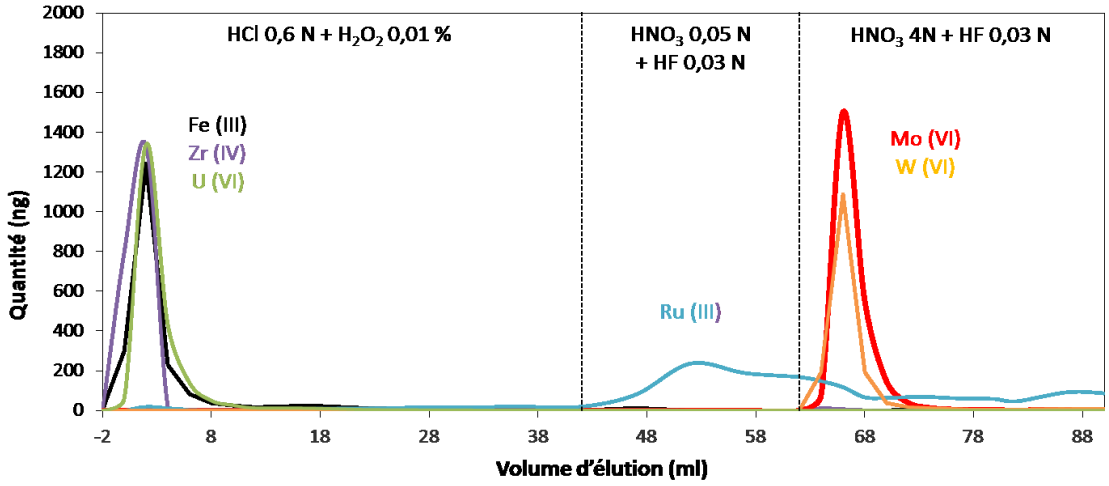

Figure III-9 : Protocole intermédiaire de purification du Mo (1).
Le volume d'élution d'HNO_3 0,05 N + HF 0,03 N a été augmenté à 20 ml pour tenter d'éluer le Ru avant l'élution du Mo, mais cela n'as pas été suffisant.

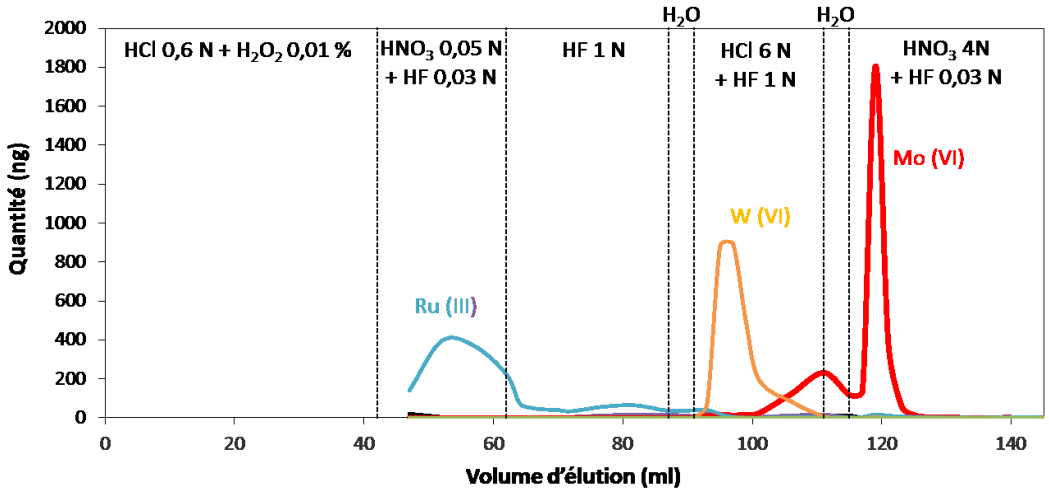

Figure III-10 : Protocole intermédiaire de purification du Mo (2).
Des étapes supplémentaires d'élution du Ru et du W ont été ajoutées. Cependant, environ 19 % du Mo sont perdus lors de l'élimination du W et de l'élution suivante par l'eau.

Nous avons ensuite reproduit la même séparation sans les étapes de lavage en eau (Figure III-11a), mais une partie du Mo était toujours perdue avec le lavage du W. Un autre mélange d'acides a ensuite été testé pour éliminer le W selon Quitté et al. (2002), par HCl 4 N + HF 0.5 N + H_2O_2 0.2 %, tout d'abord avec 20 ml puis avec 25 ml (Figure III-11b et III-11c). Le choix de l'acide d'élution pour le W s'est finalement porté sur l'HCl 6 N + HF 1 N, avec un volume de 12 ml afin de limiter la quantité de Mo perdue et celle de W éluée avec le Mo.

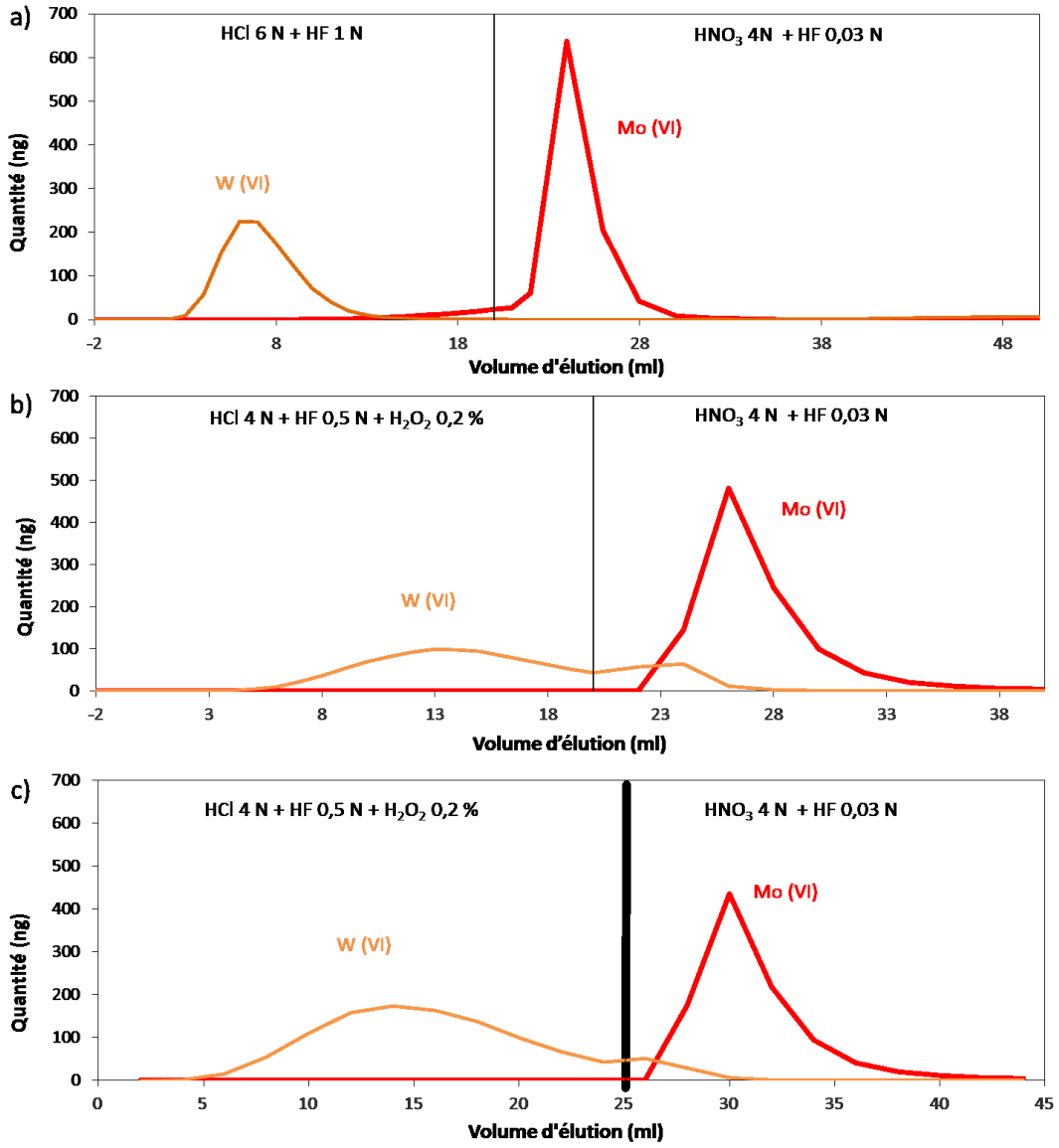

Figure III-11 : Tests d'élimination du W de la fraction purifiée de Mo.
Deux acides d'élution du W et différents volumes ont été testés. L'acide d'élution du W choisi est l'HCl 6 N + HF 1 N pour un volume de 12 ml.

Optimisation de l'élution du Mo

Dans le protocole initial, le volume d'élution du molybdène était de 30 ml avec un mélange HNO_3 4 N + HF 0,03 N. Cela implique un temps important d'évaporation avant de passer à l'étape suivante. Afin de limiter ce volume, divers acides et mélanges d'acides ont été testés, sur la base de l'acide initial. La concentration en acide nitrique a été augmentée de 0.5 à 6 N (Figure III-12a). L'élution du Mo par de l'HNO_3 0,5 N montre un pic autour de 6-7 ml, alors que les concentrations entre 4 et 6 N montrent un pic à 3-4 ml. A la fin des 25 ml d'élution, le rendement est de 100 %, sauf pour le test avec HNO_3 0.5 N avec 94 % de rendement. Afin de diminuer le volume d'acide, il est donc préférable d'utiliser de l'acide nitrique assez concentré. L'ajout d'acide fluorhydrique a été testé entre 0 et 1 N. Les résultats sont représentés sur les Figures III-12b. L'augmentation de la concentration en HF est corrélée avec une diminution de la fraction de Mo dans la queue du pic d'élution (Figure III-12c). Après 14 ml, la concentration en Mo est inférieure à la limite de détection de l'ICP-MS pour les tests avec HNO_3 5 N + HF (paragraphe 3.1. de ce chapitre). Cette valeur correspond à 0,03 ng/ml (0,03 % de la quantité totale de Mo). Bien que le test avec une normalité 1 N d'HF fût le plus concluant, nous avons choisi d'utiliser une concentration en HF de 0,03 N. Une concentration supérieure ne permettait pas d'augmenter significativement le rendement en Mo et constituait un risque de plus pour l'opérateur. Un volume maximum de 14 ml, avec HNO_3 5 N + HF 0,03 N a ainsi été choisi pour éluer le molybdène car le rendement était supérieur à celui obtenu avec HNO_3 4 N + HF 0,03 N (99,9 % contre 99,4 %).

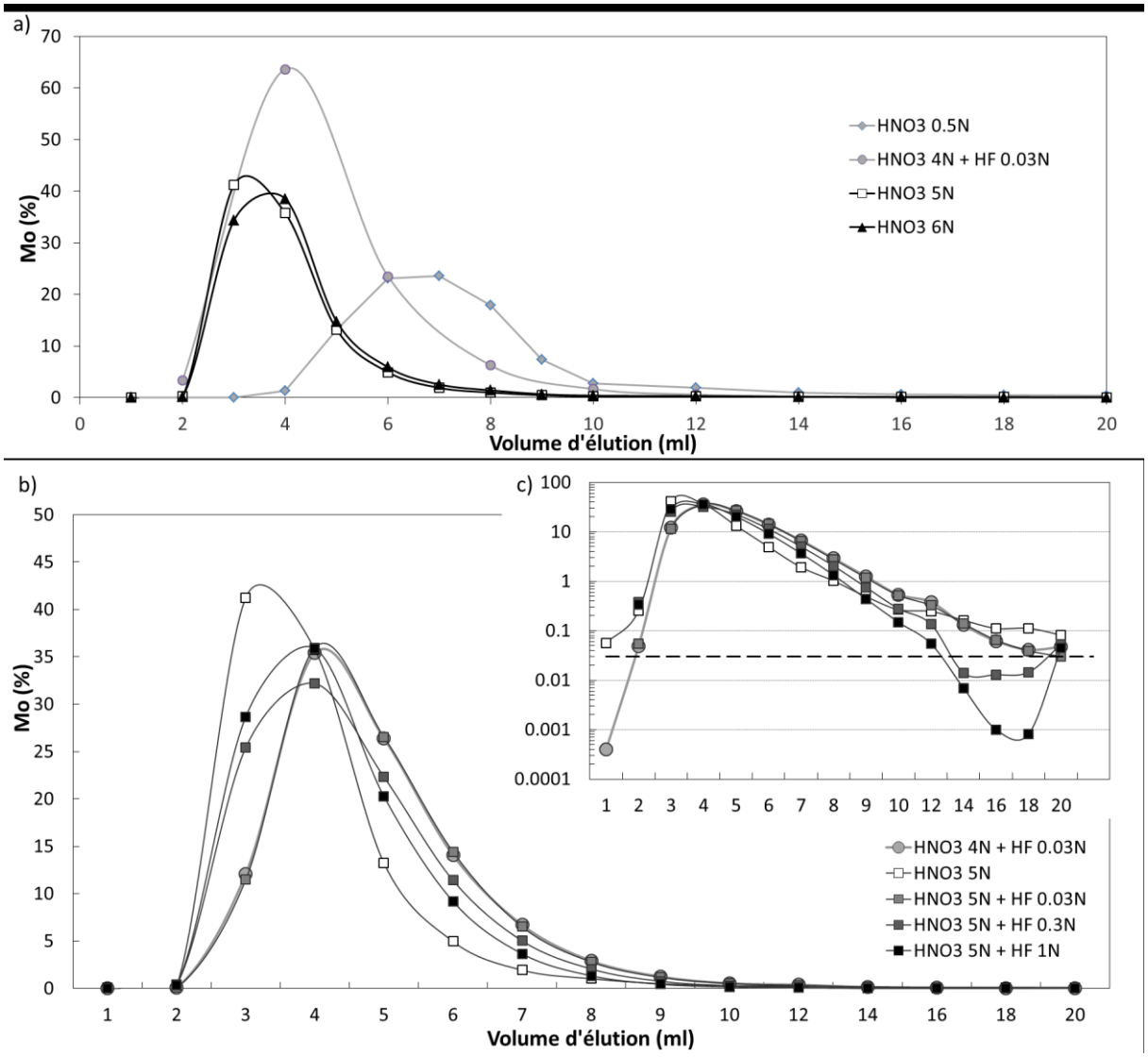

Figure III-12 : Courbes d'élution du molybdène à différentes concentrations d'HNO_3 et d'HF.

La quantité de Mo chargée est de 1 µg pour chaque test. La ligne pointillée sur la Figure c) représente la limite de détection (~ 0,03 ng/ml : environ 0,03 % du molybdène total).

Protocole final de la séparation du Mo sur la résine AG 1-X8, 100-200 mesh

La Figure III-13 montre le protocole d'élution final sur la résine AG 1-X8 100-200 mesh. Nous avons utilisé trois solutions contenant les éléments Mo, U, Fe, Zr, Ru et W en quantités variables afin de tester le protocole de purification du molybdène. Chaque solution a été purifiée en Mo une première fois selon ce protocole de « simple purification ».

Le premier test est réalisé avec une solution contenant 2 µg de chacun des éléments cités (Test 1, Tableau III-6). Cependant la quantité de Ru est encore très élevée, avec un rapport Ru/Mo de 0.027. Afin de diminuer davantage la quantité de Ru, nous avons testé

une « double purification » à partir d'une solution contenant 1 µg pour tous les éléments suivants : Mo, U, Fe, Zr, Ru, W et Pt (Test 2, Tableau III-6). Le Pt est ajouté car il peut également former des ions doublement chargés interférant avec les masses 96, 97 et 98 du Mo. La troisième solution simule la composition d'un minerai d'uranium (Test 3, Tableau III-6). Le rendement en Mo est supérieur à 82 %, après les deux passages sur la résine. La perte de rendement est probablement liée à la reprise des échantillons entre les deux colonnes de résines. La séparation de l'uranium et du zirconium semble satisfaisante, avec des rapports U/Mo et Zr/Mo inférieurs à 5×10^{-5}. L'élimination du Ru ne varie pas entre les Tests 2 et 3, avec un rapport Ru/Mo de 0,003 par rapport aux rapports initiaux de 1 et 0,04. Cependant, les quantités de W et de Fe éluées varient entre les trois solutions. La quantité observée dans la fraction de Mo éluée du Test 2 est probablement due à une contamination par la résine, suite à un lavage insuffisant. Il en est de même pour la quantité résiduelle de W dans la purification de la troisième solution (Test 3). Cependant, afin de limiter les interférences sur les isotopes du Mo lors des analyses par MC-ICP-MS, la purification du Mo a dû être améliorée par l'ajout d'une nouvelle colonne contenant un autre type de résine.

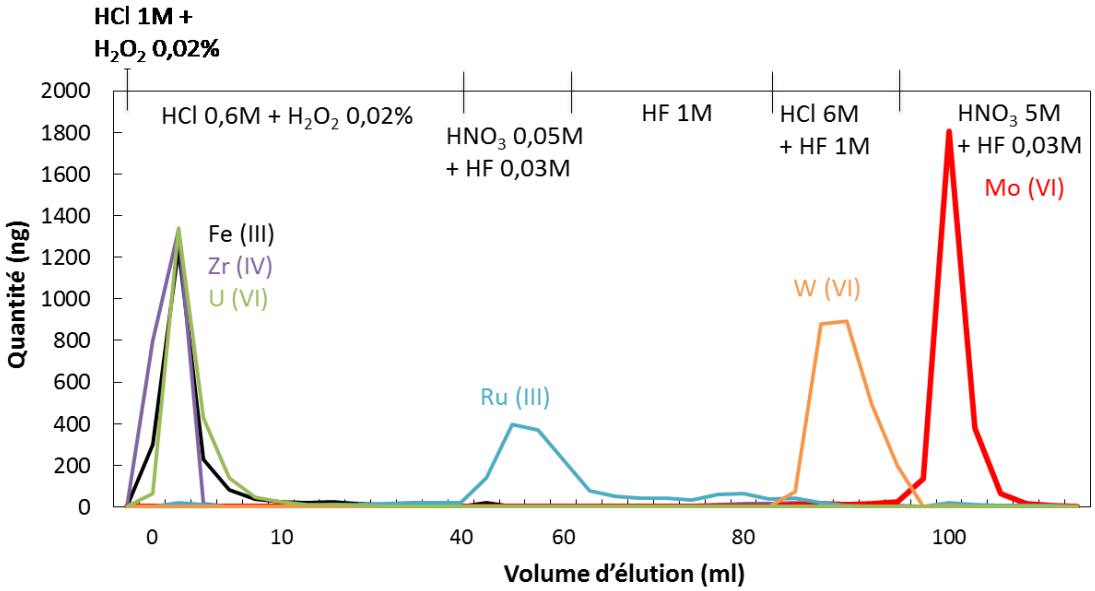

Figure III-13 : Protocole final de purification du molybdène sur la résine anionique AG 1-X8, 100-200 mesh (2ml).

Tableau III-6: Mesures des interférences dans la fraction purifiée de molybdène, après un double passage sur la résine AG 1-X8, 100-200 mesh (2ml).

Test	Eléments	Fe	Zr	Mo	Ru	W	Pt	U
1	Solution à ~2 µg avec une simple purification[(1)]							
	X/Mo	0,001	0,002	0,95	0,027	0,003	NA	$5{,}2\times10^{-5}$
2	Solution à ~1 µg avec une double purification[(2)]							
	X/Mo	0,18	< LD	0,82	0,003	0,002	2×10^{-4}	5×10^{-5}
3	Solution « échantillon d'uranium » avec une double purification							
	Initial (ng)	1178	228	536	20	177	20	975
	X/Mo initial	2,20	0,43	1	0,04	0,33	0,04	1,82
	X/Mo	0,02	$7{,}8\times10^{-5}$	0,93	0,003	0,01	0,06	$2{,}2\times10^{-7}$

La quantité de chaque élément est de 2 µg pour le Test 1 et 1 µg pour le test 2. La solution type échantillon d'uranium est préparée à partir des solutions élémentaires et simule la composition d'un minerai d'uranium. Le volume pour la purification de la matrice en HNO_3 0,05N + HF 0,03N est fixée à 20 ml [(1)] ou 25 ml [(2)]. Le volume d'élution du Mo est de 20 ml avec HNO_3 4 N + HF 0,03 N. La répétition de la purification permet de limiter la quantité de ruthénium dans la fraction de molybdène. L'uranium et le zirconium sont efficacement séparés. La valeur fluctuante en fer est probablement due à une mauvaise élimination du fer de la résine lors du lavage.

Une purification supplémentaire de la fraction de molybdène identique au Test 1 (Tableau III-7) a été testée sur une colonne remplie de résine cationique AG 50-X8, 200-400 mesh (Test 4, Tableau III-7), suivant le protocole développé par Pietruszka et al. (2006). Cependant, cette séparation n'a apporté aucune amélioration des facteurs de purification (Tableau III-7). Une pollution au fer a été mesurée. Elle est probablement liée à un lavage insuffisant de la résine. Ces résultats nous ont conduit à effectuer la purification du Mo sur un autre type de résine.

Tableau III-7 : Mesures des interférences dans la fraction purifiée de molybdène après un simple passage sur la résine AG 1-X8, 100-200 mesh (2ml) suivie d'une purification sur une résine cationique AG 50-X8 200-400 mesh (3,5 ml).

Test	Eléments	Fe	Zr	Mo	Ru	W	Pt	U
1	Solution à ~2 µg avec une simple purification							
	X/Mo	0,001	0,002	0,95	0,027	0,003	NA	$5{,}2\times10^{-5}$
4	Solution à ~2 µg avec une simple purification + colonne cationique							
	X/Mo	0,5	0,007		0,032	0,004	0,007	7×10^{-5}

Optimisation du lavage de la résine AG 1-X8, 100-200 mesh

Afin de limiter les pollutions, le lavage des résines a été optimisé. Le protocole d'usage du lavage commun de la résine anionique AG 1-X8 est réalisé avec plusieurs alternances de bains d'HCl 6 N et d'eau déionisée. La plupart des éléments majeurs sont décrochés de la résine avec cette normalité d'acide, mais ce n'est pas le cas des métaux de transition et des éléments traces chalcophiles (Figure III-5). Dans le protocole initial, la résine anionique AG 1-X8 utilisée pour la colonne de 2ml été lavée avec de l'HNO_3 4 N, HNO_3 0,5N et de l'eau déionisée. L'HNO_3 0,5N permet de décrocher la plupart des éléments (Figure III-6). Nous avons augmenté le volume de lavage de 10 à 30 ml dans notre protocole. L'HNO_3 4 N permet d'éliminer le molybdène, mais nous l'avons remplacé par 20 ml d'HNO_3 5 N + HF 0,03 N, qui est l'acide choisi pour éluer le Mo dans cette étude. Nous avons également ajouté une étape intermédiaire de lavage par HCl 0,2 N (20 ml) afin que la résine soit lavée avec un milieu proche de celui qui permet d'éluer la matrice. De plus, cet acide permet d'éliminer les traces de pollution en Fe, Zn et Mg qui étaient présentes dans la fin de lavage avec l'acide précédent (Figure III-5). Finalement, la résine est lavée avec 20 ml d'HCl 0,2 N, puis 30 ml d'HNO_3 0,5 N et 20 ml d'HNO_3 5 N + HF 0,03 N. La résine est ensuite lavée avec 10 ml d'eau déionisée et stockée dans une solution d'HNO_3 0,5 N.

Finalement, après optimisation du lavage sur colonne de cette résine, les pollutions que nous avons pu observer, avec des rapports des éléments X/Mo compris entre 10^{-2} et 10^{-3} sont principalement liés aux blancs des acides d'élution : les acides concentrés HNO_3 5 N et HCl 6 N, ainsi que l'HF 1 N. Ces pollutions sont principalement dues au fait que ces acides ne sont distillés qu'une seule fois. Des blancs de chimies réalisés avec des acides double-distillés ou des acides commerciaux ultra pures ont montré une diminution des blancs. Cependant, ce niveau de propreté n'était pas nécessaire pour nos analyses isotopiques.

2.2.3. Purification du Mo sur la résine TRU-Spec, 100-150 µm

Le choix de la résine pour améliorer la purification du Mo s'est porté sur la résine Eichrom TRU-Spec®, 100-150 µm. C'est une résine spécialement conçue pour séparer les actinides, mais elle permet également de fixer le molybdène, alors que les éléments majeurs et ceux dont nous voulons améliorer l'élimination peuvent être élués. Les Tableaux III-8 et III-9 montrent les principaux coefficients de partage de cette résine pour plusieurs concentrations d'HNO_3 et HCl et pour certains éléments (Huff et Huff, 1993).

Tableau III-8 : Coefficients de distribution en fonction de la concentration en HNO_3 sur la résine TRU Spec (Huff et Huff, 1993).

Elément	Concentration en acide nitrique			
	0.2 N	1 N	4 N	**8 N**
Al	< 5	< 5	< 5	< 5
Ba	< 5	< 5	< 5	< 5
Be	< 5	< 5	< 5	< 5
Ca	< 5	< 5	< 5	< 5
Cd	< 5	< 5	< 5	< 5
Co	< 5	< 5	< 5	< 5
Cr	< 5	< 5	< 5	< 5
Cu	< 5	< 5	< 5	< 5
Fe	**< 5**	5	45	**> 400**
K	< 5	< 5	< 5	< 5
Li	< 5	< 5	< 5	< 5
Mg	< 5	< 5	< 5	< 5
Mn	< 5	< 5	< 5	< 5
Mo	**8**	20	28	**180**
Na	< 5	< 5	< 5	< 5
No	< 5	< 5	< 5	< 5
Pd	7	5	< 5	< 5
Pb	< 5	< 5	< 5	< 5
Rh	< 5	< 5	< 5	< 5
Ru	**< 5**	< 5	< 5	**< 5**
Sn	< 5	< 5	6	14
Sr	< 5	< 5	< 5	< 5
Te	< 5	< 5	< 5	< 5
Ti	< 5	7	42	> 400
Th	> 400	> 400	> 400	> 400
U	> 400	> 400	> 400	> 400
V	< 5	< 5	5	36
Zn	< 5	< 5	< 5	< 5
Zr	**> 400**	> 400	> 400	**> 400**

N.B. : Les indications en gras des coefficients de partage entre la résine TRU-Spec et la solution d'acide nitrique ont été déterminantes pour le développement de la purification du molybdène. En 8 N HNO_3, les éléments Mo, Fe et Zr sont fortement fixés sur la résine en raison de leurs coefficients de partage élevés. En 0,2 N HNO_3, hormis pour le Zr, ils peuvent être facilement élués de la résine, mais Mo et Fe ne sont pas séparés.

Tableau III-9 : Coefficients de distribution en fonction de la concentration en HCl sur la résine TRU Spec (Huff et Huff, 1993).

Elément	Concentration en acide chlorhydrique			
	0.2 N	**1 N**	4 N	8 N
Al	< 10	< 10	< 10	< 10
Ba	< 10	< 10	< 10	< 10
Be	< 10	< 10	< 10	< 10
Ca	< 10	< 10	< 10	< 10
Cd	< 10	12	25	< 10
Co	< 10	< 10	< 10	< 10
Cr	< 10	< 10	< 10	< 10
Cu	< 10	< 10	< 10	< 10
Fe	< 10	**17**	> 400	> 400
K	< 10	< 10	< 10	< 10
Li	< 10	< 10	< 10	< 10
Mg	< 10	< 10	< 10	< 10
Mn	< 10	< 10	< 10	< 10
Mo	< 10	**40**	> 400	> 400
Na	< 10	< 10	< 10	< 10
Ni	< 10	< 10	< 10	< 10
Pb	< 10	< 10	< 10	< 10
Sn	> 400	> 400	> 400	> 400
Sr	< 10	< 10	< 10	< 10
Ti	< 10	< 10	15	> 400
Th	< 10	< 10	> 400	> 400
U	250	**> 400**	> 400	> 400
V	< 10	< 10	< 10	25
Zn	< 10	**26**	25	< 10
Zr	< 10	< 10	< 10	> 400

N.B. : Les indications en gras des coefficients de partage entre la résine TRU-Spec et la solution d'acide nitrique ont été déterminantes pour le développement de la purification du molybdène. En 1 N HCl, Fe et Mo peuvent être élués de la résine séparément car leurs coefficients de partage sont suffisamment différents.

Plusieurs calibrations des colonnes utilisant cette résine ont été menées et sont représentées sur la Figure III-14. Contrairement au molybdène, les éléments comme le fer, le zirconium, le ruthénium et le tungstène ont de faibles coefficients de partage avec la plupart des concentrations en acide nitrique et chlorhydrique. Nous avons donc choisi d'éluer ces éléments en premier en fixant le molybdène sur la résine avec des acides appropriés, puis de le désorber dans l'élution finale. Dans le Test a (Figure III-14a), 2 ml de résines ont été utilisées. Le chargement de la colonne se fait avec un volume de 1 ml d'HNO_3 7 N. L'élution du Ru et W n'est pas quantitatif, et le molybdène commence à se décrocher de la résine dès que l'élution par HNO_3 7 N (10 ml) débute. Le fer et zirconium sont élués par HCl 1 N (10 ml), mais une partie du fer est éluée dans la fraction de Mo (HNO_3 0,1 N 10 ml). Le même

Test a ensuite été reproduit pour un volume de colonne de 1 ml (Figure III-14b). Le volume de lavage par HNO_3 7 N a été réduit à 6 ml, mais une partie du Mo est toujours éluée trop tôt. Le volume d'HCl 1 N a été augmenté à 14 ml, afin de laver le Fe et Zr et de limiter la quantité de fer dans la fraction de molybdène, ce qui a été un succès. Dans le test suivant (Figure III-14c), la concentration de l'acide nitrique pour laver le Ru et le W a été augmentée à 8 N et celle en HCl a été augmentée à 1,5 N. Cependant, le fer n'est plus élué efficacement avec cette normalité d'HCl car il est élué en même temps que le molybdène. Le dernier test (Figure III-15) est celui qui permet d'éluer quantitativement le molybdène, avec une quantité faible de fer (sachant qu'il sera déjà en grande partie éliminé dans la première séparation sur la résine AG 1-X8). L'acide HNO_3 8 N (4 ml) a été choisi pour éluer principalement le Ru et W, l'HCl 1 N (6 ml) pour le Fe et Zr, et l'HNO_3 0,1 N (6 ml) pour éluer le Mo. Le rendement final en Mo a été mesuré à 78 %.

Au cours des différents tests lors de calibration de la résine TRU Spec, plusieurs pollutions ont été observées, notamment en Ru et W. Ces pollutions provenaient de la solution mère. Cependant, même avec ces concentrations plus élevées, l'augmentation de la concentration en HNO_3 de 7 à 8 N montre bien une augmentation du rendement de lavage du ruthénium.

Optimisation des lavages de la résine TRU-Spec

Le lavage en batch puis dans la colonne de la résine TRU Spec est réalisé avec les acides qui permettent d'éluer les différents éléments auxquels de l'HNO_3 3 N a été ajouté. Le lavage en batch est d'abord réalisé avec de l'HCl 0,2 N car il permet notamment d'éliminer davantage le calcium et le zinc. HNO_3 3 N est ensuite utilisé, suivi de HNO_3 0,1 N. HNO_3 8 N n'est pas utilisé en batch car sa densité est plus élevée que celle de la résine, provoquant une flottation de cette dernière. Le lavage de la résine dans la colonne suit un protocole similaire : 15 ml d'HCl 0,2 N, 10 ml d'HNO_3 0,1 N, 10 ml d'HNO_3 3 N et 10 ml d' HNO_3 8 N. Ce dernier acide permet également de conditionner la résine. L'ordre des acides et leurs volumes ont été optimisés pour laver les éléments majeurs et ceux d'intérêts, en limitant leur pollution par le blanc des acides. Finalement, les concentrations des éléments majeurs et traces dans la fraction de molybdène purifiée montrent des rapports $X/Mo < 10^{-2}$, et que leurs pollutions proviennent des acides d'élutions.

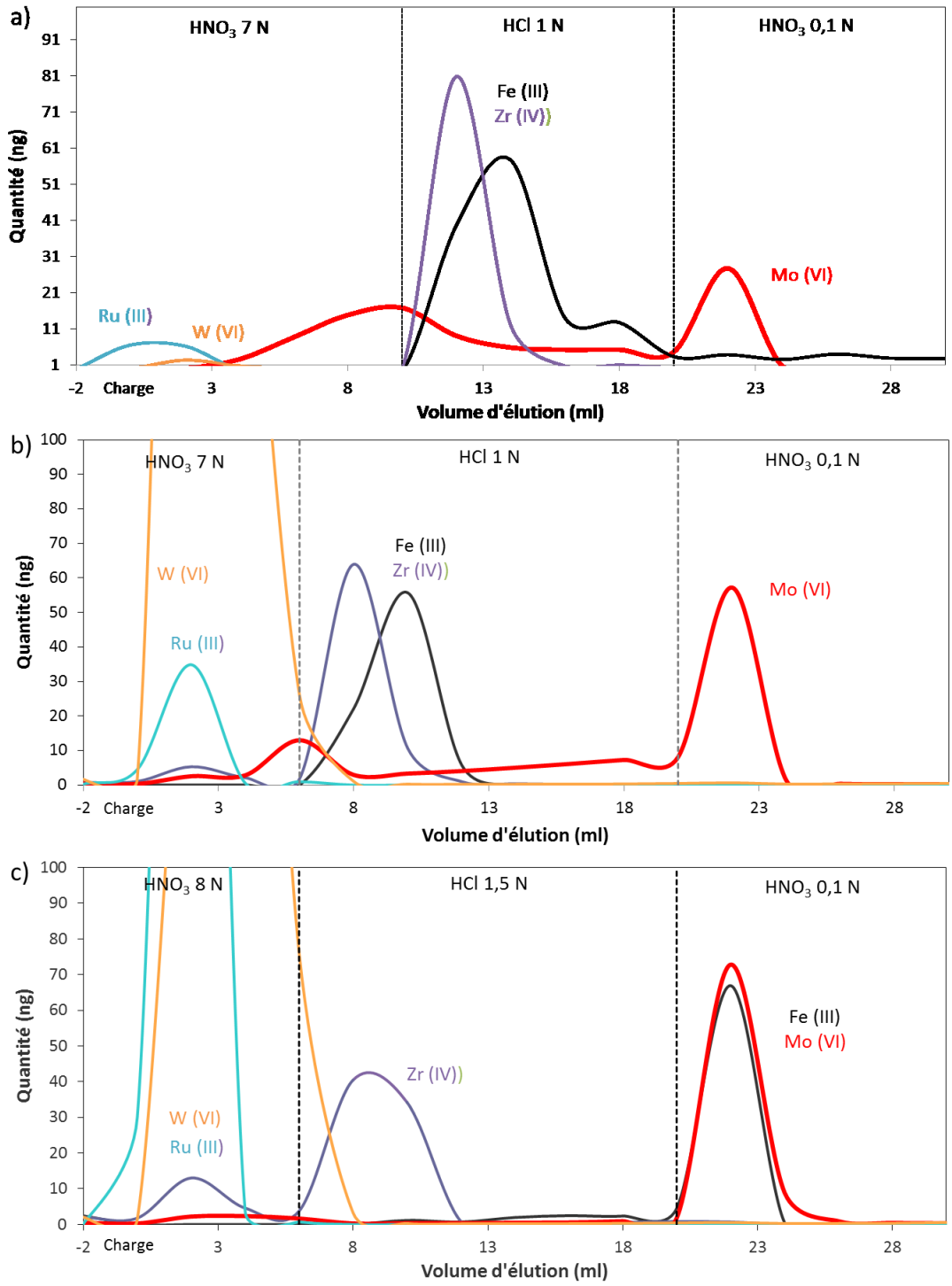

Figure III-14 : Tests de calibration de la purification du molybdène sur la résine Eichrom TRU Spec, 100-150 µm.

Un volume de résine de 2 ml a été testé pour le Test a, et 1 ml pour les Tests b et c (Figures III-9 a, b et c). La quantité initiale de chaque élément est de 100 ng (sauf en cas de pollution en W et Ru). Ces tests ont montré un lavage plus efficace du Ru et W en HNO_3 8 N, suivi du lavage du Fe et Zr en HCl 1 N, et l'élution du Mo en HNO_3 0,1 N, pour un volume de résine de 1 ml.

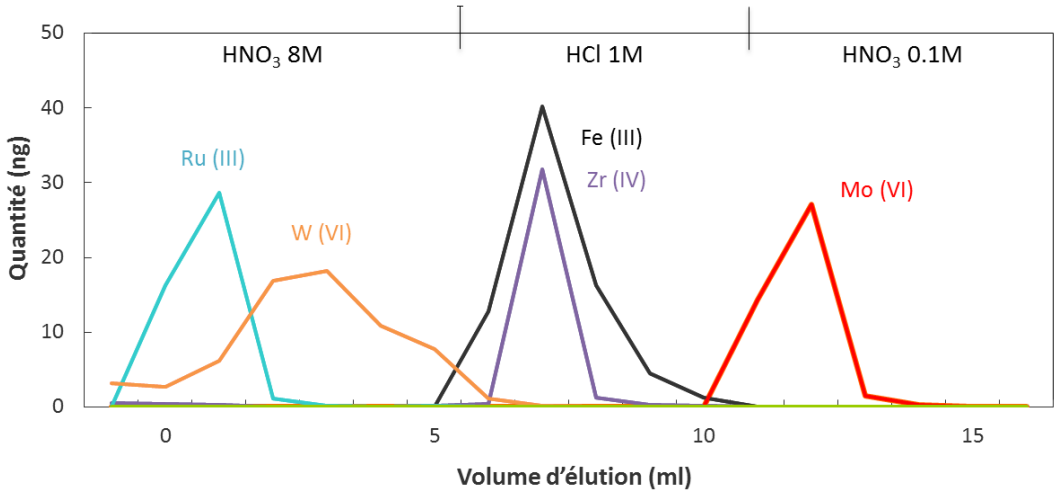

Figure III-15 : Protocole final de purification du Mo sur la résine Eichrom TRU Spec, 100-150 µm (1 ml).
Un lavage efficace du Ru, W, Fe et Zr est réalisé en HNO_3 8 N et HCl 1 N. Le Mo est élué en HNO_3 0,1 N, avec un rendement de 78 %.

2.2.4. Protocole final de purification du Mo

Le protocole développé dans les parties précédentes implique trois colonnes pour la séparation du Mo : deux séparations successives sur une colonne remplie de résine AG 1-X8, 100-200 mesh, puis une purification sur la résine TRU-Spec, 100-150 µm. Les résultats pour trois échantillons ayant des matrices différentes sont résumés dans le Tableau III-10. Les degrés de purification en Ru et Zr dans les solutions multi-élémentaires ont été considérablement améliorés par rapport au protocole initial (même avec une double purification). La quantité de Zr a été diminuée d'un facteur 10 et la quantité de Ru d'un facteur 1000. La quantité de fer est encore importante avec un rapport Fe/Mo entre 0,02 et 0,03. De plus, un rapport P/Mo de ~2 a été mesuré dans les fractions purifiées de molybdène. Ce phosphore provient vraisemblablement de la dégradation de la résine TRU Spec, qui est organophosphorée. Il est apparu nécessaire d'éliminer le phosphate de la solution purifiée, car il peut former des molécules ayant les mêmes masses que le molybdène, et ainsi faire dévier la valeur des rapports isotopiques du Mo (Tableau iii-5 et Annexe C).

Afin de réduire cette quantité de fer et de phosphore, l'ordre des colonnes a été modifié : la première colonne correspond au protocole complet sur la colonne AG 1-X8, suivi de la séparation du Mo sur la colonne TRU Spec. Enfin, les traces des éléments Fe et P sont éliminées par un protocole simplifié sur une deuxième colonne AG 1-X8 (Tableau III-11). Cet arrangement des colonnes permet de descendre la quantité de fer et de phosphore à un rapport Fe/Mo d'environ $4x10^{-3}$ à $5x10^{-5}$ et P/Mo de 0,1 à 0,2.

La baisse de rendement en Mo (64-82 %) dans ce protocole final est principalement due à une reprise difficile avec de l'HCl 1 N, après l'évaporation de la solution sortant de la résine TRU Spec : le phosphore et le molybdène précipite et se fixe aux parois du bécher. La meilleure solution pour limiter la perte de Mo est d'évaporer la solution jusqu'à la taille d'une goutte et de la reprendre deux fois en HCl 1N afin d'évaporer le reste d'acide nitrique et des traces d'HF. Le jour précédent la séparation sur la dernière colonne, on ajoute une goutte d'H_2O_2 à 30 % au millilitre d'HCl 1 N requis et on laisse le bécher toute la nuit à 140°C. Cela permet de dissoudre le précipité de Mo et P. La température élevée va permettre à l'eau oxygénée de se dissocier plus rapidement. L'absence de bulles dans l'échantillon suggère que l'H_2O_2 a complètement réagi. Le jour même, on laisse refroidir l'échantillon et on ajoute ensuite la quantité requise d'H_2O_2 (0,02 %). Cette quantité a été doublée par rapport au protocole initial, car elle permet une reprise plus rapide des échantillons sans affecter le coefficient de partage du Mo sur la résine.

Tableau III-10 : Degrés de purification de la fraction de Mo[*] pour des échantillons de natures variées (solutions multi-élémentaires, basalte, concentré minier d'uranium), pour le choix du protocole final.

Résines[**]	Fe/Mo	Zr/Mo	Mo unité	Ru/Mo	W/Mo	U/Mo
Protocole initial à ~ 1 µg et avec une double purification : Le-Boudec, 2013						
	$<1\times10^{-5}$	9×10^{-3}	0,96	0,35	-	2×10^{-4}
Solution multi elements à ~ 200 ng						
A + A + T	2×10^{-2}	8×10^{-4}	0,86	2×10^{-4}	6×10^{-3}	2×10^{-4}
A + T + A	5×10^{-5}	$<1\times10^{-2}$	0,64	$<6\times10^{-4}$	$<2\times10^{-3}$	9×10^{-5}
BHVO-2 basalt avec ~150 ng Mo						
A + A + T	3×10^{-2}	9×10^{-4}	0,79	$<6\times10^{-4}$	$<6\times10^{-3}$	1×10^{-4}
A + T + A	4×10^{-3}	$<2\times10^{-2}$	0 ,68	$<8\times10^{-4}$	$<2\times10^{-3}$	1×10^{-4}
Grenat – Concentré minier d'uranium avec ~200 ng						
A + A + T	2×10^{-2}	$<2\times10^{-3}$	0,83	$<6\times10^{-4}$	$<6\times10^{-3}$	$<3\times10^{-4}$
A + T + A	4×10^{-3}	$<1\times10^{-2}$	0,82	$<6\times10^{-4}$	$<1\times10^{-3}$	2×10^{-4}

[*]Ces fractions purifiées de Mo ont été mesurées sur l'ICP-MS Thermo Scientific Element 2, avec une déviation standard inférieure à 5 % (2 SD). Les valeurs précédées du sigle < correspondent à la limite de détection. [**] A : la résine anionique AG 1-X8. T : résine TRU Spec.

Tableau III-11 : Protocole de purification du Mo développé dans cette étude (Migeon et al., 2015).

Etapes	Acides	Volume (ml)
1. Résine anionique AG1-X8, 100-200 mesh, 2 ml		
Conditionnement	HCl 1N + H_2O_2 0,02%	8
Charge	HCl 1N + H_2O_2 0,02%	1
Elution de la matrice	HCl 0,6N + H_2O_2 0,02%	40
Elution des traces de Ru et Fe	HNO_3 0,05N + HF 0,03N	25
Elution des traces de Ru	HF 1N	25
Elution du W	HCl 6N + HF 1N	12
Elution du Mo	HNO_3 5N + HF 0,03N	14
2. Résine cationique TRU Spec, 100-150 µm, 1 ml		
Conditionnement	HNO_3 8M	5
Charge	HNO_3 8M	1
Elution du Ru et W	HNO_3 8M	4
Elution du Zr et Fe	HCl 1M	6
Elution du Mo	HNO_3 0,1M	5
3. Résine anionique AG1-X8, 100-200 mesh, 2 ml		
Conditionnement	HCl 1N + H_2O_2 0,02%	8
Charge	HCl 1N + H_2O_2 0,02%	1
Elution du P	HCl 0.6N + H_2O_2 0,02%	40
Elution du Mo	HNO_3 5N + HF 0,03N	14

3. Analyses élémentaires et isotopiques par spectrométrie de masse

Les compositions élémentaires et les rapports isotopiques du Mo des échantillons ont été mesurés en utilisant deux spectromètres de masse à source de plasma inductif (ICP-MS) et un spectromètre de masse à source de plasma inductif et multi-collection (MC-ICP-MS). Ces instruments permettent de mesurer avec justesse et précision les concentrations des différents éléments chimiques en limitant la formation d'ions polyatomiques ayant parfois la même masse que les éléments que l'on veut analyser. Ces ions peuvent être produits par combinaison des éléments de la matrice formant l'échantillon, ainsi qu'avec l'argon, l'azote, l'eau et l'acide nitrique qui sont introduits dans le plasma (Tableau III-5 et Annexe C). Les analyses isotopiques requièrent davantage de précision que les analyses de concentrations élémentaires et nécessitent une séparation chimique poussée de l'élément d'intérêt des autres éléments de la matrice de l'échantillon.

3.1. Analyses multi-élémentaires

Dans cette étude, les concentrations en éléments majeurs et traces ont été analysées sur deux ICP-MS : un Agilent 7500 CX, et un Thermo Scientific Element 2 (Figure III-16). Ces appareils sont complémentaires. L'Agilent 7500 CX a été utilisé principalement pour mesurer les concentrations des éléments d'intérêts dans des échantillons non purifiés. L'Element 2 permet des mesures avec de plus faibles concentrations (< 5 ng/ml). Il a été principalement utilisé pour mesurer le degré de purification du Mo. Il permet une meilleure mesure du fer ainsi que d'autres éléments majeurs comme le sodium et le potassium en moyenne et haute résolution.

Les échantillons, en solution HNO_3 0,5 N, sont introduits dans l'appareil via un système d'auto-échantillonnage jusqu'au nébuliseur, où ils sont transformés en aérosol humide dans la chambre de nébulisation puis transportés par un flux d'argon jusqu'à la torche à plasma. Cette torche à plasma est composée de trois anneaux de quartz transparent, autour desquels se trouve une spire de cuivre, couplée à un champ de radiofréquence (environ 2000 watts). L'argon, soumis à une augmentation importante de température s'ionise. Les électrons sont arrachés des couches externes des atomes, et le gaz se transforme en plasma, dont la température est comprise entre 5000 et 10000 K. Les atomes de l'échantillon sont alors ionisés par collisions successives avec les électrons arrachés au gaz. Les ions sont ensuite extraits du plasma jusqu'à une série de deux cônes, et l'espace séparant les deux cônes est mis sous vide. Le premier est le cône d'échantillonnage, avec un orifice de 1 mm de diamètre par lequel passe environ 10 % des ions. Au sein du faisceau d'ions, les ions les plus lourds sont au centre et les plus légers sont dispersés radialement à l'extérieur. La chute de pression et de température, provoqué par l'expansion du gaz dans le vide, augmente la perte des ions légers, qui s'éloignent de l'axe du faisceau. Les ions les plus lourds passent alors préférentiellement par le second cône dont l'orifice a un diamètre de 0,6 mm. A cette étape, environ 99 % de l'échantillon a été perdu.

La technologie des ICP-MS Agilent 7500 CX et Element 2 diffère à partir de cette étape. L'ICP-MS Agilent 7500 CX est conçu de façon à ce qu'à la sortie des cônes, les ions soient focalisés dans un système d'octopole comprenant aussi une cellule de collision : un gaz d'hélium (ou H_2) est injecté dans cette cellule afin de casser par collision les molécules polyatomiques résiduelles, et ainsi éviter les interférences spectrales. Les ions sont ensuite séparés selon leur rapport masse/charge dans un système de quadripôle à haute fréquence. Selon la masse à analyser, un couple de potentiel (un alternatif et un continu) est appliqué, et les ions dont le rapport masse/charge n'est pas celui qui est choisi sont éjectés. Un système de collection appelé SEM (Secondary Electron Multiplier) permet ensuite la détection des ions. Le nombre d'ions compté par le collecteur est ensuite recalculé en terme de tension (volt). On utilise une série de solutions standards de concentrations connues pour établir des courbes de calibration permettant de calculer la concentration de l'élément à partie des tensions mesurées. La gamme de calibration utilisée pour nos mesures a

généralement été comprise entre 0 et 100 ng/ml, avec une erreur standard inférieure à 5 % (2 SD), et une limite de détection inférieure à 100 pg/ml.

Afin d'analyser les éléments à plus faible concentrations ainsi que davantage d'éléments majeurs, nous avons également utilisé l'ICP-MS Thermo Scientific Element 2, dont la limite de détection est inférieure à 10 pg/ml, voire 1 pg/ml pour les éléments traces et 500 pg/ml pour les éléments majeurs (dans cette étude), ce qui correspond à une amélioration d'un facteur 10 à 100 par rapport à l'Agilent 7500 CX. A la sortie des deux cônes, les ions sont focalisés et accélérés par le potentiel généré par la lentille d'extraction. Le faisceau passe ensuite par un système de double focalisation : ceci signifie que la focalisation se fait par un système couplant un analyseur magnétique avec un secteur électrostatique et que ce système permet une focalisation en direction ainsi qu'une focalisation en énergie. La focalisation en énergie permet de collecter au même point focal des ions ayant une certaine dispersion en énergie, ce qui est le cas dans une source à plasma. La concentration des éléments est analysée en basse, moyenne ou haute résolution afin d'éliminer les ions polyatomiques. La résolution est ajustée en fonction de l'ouverture de la fente source située après que le faisceau d'ions ait été focalisé en sortie de la source plasma. La sensibilité diminue d'un facteur 10 avec l'augmentation de chaque incrément de résolution. Cet appareil peut également être utilisé pour des analyses isotopiques. Chaque isotope est alors analysé l'un après l'autre avec le SEM en changeant le champ dans le secteur magnétique. La gamme de calibration est préparée entre 0 et 5 ng/ml, et l'erreur standard associée aux mesures est inférieure à 5 % (2 SD).



Figure III-16 : Instrumentation pour les analyses multi-élémentaires : Agilent 7500 CX (gauche) et Thermo Scientific Element 2 (droite), à l'ENS de Lyon.

3.2. Analyses isotopiques du molybdène au spectromètre de masse à multicollection

Les analyses isotopiques du molybdène ont été réalisées avec un ICP-MS à multi-collection : le Neptune Plus, commercialisé par la société Thermo Scientific (Figure III-17). Le système de multi-collection est équipé de plusieurs collecteurs (cages de Faraday ou SEM) et permet l'analyse simultanée de plusieurs isotopes. La géométrie du spectromètre de masse est proche de celui de l'ICP-MS Element 2, mais le secteur électrostatique est placé avant le secteur magnétique.

Les échantillons, en solution HNO_3 0,05 N sont introduits dans l'appareil via un système d'auto-échantillonnage jusqu'au système de nébulisation et de désolvatation (Cetac Aridus II) avec une aspiration d'environ 150 µl/mn. Cette technologie de désolvatation permet d'augmenter la sensibilité des mesures d'un facteur 10, en diminuant la formation d'oxydes et d'hydrures. La chambre de nébulisation est chauffée à 160 °C afin de vaporiser l'échantillon et la membrane de désolvatation est chauffée à 110 °C afin d'éliminer le solvant (HNO_3 0,05 N). Le Neptune Plus est également équipé d'une interface JET, permettant une meilleure performance de pompage associée à une nouvelle géométrie des cônes et une augmentation de la sensibilité d'un facteur 10 à 20. Ces cônes, bien qu'ils améliorent la sensibilité, génèrent également plus d'ions polyatomiques. Les ions sont ensuite focalisés et accélérés par le système de transfert optique composé de lentilles puis focalisés en énergie dans le secteur électrostatique (la focalisation en énergie se fait en couplant le secteur magnétique avec le secteur électrostatique). Le secteur magnétique sépare ensuite les ions selon leur masses respectives, et les focalisent dans un plan focal suivant la masse des ions analysés jusqu'aux systèmes de détection. Selon l'élément à analyser, et le taux de formation des ions polyatomiques, les analyses peuvent être réalisées à différentes résolutions en ajustant l'ouverture de la fente source. Le système de détection est composé de neuf cages de Faraday et un SEM, permettant de d'analyser simultanément au maximum 9 isotopes.

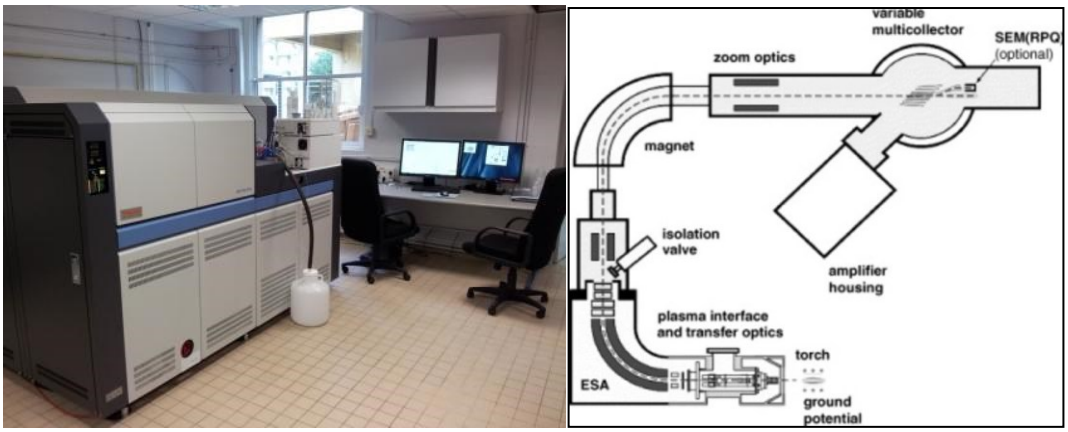

Figure III-17 : Thermo Scientific Neptune Plus MC-ICP-MS.

3.2.1. Configuration de l'instrument

Les analyses isotopiques du molybdène sont réalisées en mode basse résolution (<400), en raison des faibles interférences liées à la présence des gaz (argon et azote) et du haut degré de purification de la séparation chimique. Les modes de moyennes et hautes résolutions ne permettraient pas de séparer les éléments isobares, et nécessiteraient une quantité de molybdène plus élevée par analyse en raison de la baisse de la sensibilité. Cela impliquerait une quantité plus importante de matériaux uranifères pour l'analyse. Les réglages commencent par l'optimisation de la focalisation des isotopes sur les cages de Faraday. Les cages de Faraday sont positionnées de façon à mesurer les sept isotopes stables du Mo, ainsi qu'un isotope pour chacun des deux éléments isobares : ^{91}Zr et ^{99}Ru, en vue de corrections d'interférences isobares (Tableau III-12 et section 4 de ce chapitre).

Tableau III-12 : Configuration des cages de Faraday sur le Neptune Plus pour l'analyse isotopique du molybdène, avec les abondances de Mo, Zr et Ru.

Configuration des cages									
Cage	**L4**	**L3**	**L2**	**L1**	**C**	**H1**	**H2**	**H3**	**H4**
Masse	91	92	94	95	96	97	98	99	100
Abondances (%)									
Molybdène		14,84	9,25	15,92	16,68	9,55	24,13		9,63
Zirconium	11,22	17,15	17,38		2,80				
Ruthénium							1,88	12,70	12,60

La position de la torche, des lentilles et les flux des gaz sont optimisés avant chaque session d'analyses afin d'obtenir un bon compromis entre la stabilité et l'intensité du signal. Cependant, il est apparu nécessaire de vérifier l'intensité des isotopes du Mo dans la solution de lavage en HNO_3 0,05 N car certains isotopes sont affectés par des interférences produites par la combinaison des atomes présents dans le plasma. Les flux d'argon et d'azote doivent être ajustés de façon à ce que le signal de l'échantillon soit stable (environ

1675 V/ppm). Le niveau d'interférence dans les masses du molybdène de la solution de lavage doit être inférieur à 10 mV. Dans cette solution de lavage, chaque isotope doit avoir des abondances normales. Si la masse 98 avec une abondance de 24,13 % a une valeur de 0,004 V, alors l'isotope 95 (15,92 %) devra avoir une valeur autour de 0,0026 V. La masse 94 est la seule qu'il est impossible de régler avec une abondance normale, en raison de la plus forte formation de molécules ($^{40}Ar_2{}^{14}N$) (Figure III-18). En assurant de telles conditions, les solutions standards (standard primaire NIST-SRM-3134 et standard secondaire du laboratoire Mo Alpha Aeasar) donnent des rapports isotopiques indiquant un fractionnement dépendant de la masse sur toutes les masses, excepté la masse 94. Ceci implique que les interférences isobares mesurées dans la solution de lavage soient soustraites de façon efficace des rapports isotopiques mesurés dans les échantillons. Les principaux paramètres instrumentaux pour le flux des gaz sont donnés dans le Tableau III-13. La focalisation des faisceaux d'ions de chaque isotope dans les cages de Faraday est visualisée selon la forme et l'alignement des pics symétriques, avec un centrage sur la masse 96 (Figure III-14). Si la forme du pic n'est pas optimisée, les résultats sont systématiquement erronés. La forme du pic est optimisée avec les outils de focalisation et de dispersion dans la partie « zoom optics » du logiciel qui pilote l'instrument, ainsi que par l'agencement des lentilles dans la partie « sources lenses » du logiciel. La précision de l'alignement des pics est optimisée en réglant le « dispersion quad », et la coïncidence du faisceau d'ions avec l'entrée du collecteur est optimisée avec le « focus quad ». Les valeurs sont indiquées dans le Tableau III-13.

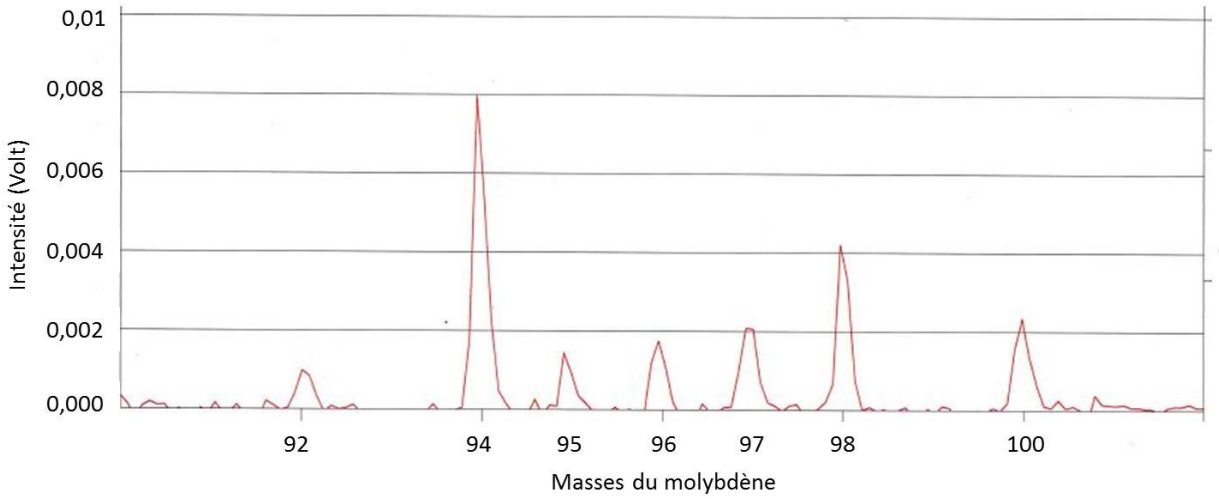

Figure III-18 : Niveau des interférences sur les masses du Mo dans la solution de lavage HNO3 0,05, après optimisation du signal.

L'échelle des intensités est en V sur les cages de Faraday équipées de résistance de 10^{11} Ω. Tous les isotopes ont des abondances relatives normales, sauf sur la masse 94, pour laquelle l'interférence Ar_2N est la plus grande.

Tableau III-13 : Réglages des flux d'argon et d'azote sur un Neptune Plus MC-ICP-MS pour les mesures des rapports isotopiques du Mo.

Nébuliseur (l/min)	~ 0,15
Aridus II	
Sweep gas flow (l/mn)	~ 10
Nitrogen gas flow (l/mn)	3 à 4
Neptune Plus	
Cool gas (l/min)	15
Auxiliary gas (l/min)	0,6 à 1,0
Sample gas (l/min)	0,7 à 1,3
Focus Quad (V)	3 à 8
Dispersion Quad (V)	-0,3 à -0,8

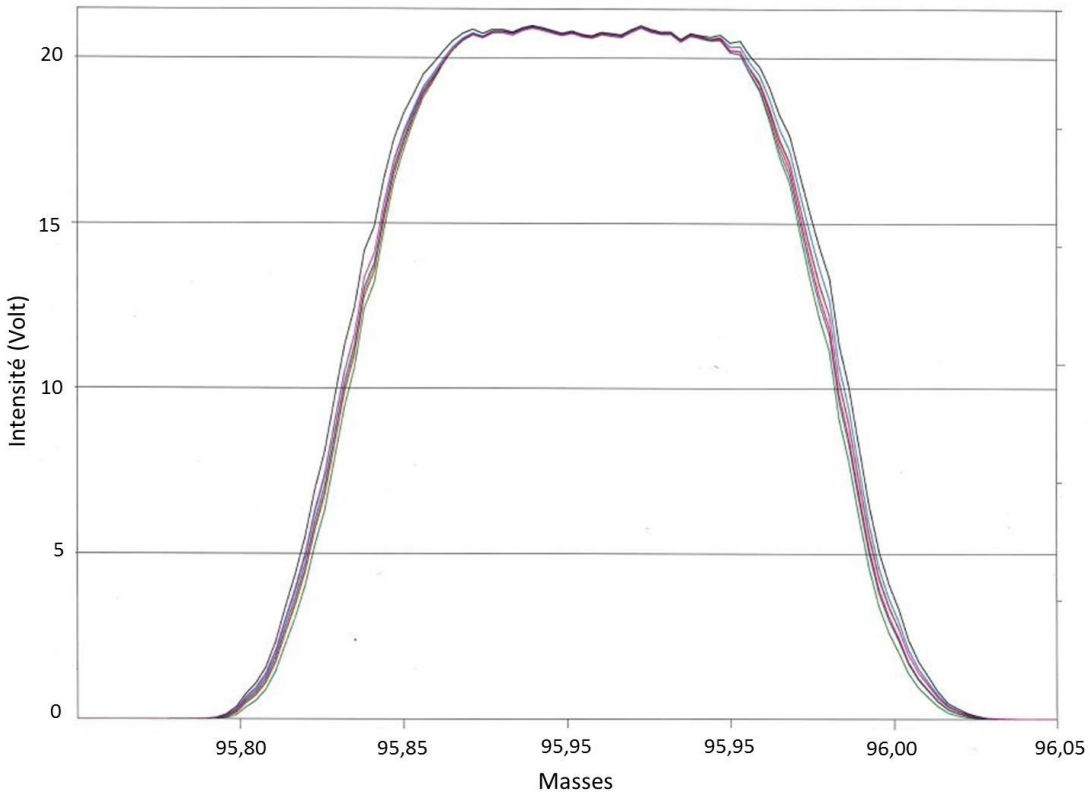

Figure III-19 : Visualisation de la focalisation des faisceaux d'ions sur chaque cage de Faraday.

L'alignement des signaux et la forme « carré » du pic sont indicateurs d'une bonne optimisation du signal. Chaque masse est mesurée sur une cage de Faraday différente et les signaux sont représentés par rapport à la cage centrale (masse 96).

3.2.2. Mise au point des conditions d'analyses

La concentration en molybdène requise pour chaque analyse isotopique a été testée au cours d'une même session de mesure. La Figure III-20 montre les résultats du rapport $^{97}Mo/^{95}Mo$ en fonction du rapport $^{98}Mo/^{95}Mo$ pour une alternance de deux solutions standards de Mo à différentes concentrations (10, 30 et 50 ng/ml). La solution standard primaire de Mo est le NIST-SRM-3134 et le standard secondaire est une solution Alpha Aesar. Théoriquement, les rapports isotopiques $^{97}Mo/^{95}Mo$ en fonction du rapport $^{98}Mo/^{95}Mo$ doivent s'aligner sur une droite de pente 1,5, correspondant au rapport des différences de masse de chaque rapport isotopique (3 pour le rapport $^{98}Mo/^{95}Mo$, et 2 pour le rapport $^{97}Mo/^{95}Mo$). Pour les concentrations de 10, 30 et 50 ng/ml, les pentes ont une valeur de 1,67 ± 0,46 ; 1,65 ± 0,36 et 1,51 ± 0,05 (Figure III-20). Chaque mesure dure environ 10 mn et requiert environ 1,5 ml de solution. Dans le but de faire plusieurs analyses pour un même échantillon et de limiter la quantité d'échantillon (d'uranium) à manipuler, la concentration de 30 ng/ml de Mo a été choisie. Ceci correspond à environ 200 ng de Mo purifié par échantillon pour 4 analyses. Le signal est d'environ 8 volts pour l'isotope 96, dont l'abondance est 15,92 %, ce qui implique une sensibilité autour de 1675 V/ppm. En fonction des conditions de réglages, de signal, etc., la sensibilité peut varier entre 1200 et 2000 V/ppm.

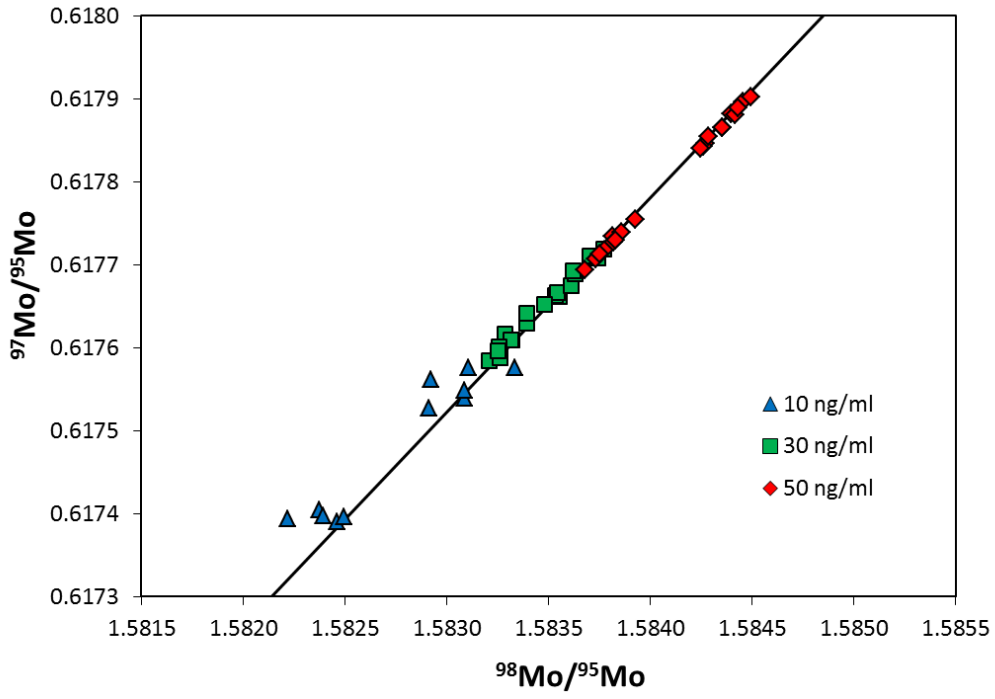

Figure III-20 : Analyses isotopiques de solutions standards de molybdène (NIST-SRM-3134 et 'Mo' Alpha Aesar) à 10, 30 et 50 ng/ml.
Chaque solution a une isotopie différente, ce qui explique la formation de deux groupes de points pour chaque test. La concentration choisie pour les analyses est de 30 ng/ml. La pente de la droite est de 1,5.

Les effets de matrice ont été testés afin d'affiner le degré de purification de la solution de molybdène analysée pour les éléments suivants : Fe, Ca, Mg, Zn, Cr, Ti, Ni, Co, Cu (Figure III-21). La solution standard de Mo utilisée est la solution Alpha Aesar. Chaque élément est testé individuellement, avec une concentration identique à celle du molybdène. On observe deux types d'effets : des fractionnements en masse (décalage constant des rapports isotopiques normalisés par la différence de masse) et des interférences isobares (décalage ponctuel d'un rapport isotopique indépendamment des autres). Chaque isotope est affecté par un effet de matrice, qui décale la valeur du rapport isotopique (en ‰). Cu, Co, Zn et Mg montrent un fractionnement positif constant par unité de masse atomique. Si leur concentration dans l'échantillon est réduite à un rapport X/Mo < 10^{-2}, le fractionnement induit peut être considéré comme négligeable (Figure III-22). Les éléments tels que Fe, Ni, Cr et P montrent des décalages entre -0,79 et 0,82 ‰ pour certains isotopes alors que d'autres sont peu affectés. Il est donc nécessaire d'éliminer au maximum ces éléments de manière à obtenir des rapports X/Mo < 10^{-3} (Figure III-22). La purification des éléments isobares, Zr et Ru, doit être améliorée au moins encore d'un facteur 10, avec des rapports X/Mo < 10^{-4} (Figure III-22). Par exemple, l'influence de la même concentration en Zr et Mo induit une déviation du δ^{96}Mo de 160 ± 0,2 ‰ (2 SD), mais seulement de 0,1 ± 0,02 ‰ (2 SD), sur les masses 97, 98 et 100. Si le facteur de purification de 10^{-4} n'est pas atteint, une correction peut être effectuée.

Après la purification du molybdène à partir d'échantillons de roches granitiques ou bien de concentrés miniers d'uranium, la plupart des éléments chimiques ont un facteur de séparation X/Mo < 10^{-3}. L'uranium présent jusqu'à une teneur de 88 % dans les minéraux d'uranium est séparé en aboutissant à un rapport U/Mo < 10^{-4}. Les données isotopiques ont également montré des rapports Zr/Mo <10^{-4} et Ru/Mo <10^{-6}. Les performances de la séparation chimique sont ainsi suffisantes pour limiter les interférences isobares et les effets de matrices sur le MC-ICP-MS Neptune Plus.

Après la mesure des rapports isotopiques du Mo, les données sont corrigées des interférences isobares (si nécessaire), et des fractionnements induits par la purification du Mo ainsi que des fractionnements instrumentaux (addition d'un double-spike $^{97\text{-}100}$Mo). Ces points seront développés dans la section suivante.

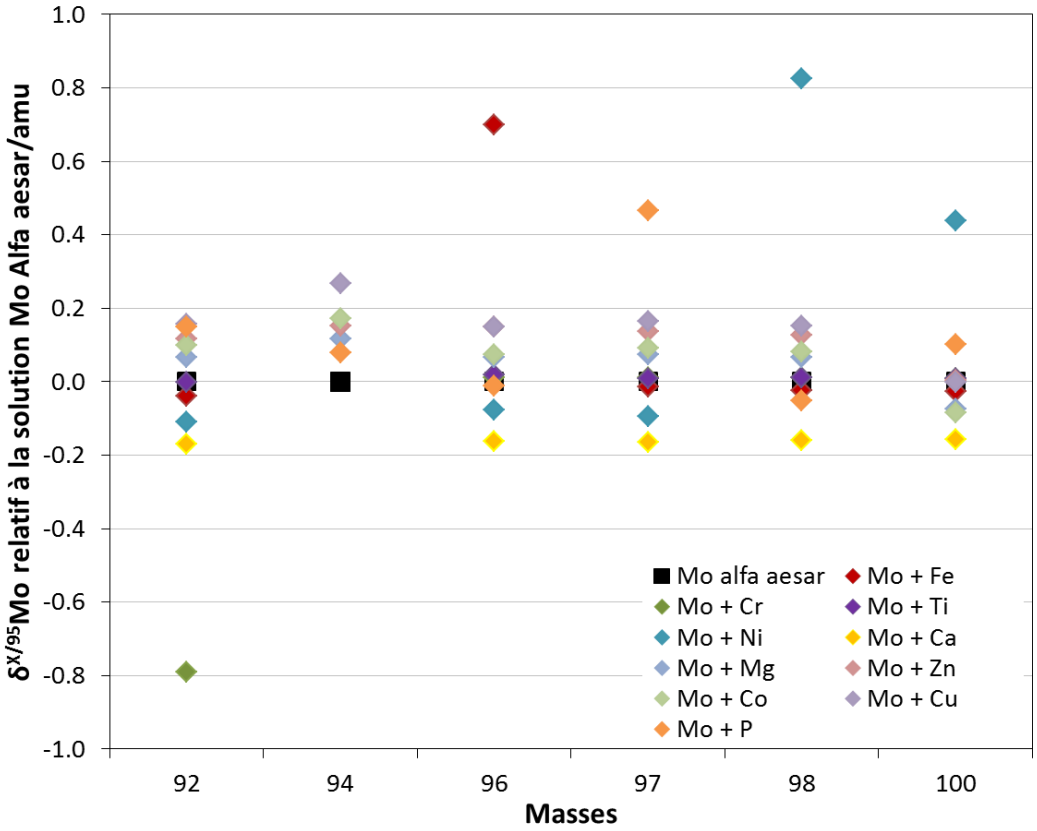

Figure III-21 : Variations des rapports $\delta^{X/95}$Mo, où x est la masse isotopique en abscisse, en fonction de certains éléments interférents.

La quantité de chaque élément (couleur) est la même que celle de molybdène (30 ng/ml). Certains éléments comme Fe, Cr, P et Ni induisent une déviation forte de la composition isotopique pour certains isotopes. L'élimination de ces éléments doit être davantage poussée.

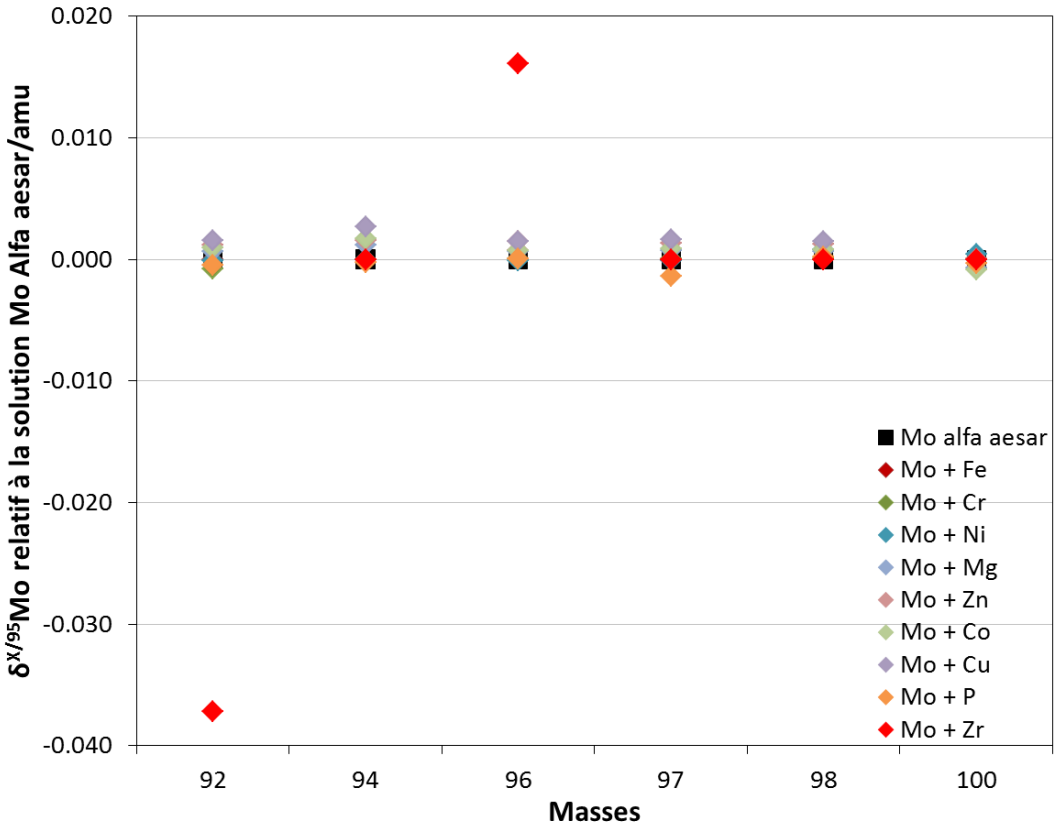

Figure III-22 : Variations des rapports $\delta^{X/95}$Mo, où x est la masse isotopique en abscisse, en fonction de certains éléments interférents.

La quantité de molybdène est de 30 ng/ml. Pour les éléments Mg, Zn, Cu et Co, le rapport X/Mo est de 10^{-2}. Les éléments Fe, Ni, Cr et P ont un rapport X/Mo de 10^{-3}, et le rapport Zr/Mo est de 10^{-4}. Ces degrés de purification induisent une déviation inférieure à 0,003 ‰ par rapport à la solution standard Mo Alfa Aesar.

4. Enhanced method for molybdenum separation and isotopic determination in uranium-rich materials and geological samples

Valérie Migeon[1,2], Bernard Bourdon[1], Eric Pili[2] and Caroline Fitoussi[1]

[1]Laboratoire de Géologie de Lyon (LGL-TPE), ENS Lyon, CNRS and Université Claude Bernard de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 7, France.

[2]CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France.

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30, 1988-1996.

Abstract

The precise and accurate determination of Mo isotope ratios in geological and U-rich samples requires a thorough separation of Mo from elements that could cause matrix effects and isobaric interferences. These interferences can be attributed to the presence of residual Fe, Ru, Zr and W naturally present in the samples as well as PO_4 contributed by the resin used during chemical separation. Using a three-stage ion-exchange chromatography, we have obtained a high degree of purification with Mo yields ranging between 42 and 80 %. Mo isotopic compositions were measured at a concentration of 30 ng/ml using a Neptune Plus MC-ICP-MS equipped with Jet cones. The sensitivity is ~1200-1600 V/ppm Mo with an aspiration rate of approximately 150 μl per minute. Chemical and instrumental mass dependent fractionations were both corrected using the double-spike method. The total amount of Mo necessary for a single analysis is approximately 45 ng and the typical precision for terrestrial samples is 0.02 ‰ (2 SE, n = 8). This precise and accurate determination of Mo isotope ratios in U-rich samples has the potential for tracing the origin of uranium ores. Another application could be in nuclear forensics, for identifying the separation processes in the nuclear fuel cycle or the provenance of nuclear materials.

4.1. Introduction

Molybdenum has seven isotopes of masses 92, 94, 95, 96, 97, 98 and 100, with natural abundances ranging from 9.2 to 24.13 %[1]. The isotope composition of Mo can now accurately measured in waters and geological samples, by Multi Collector - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (MC-ICP-MS), with a precision of ~0.1 ‰ (2 SD) using standard bracketing[2], element spiking[3, 4] or double-spike methods[5]. These methods have been used to determine the Mo isotopic compositions in terrestrial samples as well as Mo nucleosynthetic anomalies in meteorites[2, 3, 6-11].

Nuclear forensics was developed for the characterization of nuclear materials in term of chemical or isotope compositions and physical condition interpreted in terms of age, provenance and industrial history. Uranium and molybdenum share a number of common geochemical properties. Under oxidizing conditions, molybdenum and uranium both exist as soluble U(VI) and Mo(VI) species in aqueous solutions while they form insoluble U(IV) and Mo(IV) minerals under reducing conditions. This is also witnessed by their enrichment in anoxic sediments[12-17]. Although Mo is often enriched in uranium ores, the main minerals hosting these two metals (i.e Mo is in molybdenite or pyrite while U is in uraninite) form under slightly different conditions[18]. In uranium ore samples, uranium and molybdenum concentrations vary from a few hundred µg/g to 20 % wt%[19] and a few ng/g to more than 0.5 wt%[20-22] respectively, with U/Mo ratios ranging between 0.1 and 1100[23, 24]. In the nuclear fuel cycle, molybdenum is an impurity that is difficult to separate during uranium enrichment and purification processes[25]. In uranium ore concentrates, uranium grade ranges between 65 and 85 wt% and Mo concentrations must be less than 3 mg/gU[25], leading to U/Mo ratio greater than 280. Uranium purification processes are expected to fractionate Mo isotopes, suggesting that Mo isotopes could be used as a fingerprint in the field of nuclear forensics.

Over the past two decades, a variety of protocols have been developed to separate Mo, principally by ion-exchange chromatography, from interfering elements (i.e. Zr and Ru) and from other matrix elements[5-7, 9, 26]. Malinovsky et al.[4] argued that the Fe/Mo has to be less than 1 to avoid isobaric interferences and that the Si/Mo ratio has to be less than 5 to avoid matrix effects on a Neptune MC-ICP-MS. In this study, we used an enhanced Neptune Plus MC-ICP-MS equipped with Jet cones (sampler Jet cone and X skimmer cone), that improves the sensitivity by a factor of 60, relative to the study of Malinovsky et al.[4]. This higher sensitivity is accompanied with a greater production of isobaric interferences by molecular ions (e.g. $^{56}Fe^{40}Ar^{+}$, $^{55}Mn^{40}Ar^{+}$, $^{64}Zn^{14}N^{16}O^{+}$, $^{58}Ni^{40}Ar^{+}$, $^{40}Ca^{40}Ar^{16}O^{+}$, $^{46}Ti^{40}Ar^{14}N^{+}$) while the matrix effects (U, Si, P, etc.) have to be monitored carefully. Based on existing literature, a target of this study was to develop a Mo separation method such that all majors and interfering elements (X) should have X/Mo<1. This required modifying existing protocols since U-rich matrices have a very different bulk composition compared with silicate rocks or sediments. Some existing protocols are likely to fail for uranium ore concentrates with much

higher U/Mo ratios than other samples. Anbar et al.[3], Barling et al.[7] and Pietruszka et al.[2] used anion and cation exchange resins in HCl media. In these protocols, samples are loaded and rinsed in anion exchange resin in 6M HCl and Mo is eluted with 1M HCl. In 6M HCl media, uranium has a distribution coefficient greater than 10^2 and hence, with our U rich samples, the capacity of this resin would be exceeded. Siebert et al.[5] used an anion-exchange resin with a 2M H_2SO_4 – 0.1% H_2O_2 mixture and 2 M HNO_3 for eluting Mo. According to Strelow and Bothma[27], uranium is probably retained on a resin in this H_2SO_4-H_2O_2 media and may be eluted together with Mo in HNO_3 media. Pearce et al.[9] developed a single-stage separation method on an anion exchange resin. Matrix elements were rinsed with a 1 M HF - 0.5 M HCl mixture (elution of U, Fe, Mn, Ni) and 4 M HCl (elution of Zr and Pb) before the elution of Mo in 3 M HNO_3. Separation of Mo has also been studied with chelating resin[4] and using solvent extraction[28, 29]. In contrast, Burkhardt et al.[6] used five columns to obtain a high degree of Mo purification. First, a cation exchange resin allowed the separation of Mo (along with Ti, W, HFSE and Ru) from major elements in 1 M HCl- 0.1 M HF. Second, an anion resin was used to elute Fe, Ni and Ru with 1 M HF, then Ti, Zr, Hf and W with a mixture of HCl-HF while Mo was collected with 3 M HNO_3. Finally, the specific cationic TRU-Spec resin was used three times to isolate Mo from Ru traces. More recently, Le Boudec et al.[26] developed an anion exchange procedure allowing the separation of Mo from major elements including U, with a mixture of 0.6 M HCl and 0.01 % H_2O_2, Ruthenium and traces of Fe were then eluted with 0.05 M HNO_3- 0.03 M HF, while Mo was eluted using 4 M HNO_3-0.03 M HF. It has been shown that ion-exchange chromatography could induce mass dependent fractionation of Mo isotopes due to a loss of Mo during chemical separation[3, 5]. Thus, mass dependent fractionation induced by chemical separation must be corrected with the addition of a double spike (see section below).

In this study, we have developed a new ion-exchange procedure to separate molybdenum from its interfering elements in a uranium-rich matrix. We used geological and uranium ore concentrate standard materials to test and improve the robustness of our method for various types of matrices. A combination of two anion and one cation exchange resins were used to reduce the U/Mo ratio to $<2x10^{-4}$, as well as Zr/Mo$<5x10^{-3}$, Ru/Mo$<6x10^{-4}$ for all samples, with yields ranging from 42 to 80 %. The double-spike technique, using a ^{97}Mo-^{100}Mo mixture was used to correct for chemical and instrumental mass-dependent isotope fractionation. This mass spectrometric analysis yielded a precision of 0.05 to 0.12 ‰ (2 SD), for Mo standard solutions and samples, which is similar to recently published methods.

4.2. Experimental methods

4.2.1. Materials, reagents and sample digestion

All reagents were distilled, once for HNO_3 and HCl, twice for HF, with Savillex® PFA stills. Ultrapure water was produced with a Millipore Integral 10 deionization system. Samples and synthetic solutions were prepared in PFA Savillex® beakers. They were cleaned by refluxing at ~130°C with 50 % HNO_3, 50 % HCl and mixtures of concentrated HNO_3-HF and HCl-HF. They were finally rinsed with ultrapure water.

First, the purification protocol of molybdenum was developed with synthetic solutions. These solutions were prepared by mixing and diluting plasma standard solutions of Mo, Zr, Ru, W, Fe and U from the Johnson Matthey Company (Alpha Aesar Specpure®). Three types of solid samples were used to test and improve the purification (Table III-14). Geological standards include magmatic rocks (three basalts: BHVO-2, BE-N and BR, one andesite: AGV-1) and a sedimentary rock (a bauxite: BX-N). The latter sample was chosen because of its distinct Al-rich matrix with iron-oxides and a high Mo content. Uranium reference materials are uranium ore concentrates distributed by CETAMA [24] (France): Bolet and Chanterelle are U_3O_8, produced by calcination of ammonium diuranate and doped with unknown multi-element solutions, including Mo. Grenat and Calcedoine are a sodium diuranate ($Na_2U_2O_7.6H_2O$) and a magnesium diuranate ($MgU_2O_7.6H_20$), respectively. Their compositional variations are due to different methods of uranium precipitation.

Before ion-exchange chromatography, the solid samples were ground and then digested in acid mixtures. Between 100 and 400 mg of geological standard were dissolved using 6 ml of concentrated HNO_3-HF 1:1 mixture at 120 °C in Savillex® beakers over at least 48 hours. Perchloric acid was added to this mixture before evaporation (one drop per ml of HF). Samples were then evaporated to dryness at 160 °C. Deionized water was added several times and the solution was dried to eliminate traces of perchloric acid. Then, the samples were redissolved several times with ~ 5 ml of hot concentrated HCl to remove remaining fluoride traces. Uranium reference material powders were digested with a mixture of 8 M HNO_3 and 0.1 M HF at 100 °C in Savillex® beakers over 48 h.

Mo purification was done using two anion exchange resins AG1-X8, 100-200 mesh in Cl-form (Biorad, analytical grade) and an actinide specific TRU Spec resin, 100-150 µm (Eichrom). Two Mo standard solutions were used to test the chemical separation. The NIST-SRM 3134 solution was chosen as the Mo reference standard for isotopic measurements, following Wen et al.[30], Greber et al.[31] and Goldberg et al.[32]. The secondary standard (hereafter ENS-Lyon Mo) was an Alfa Aesar plasma standard solution.

Table III-14: Mo data for samples and standards.

Sample	Material[1]	U/Mo $_{initial}$[1]	U/Mo $_{final}$	Digestions[2]	Mo (µg/g)[3] ± 2 SD	Mo (µg/g)[4] ± 2 SD	δ^{98}Mo (‰) ± 2 SE	Analyses
Uranium ore concentrates								
Bolet	U_3O_8	2.05×10^{5}	1.97×10^{-5}	2	4.18 *± 0.01*	*4.14 ± 0.42*	-0.33 ± 0.02	8
Chanterelle	U_3O_8	1.85×10^{4}	1.79×10^{-5}	2	44.8 ± 3.0	*45.8 ± 3.4*	0.05 ± 0.02	9
Grenat	$Na_2U_2O_7.6H_2O$	1.48×10^{3}	1.89×10^{-5}	2	455.2 ± 25.8	*419.0 ± 20.3*	-2.84 ± 0.03	9
Calcedoine	$MgU_2O_{7.}6H_2O$	5.07×10^{2}	1.80×10^{-5}	2	1371.97 ± 70.94	*1189.4 ± 70.0*	-1.82 ± 0.03	4
Geological standards								
BHVO-2	Basalt	0.10	1.80×10^{-5}	3	4.4 ± 1.0	*3.9 ± 2.3*	-0.04 ± 0.02	7
BE-N	Basalt	0.86	1.92×10^{-5}	2	2.38 ± 0.03	*2.8 ± 0.3*	-0.39 ± 0.02	8
BR	Basalt	1.04	2.76×10^{-5}	1	2.1 *± 0.3*	*2.2 ± 0.2*	-0.57 ± 0.03	4
AGV-1	Andesite	0.90	3.29×10^{-5}	1	1.8 ± 0.3	*2.3 ± 0.2*	-0.18 ± 0.05	6
BX-N	Bauxite	1.20	1.82×10^{-4}	1	7.58 *± 0.01*	*8.3 ± 0.5*	0.29 ± 0.02	8

[1] Nature and U/Mo $_{initial}$ are obtained from CETAMA[24] for the uranium ore concentrates and from GeoReM for the geological standards; [2] Number of digestion replicates for each sample; [3]Mo concentrations, measured by isotope dilution; [4] Published Mo concentrations for the uranium ore concentrates[24], BHVO-2[33], BE-N and AGV-1[34], BR[35] and BX-N[36]. 2 SD and 2 SE corresponds to the standard deviation and the standard error of the mean, respectively.

4.2.2. Double spike

Isotope compositions measurements by MC-ICP-MS require an instrumental mass bias correction to obtain the natural isotopic compositions of samples. A variety of measurement protocols have been developed: standard bracketing[2], element spiking[3, 4] or double-spike (DS) methods[5]. The main advantage of the DS method is to correct both the instrumental mass bias and mass-dependent fractionation that takes place during chemical separation[5, 37-39]. Thus, the DS method does not require a quantitative recovery of Mo. ^{97}Mo and ^{100}Mo isotopes were chosen as double spike because of the low error magnification during the double-spike inversion[40], their availability at a high purity, and because these masses are relatively free of isobaric interferences. Only ^{100}Mo has a small interference from ^{100}Ru that can be corrected for (see section 3.4). According to the work of Rudge et al.[40] to minimize the error estimation in the natural fractionation of a sample, spikes of ^{97}Mo and ^{100}Mo were mixed in proportion of 42.6 wt% and 57.4 wt% respectively. They were purchased from Oak Ridge National Laboratory, with a purity of 94.2 % for ^{97}Mo and 97.2 % for ^{100}Mo, with traces of other Mo isotopes. Prior to Mo purification, Mo concentrations in samples were first measured by isotope dilution with a Thermo Neptune Plus or a Nu 500 MC-ICP-MS. An aliquot of each sample containing ~400 ng of Mo was then mixed with ~556 ng Mo of double spike solution, targeting the following sample-spike proportions[40]: 58.2 wt% of the total Mo coming from the DS and 41.8 wt% from the sample.

4.2.3. Ion-exchange chromatography

Molybdenum purification from sample matrix was performed using a three-stage ion-exchange chromatography (Table III-15). After double spike addition, samples were homogenized with a mixture of concentrated HCl-H_2O_2 to destroy any organic matter (1 ml of each reagent). They were then evaporated to near-dryness at 120°C, and dissolved in 1 ml of 1 M HCl + 0.02 % H_2O_2 before being loaded on an anion exchange resin (2 ml of AG1-X8, 100-200 mesh). Prior to loading, the anion resin column was washed with 0.5 M HNO_3, 0.2 M HCl and 5 M HNO_3 + 0.03 M HF and the column was conditioned with 1 M HCl + 0.02 % H_2O_2. Uranium and matrix elements were washed with 0.6 M HCl + 0.02 % H_2O_2 and 0.05 M HNO_3 + 0.03 M HF. The addition of hydrogen peroxide to the HCl solution increased significantly the distribution coefficient of Mo[41]. Ruthenium traces and tungsten, which create isobaric interferences with Mo isotopes, were eluted with 1 M HF and 6 M HCl + 1 M HF, respectively[6]. Mo was then collected with a 5 M HNO_3 + 0.03 M HF mixture. The presence of hydrofluoric acid which reduces the partition coefficient of Mo increases the Mo recovery[26, 42], and reduces the elution volume of Mo. Further separation of Mo from remaining elements was achieved with a 1 ml TRU-Spec resin column. Ru and W were eluted with 8 M HNO_3, Fe and Zr with 1 M HCl, while U traces were fixed on the resin. Mo was then collected with 0.1 M HNO_3. At this stage, the Mo fraction was contaminated by phosphate released from the TRU Spec resin. To remove the phosphate that causes isobaric interferences and/or matrix effects during mass spectrometric measurements, the samples were dissolved in 1 M HCl + 0.02 % H_2O_2 and loaded on the same AG1-X8 anion exchange resin column, previously pre-cleaned. Phosphate was washed off the resin using 0.6 M HCl + 0.02 % H_2O_2 and Mo was collected with 5 M HNO_3 + 0.03 M HF.

Concentrations of Mo and other elements, at different steps of the column calibrations were checked with an Agilent 7500 and a Thermo Element II ICP-MS at ENS Lyon to check the purity of the final Mo elution and reagents.

Table III-15: Mo purification scheme

Step	Reagent	Volume (ml)
5. Anion exchange resin (AG1-X8, 100-200 mesh, 2 ml)		
Conditioning	HCl 1N + H_2O_2 0.02%	8
Load	HCl 1N + H_2O_2 0.02%	1
Wash matrix	HCl 0.6N + H_2O_2 0.02%	40
Wash Ru + Fe traces	HNO_3 0.05N + HF 0.03N	25
Wash Ru traces	HF 1N	25
Wash W	HCl 6N + HF 1N	12
Collect Mo	HNO_3 5N + HF 0.03N	14
6. Cation exchange resin (TRU Spec resin, 100-150 µm, 1 ml)		
Conditioning	HNO_3 8M	5
Load	HNO_3 8M	1
Wash Ru, W	HNO_3 8M	4
Wash Zr, Fe	HCl 1M	6
Collect Mo	HNO_3 0.1M	5
7. Anion exchange resin (AG1-X8, 100-200 mesh, 2 ml)		
Conditioning	HCl 1N + H_2O_2 0.02%	8
Load	HCl 1N + H_2O_2 0.02%	1
Wash P	HCl 0.6N + H_2O_2 0.02%	40
Collect Mo	HNO_3 5N + HF 0.03N	14

4.3. Mass spectrometry

4.3.1. MC-ICP-MS measurements

Mo isotope measurements were performed in a low resolution (400) mode using static multi-collection with a Thermo Neptune Plus MC-ICP-MS at ENS Lyon. The maximum spacing of the nine Faraday cups corresponds to a total mass dispersion of ~9 amu in the Mo mass range: ion beam intensities of all seven molybdenum isotopes plus ^{91}Zr and ^{99}Ru were thus measured simultaneously (Table III-16). Ru and Zr isobaric interferences were monitored to allow corrections, if necessary. A sampler Jet cone, associated with an X-skimmer cone, were used to improve the sensitivity by a factor close to 10, compared to normal-type cones used by Li et al.[33] with a Neptune Plus. However, at the optimum sensitivity, the formation of polyatomic ions was observed in 0.05 M HNO_3 blank solutions in the Mo mass range. They correspond to molecules containing Ar and N which are very abundant in the plasma. To reduce these isobaric interferences below 10 mV, argon, nitrogen and sample gas flow of the desolvating unit (Aridus II) were adjusted, while maintaining a good stability of the signal. Under these conditions, we observed that the ENS-Lyon Mo and the NIST-SRM 3134 standards data followed the expected mass fractionation for all isotope ratios, except for isotope ratios involving ^{94}Mo. This means that, overall, the level of isobaric interferences formed in the plasma on the Mo mass spectrum was sufficiently low, except at 94 amu.

Table III-16: Cup configuration on the Neptune Plus for the Mo isotope analysis, with Mo, Zr and Ru abundances.

Cup configuration									
Cup	**L4**	**L3**	**L2**	**L1**	**C**	**H1**	**H2**	**H3**	**H4**
Mass	91	92	94	95	96	97	98	99	100
Abundances (%)									
Molybdenum		14.84	9.25	15.92	16.68	9.55	24.13		9.63
Zirconium	11.22	17.15	17.38		2.80				
Ruthenium							1.88	12.70	12.60

4.3.2. Double-spike calibration

The DS data inversion requires four isotopes. We chose the following isotopes ^{95}Mo, ^{97}Mo, ^{98}Mo and ^{100}Mo, while ^{95}Mo was used as the normalizing isotope since it was relatively free of isobaric interferences. The double spike was first calibrated using mixtures of the standard NIST-SRM-3134 solution with the ^{97}Mo-^{100}Mo spike. The following equations were used to determine the composition of the spike (T_i):

$$n_i = n_i' e^{\alpha_0 P_i} \quad \text{(III-2)}$$

$$m_i = M_i e^{\beta P_i} \quad \text{(III-3)}$$

$$M_i = \lambda T_i + (1-\lambda) N_i \quad \text{(III-4)}$$

$$m_i e^{-\beta P_i} = \lambda T_i + (1-\lambda) n_i' e^{-\alpha_0 P_i} \quad \text{(III-5)}$$

where n_i is the true isotopic ratio composition of the standard NIST-SRM-3134 (e.g. ^{98}Mo/^{95}Mo), whereas n'_i corresponds to the measured ratio of this standard. P_i is the natural log of the atomic masses (e.g. 97.9054073/94.9058411). M_i and m_i represent the true and measured ratios of the spike-standard mixture respectively, and T_i are the true ratios of the DS. α_0 and β are the unknown instrumental mass dependent fractionation factors for the standard and spike-standard mixtures, respectively. The first two equations assume that isotope ratios are fractionated following the exponential law. λ is the proportion of DS in the mixture. Multiplying equation (III-5) by $e^{\alpha_0 P_i}$, one obtains:

$$m_i e^{-\beta' P_i} = \lambda T_i' + (1-\lambda) n_i' \quad \text{(III-6)}$$

where

$\beta' = \beta - \alpha_0$ and $T_i' = T_i\, e^{\alpha_0 P_i}$.

The ^{97}Mo-^{100}Mo double spike was calibrated to obtain values of T_i', which represent calibrated values of the spike isotope ratios relative to the measured value of the NIST standard. T_i' was determined using three spike-standard mixtures in proportion 1:2, 1:1 and 2:1. From these three mixtures, nine equations can be written with nine unknowns (3 values for λ, 3 values for T_i' corresponding to three isotope ratios and 3 values for β' corresponding

to the three standard-DS mixtures), which permits to obtain λ, T_i' and β' for each spike-standard mixture. All standards and standard-spike mixtures were measured during the same session. The equations were solved using a Levenberg-Marquardt iteration scheme for the system of non-linear equations (III-6). True values (T_i) obtained for the double spike are: $^{97}Mo/^{95}Mo$ = 113.6955 ± 0.0013, $^{98}Mo/^{95}Mo$ = 5.6430 ± 0.0009 and $^{100}Mo/^{95}Mo$ = 160.4831 ± 0.0009. Errors are given as 2 SD.

4.3.3. Data analysis method

Prior to sample analysis, a sequence with two interspersed Mo standards (NIST-SRM-3134 and ENS-Lyon Mo) was launched to check the stability of the instrumental mass-dependent fractionation. Then, samples were bracketed by two analyses of a NIST-SRM-3134 standard solution mixed with the double spike in proportions similar to those of the samples. Sample and standard solutions were introduced as 0.05 M HNO_3 solutions with an uptake rate of ~150 µl/min with a CETAC Aridus II desolvating system using an Ar+N_2 mixture. Mo solutions were measured at 30 ng/ml (~ 45 ng of Mo per analysis), allowing a good reproducibility and no Faraday cup saturation (<50 V). Ion beam intensities were around 8 V on ^{95}Mo and higher for the two spiked isotopes: around 30 V on ^{97}Mo and around 40 V on ^{100}Mo. The sensitivity was ~1200 to 1600 V/ppm. Pearce et al. [9], with a Nu Instrument MC-ICP-MS for an uptake rate of 80 µl/min and a Mo concentration of 100 ng/ml, obtained a signal ten times lower than what is reported here. Before sample introduction, the system was cleaned over 300 s with 0.5 M HNO_3 including traces of HF, and then with 0.05 M HNO_3 over 200 s.

Each measurement consisted of 40 cycles with an integration time of 8 seconds per cycle. The Mo peak was centered at the beginning of each run. Effects of low level isobaric interferences were removed using on-peak zeroes, corresponding to the average signal of twenty cycles measured in the blank solution (0.05 M HNO_3) before and after each sample.

Ion beam intensities of Mo isotopes, ^{91}Zr and ^{99}Ru were measured at each cycle. Outliers were filtered on-line with a two-sigma rejection test and less than 5 % of the data points were rejected over 40 cycles per analysis.

4.3.4. Data reduction

This section describes the various steps used to determine the natural Mo isotope fractionation relative to the NIST-SRM 3134 standard. First, the averaged signal measured in HNO_3 0.05 M blanks, before and after each samples, is subtracted. It corresponds to the level of molecular interferences produced in the plasma (e.g. Ar_2N^+ or Ar_2O^+).

The second step, if necessary, is the correction of isobaric interferences. Ion beam intensities for ^{91}Zr and ^{99}Ru measured in samples were less than 10 mV and 0.1 mV, respectively. Mo intensities were thus corrected for Zr interferences at masses 92, 94 and 96, and for Ru interferences at masses 96, 98 and 100. The first step was to determine the instrumental fractionation factor f_{Mo} using the exponential law (equations III-7 and III-8). f_{Mo} was calculated from average values of unspiked standard solution at the beginning of each session. We chose ^{95}Mo and ^{97}Mo for the determination of f_{Mo} because theses masses are free of Zr and Ru interferences.

$$\left(\frac{^{97}Mo}{^{95}Mo}\right)_{meas} = \left(\frac{^{97}Mo}{^{95}Mo}\right)_{nat} \text{ x } \left(\frac{97}{95}\right)^{f_{Mo}} \quad \text{(III-7)}$$

where $(^{97}Mo/^{95}Mo)_{meas}$ is the measured ratio and $(^{97}Mo/^{95}Mo)_{nat}$ is the natural abundance ratio used for determining fMo.

$$f_{Mo} = \frac{ln\left(\left(\frac{^{97}Mo}{^{95}Mo}\right)_{meas} / \left(\frac{^{97}Mo}{^{95}Mo}\right)_{nat}\right)}{ln\left(\frac{97}{95}\right)} \quad \text{(III-8)}$$

The interference correction was applied, written here for the ^{98}Mo/^{95}Mo ratio:

$$\left(\frac{^{98}Mo}{^{95}Mo}\right)_{corr} = \left(\frac{^{98}T}{^{95}Mo}\right)_{meas} - \left(\left(\frac{^{99}Ru}{^{95}Mo}\right)_{meas} \text{ x } \left(\frac{^{98}Ru}{^{99}Ru}\right)_{nat} \text{ x } \left(\frac{98}{99}\right)^{f_{Mo}}\right) \quad \text{(III-9)}$$

where $(^{98}Ru/^{99}Ru)_{nat}$ is the natural abundance ratio. The corrected Mo isotope ratio $(^{98}Mo/^{95}Mo)_{corr}$ is calculated by removing from the total signal at mass 98 (^{98}T) the contribution of the interfering masses calculated with the relative abundance of another isotope and using the instrumental fractionation factor determined for Mo isotopes. In the example given in equation (III-9) for mass 98, the respective abundances of Mo and Ru are 24.13 and 1.88 %, respectively. We assumed here that $f_{Ru} = f_{Mo}$, while the ^{98}Ru/^{99}Ru ratio used in equation (III-9) corresponds to the natural abundance of Ru.

Rudge et al.[40] developed a Matlab® program for calculating the chemical and instrumental mass fractionation corrections, using the exponential fractionation law. First, using the measured Mo isotope ratios in the mixture, the natural fractionation of the sample relative to the standard (α) was calculated with standard mixing equations. Second, the Mo isotope data obtained for samples were expressed as δ^{i}Mo, which is the deviation, in per mil, relative to the NIST standard solution. Double spiked NIST-SRM 3134 solutions were measured before and after every sample. The inversion of the DS NIST-SRM 3134 standards should in principle result in δ^{i}Mo=0 ‰. However, as observed by Burkhardt et al.[43], this is not the case, owing to small deviations in instrumental mass-dependent fractionation from the exponential fractionation law. Therefore, the δ^{i}Mo values of the samples were further corrected using the sample-standard bracketing method using the following equation:

$$\delta^{i/95}Mo_{corr} \approx \delta^{i/95}Mo_{meas} - \delta^{i/95}Mo_{NIST-SRM-3134\,(n-1\,;\,n+1)} \quad \text{(III-10)}$$

Using this procedure, the external reproducibility of samples and standard solutions treated as samples improved significantly (see results below).

4.4. Chemical separation of Mo from a U-rich matrix

A good purification of Mo required the separation from the sample matrix and from elements that can cause elemental or molecular isobaric interferences. As mentioned above, the chemical separation was first tested with synthetic solutions with enhanced levels of potentially interfering elements. Elution curves are reported in Figure III-23. In this study, the main matrix elements are U for uranium-rich samples, and Fe, Al, Ca and Mg for other geological samples. For example, in addition to matrix effects[4], Fe can produce $ArFe^+$ molecules that interfere with Mo isotopes at 94, 96 and 97 amu. In our measurement conditions, the Fe/Mo ratio had to be less than 0.1 to avoid any measurable interference on masses used in the double spike inversion (95, 97, 98 and 100).

Matrix elements were principally separated on the anionic resin column with a Mo yield >90 % for synthetic solution and samples. Recovery is calculated as the ratio between the total amount of Mo in the sample solution prior to chemistry and the total amount of Mo in the final purified solution. The TRU-Spec column was then used to eliminate the remaining traces of matrix elements (principally U), with a recovery close to 77 % for the synthetic solution. The Mo fraction was further purified from phosphate released by degradation of the TRU-Spec resin on a second anion exchange resin column. Overall yields were between 59-76 % for uranium ore concentrates and between 48-82 % for geological standards. For samples containing ~300 ng Mo or less, the resulting purification was generally achieved with $U/Mo<2x10^{-4}$, $Zn/Mo<0.3$, $Zr/Mo<5x10^{-3}$, $Ru/Mo<6x10^{-4}$, $W/Mo<3x10^{-3}$, $Fe/Mo<4x10^{-3}$ and $P/Mo<0.2$ (Table III-14). This separation method was specifically designed for uranium-rich matrix, with an elimination of uranium close to 100 %. Traces of iron and zirconium were probably derived from the 5 M nitric acid used for the Mo elution, and ruthenium was generally below the detection limit. The procedural blank was between 0.2 and 1 ng Mo, corresponding to < 0.25 % of the sample Mo, with no effects on the measured Mo isotopic composition of the samples.

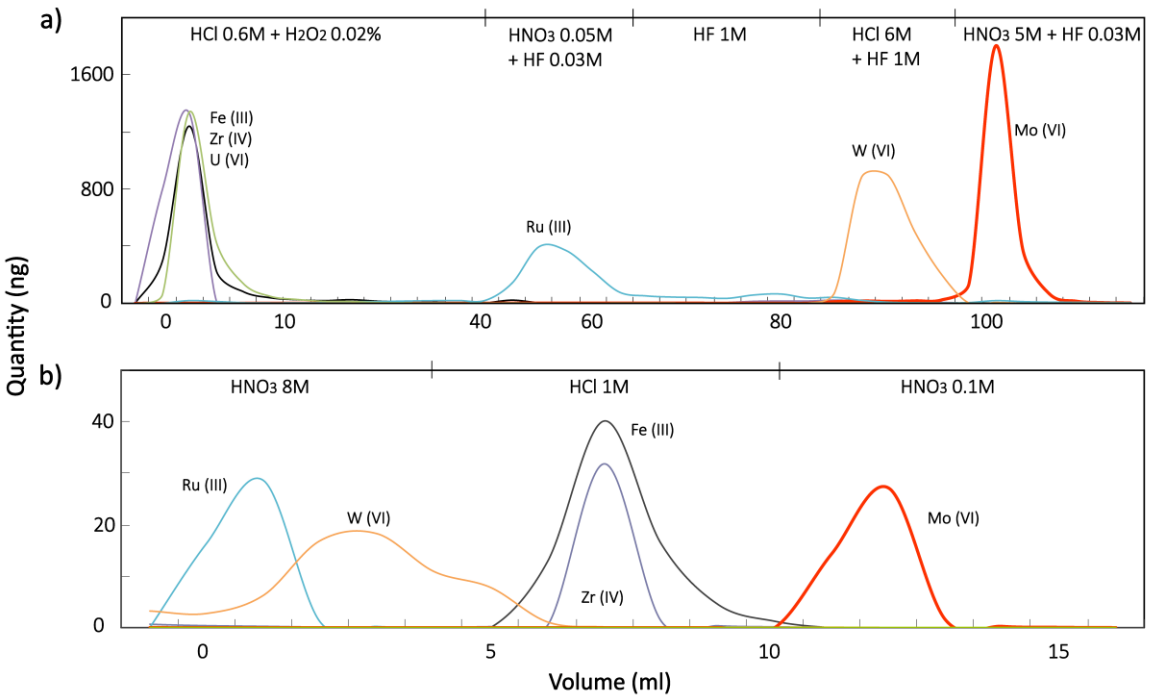

Figure III-23: Elution curves of Mo, U, Fe, Zr, Ru and W for (a) the anionic resin AG1-X8, 100-200 mesh and (b) the cationic TRU-Spec resin.
Calibration was done for (a) 2 µg and (b) 50 ng of each element and is similar for geological and uranium-rich materials. Details are given in the text.

As a test, the entire Mo separation procedure was done with a NIST-SRM-3134 standard and the BHVO-2 basalts with no double spike. The analysis by standard bracketing yielded δ^{98}Mo of -1.15 ± 0.03 ‰ (2 SE, n = 5) for the NIST-SRM 3134 and -1.87± 0.03 ‰ (2 SD) for BHVO-2, indicating mass dependent Mo isotope fractionation during ion chromatographic separation. Using the same procedure with a ^{97}Mo-^{100}Mo double spike, the δ^{98}Mo value was -0.02 ± 0.03 ‰ (2 SE, n =14) for the NIST-SRM 3134 and -0.04 ± 0.02 ‰ (2 SE, n = 7) for BHVO-2, for a yield close to 66 %. This result shows that the addition of the double-spike efficiently corrected for chemical and instrumental fractionations, even without a 100 % yield.

4.5. Standard reproducibility

The spiked NIST-SRM-3134 standard solution was measured several times during each analytical session to control the stability of the signal and between each sample. The average results of δ^{98}Mo for nine measurement sessions are shown in Figure III-24. Results for individual sessions gave δ^{98}Mo values between 0.016 and 0.136 ‰ while the overall reproducibility is 0.02 ‰ (2 SD), for a sensitivity of ~1200-1600 V/ppm (aspiration rate ~ 150 µl/mn). This precision is better than those previously reported in literature, which ranges from 0.06 to 0.20 ‰ for a sensitivity of 2 to 200 V/ppm[2-9, 31, 33, 44, 45]. Our higher sensitivity,

combined with a complete separation of elements producing interferences and with a careful monitoring of isobaric interferences, probably explains the better performance obtained in this study and allows to measure very low Mo amounts of 45 ng or less. All previous studies required a Mo quantity ranging between 0.1 to 10 µg, except for the work of Duan et al.[8] that used 25 ng per run.

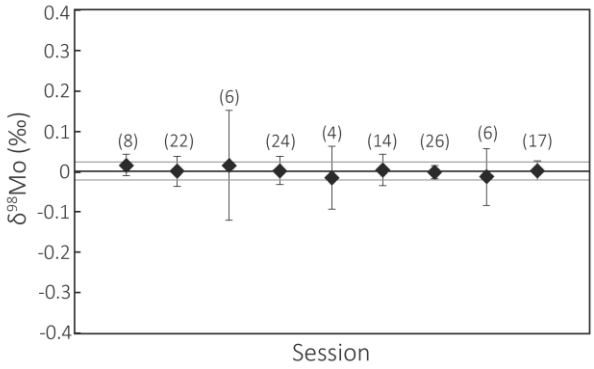

Figure III-24: Reproducibility of the δ^{98}Mo measurements for the double-spiked NIST-SRM-3134 solution for nine sessions.

Each point corresponds to the average of a number of measurements (given in brackets) during one session. Errors bars represent the two-standard errors (2 SE) of the mean. The mean of the long-term reproducibility is shown by the black line at 0.001 ‰ with a long-term precision of 0.02 ‰ (2 SD, dashed lines).

The instrumental mass-dependent isotope fractionation was checked by measuring the two interspersed Mo standards (NIST-SRM-3134 and ENS-Lyon Mo) without double spike. The slope given by plotting the δ^{98}Mo versus δ^{97}Mo yielded a value of 1.449 ± 0.170, indistinguishable from the theoretical slope of 1.5. All results plot on the mass-fractionation line, indicating no isobaric interferences for the isotopes considered (^{95}Mo, ^{98}Mo and ^{97}Mo).

The δ^{98}Mo (± 2 SD) for the ENS-Lyon Mo standard and each sample, relative to the NIST-SRM-3134 solution, are reported in Figure III-25. The ENS-Lyon Mo standard has a δ^{98}Mo of -0.25 ± 0.02 ‰, similar to the Bern-Mo ICP-MS standard solution, with a δ^{98}Mo of -0.27 ± 0.06 (2 SD)[32]. Both solutions were purchased from the Johnson Matthey Company.

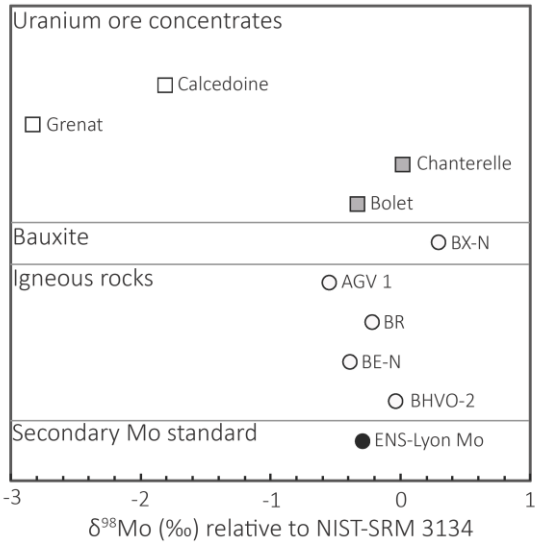

Figure III-25 : δ^{98}Mo (the error (2 SE) is smaller than the symbol size) relative to the NIST-SRM-3134 for the ENS-Lyon Mo standard solution, geological standards (igneous rocks, bauxite) and uranium reference materials (uranium ore concentrates): U_3O_8 (open square), magnesium- and sodium-diuranate (grey square).

4.6. Application to geological and uranium-rich samples

All cited literature data were recalculated using the calibration of Goldberg et al.[32], relative to the NIST-SRM 3134 molybdenum standard, for comparison with our results. All igneous rocks analyzed here have Mo concentrations ranging between 1.8 and 4.4 µg/g, which is consistent with the reported range from 0.7 to 19.1 µg/g[46]. Similarly, their δ^{98}Mo values range between -0.57 and -0.04 ‰, which is in agreement with the range reported in the literature for igneous rocks[46] (-0.36 to -0.02 ‰). BHVO-2 gave an average Mo concentration of 4.4 ± 1.0 µg/g (2 SD). This result was obtained by isotopic dilution for three independent digestions (Table III-14) and agrees with literature values[9, 47]. In this study, BHVO-2 yielded a δ^{98}Mo value of -0.04 ± 0.02 ‰ (2 SE, n = 7). This is consistent with the data reported in Burkhardt et al.[43] and Li et al.[33], -0.06 ± 0.03 ‰ (2 SE, n = 23) and -0.05 ± 0.06 ‰ (2 SE, n = 3), respectively, but different from the value of Pearce et al.[9] (-0.29 ± 0.04 ‰, 2SE, n = 6). Our data were measured for different digestions and measurement sessions for each sample, whereas Pearce et al.[9] reported measurements for a single measurement session. Furthermore, it is suspected that their separation scheme did not yield the high degree of purity obtained here and by the two other above-cited studies[33, 47]. We reproduced the molybdenum separation scheme described by Pearce et al.[9] to investigate the difference in δ^{98}Mo value obtained for BHVO-2. Following this procedure, two separate digestions of 200 mg were done, one being spiked with our ^{97}Mo-^{100}Mo double spike. The Mo yield was close to 62 %. Mo isotope ratios were measured with our collector configuration (Table III-17) and

data were corrected from Zr and Ru isobaric interferences. The spiked BHVO-2 yielded a δ^{98}Mo value of -0.14 ± 0.04 (2 SE, n = 3) which approaches the value reported in Pearce et al.[9] (see discussion below). ε^{i}Mo values were calculated from the unspiked BHVO-2 using ^{98}Mo/^{95}Mo = 1.535 as the normalization ratio used in the mass fractionation correction to identify matrix and/or spectral interferences.

$$\varepsilon^{i/95}Mo = \left[\frac{{}^{i}Mo/{}_{95}Mo\ _{sample,mdf\ corr}}{{}^{i}Mo/{}_{95}Mo\ _{NIST-SRM\ 3134\ (n-1;n+1),mdf\ corr}} - 1 \right] \times 10^{4} \qquad (10)$$

ε^{i}Mo values for the unspiked BHVO-2 separated using the procedure of Pearce et al.[9] were significantly higher than those obtained with our separation procedure, and δ^{i}Mo/amu were not constant, suggesting that some interferences were not corrected and possibly explaining the lower δ^{98}Mo value for double-spike corrected analysis. Potentially interfering elements found in the final Mo cut were Zn, Ti, Ca and Fe, with Zn/Mo ~ 33, Ti/Mo ~ 1.4, Ca/Mo ~ 1.3 and Fe/Mo ~ 0.7.

Table III-17: Mo fractionation in BHVO-2 basalt sample.

BHVO-2 basalt	δ^{98}Mo ± 2 SD[1]	Mass	92[2]	94[2]	96[2]	97[2]	98[2]	100[2]
BHVO-2, this study	-0.04 ± 0.02	ε^{i}Mo	1.88	0.67	0.44	1.77	0.00	2.40
		δ^{i}Mo/amu	-0.71	-0.71	-0.59	-0.54	-0.62	-0.57
BHVO-2, with Pearce et al.[9] separation	-0.14 ± 0.06	ε^{i}Mo	7.95	7.18	20.55	0.32	0.00	9.72
		δ^{i}Mo/amu	-0.60	-1.05	1.73	-0.31	-0.32	-0.12

[1] δ^{98}Mo obtained for spiked-BHVO-2 after the double-spike inversion; [2] Values obtained for unspiked BHVO-2 in ε^{i}Mo and δ^{i}Mo/amu.

BX-N, a bauxite sample derived from a weathered limestone, gave a Mo concentration of 7.58 ± 0.01 µg/g (2 SD) and a δ^{98}Mo value of 0.29 ± 0.02 ‰ (2 SE, n = 8) which is consistent with the range reported for carbonate rocks[48] (-0.17 to 1.93 ‰). Voegelin et al.[48] suggested that these variations in Mo isotope signatures could be explained by Mo derived from skeletal components, input of detrital materials, or addition of light Mo isotopes brought by hydroxides via diagenetic fluids. The effect of bauxitization on Mo isotopes is in itself unknown.

Four uranium-rich standards, from CETAMA[24], were used to test the Mo separation. The two uranium oxides (U_3O_8), Bolet and Chanterelle, have a Mo concentration of 4.18 ± 0.01 µg/g and 44.8 ± 3.0 µg/g (2 SE), and δ^{98}Mo of -0.33 ± 0.02 ‰ and 0.05 ± 0.02 ‰ (2 SE), respectively. The two diuranate samples, Grenat and Calcedoine, show a higher Mo concentration than uranium oxides samples, of 455.2 ± 25.8 µg/g and 1372.0 ± 70.9 µg/g

respectively. These Mo concentrations are different from certified values[24] by 8.6 % and 15.4 % respectively, which could be explained by different sample treatments prior to our analysis. While we directly acid-digested our sample aliquots, samples were dried at 110°C or calcined at 900 °C before weighing and determination of the certified values[24]. Difference between the two protocols can be perfectly explained by the loss of the water molecules constitutive of diuranates, during heating (e.g. sodium diuranate = $Na_2U_2O_7.6H_2O$). The two diuranate samples show a large mass-dependent Mo isotope fractionation with δ^{98}Mo values of -2.84 ± 0.03 ‰ and -1.82 ± 0.03 ‰ (2 SE) respectively.

In the nuclear fuel cycle, uranium ore concentrates are produced from uranium ores after a series of processes aiming at purifying and concentrating uranium until reaching a grade of 85 wt.%. Uranium is first leached almost quantitatively by acid (H_2SO_4) or alkaline (Na_2CO_3) solutions. Resin ion-exchange chromatography and/or solvent extraction, followed by uranium oxide precipitation, are used to partially remove other contaminants, such as Mo, As, Fe, Zr, etc. After drying, uranium ore concentrates are produced in the form of diuranate (such as $Na_2U_2O_7.6H_2O$ or $MgU_2O_7.6H_2O$) at this stage. Uranium ore concentrates in the form of U_3O_8 are produced after calcination of the former at temperatures ranging from 600 to 900°C. Mass-dependent Mo isotope fractionations were already reported during resin ion-exchange chromatography[3, 5] when Mo is partially eluted and this could also occur during the nuclear fuel cycle. Kinetic and/or equilibrium fractionations could occur also during the removal of Mo at all steps of the uranium concentration and purification processes, leading to an enrichment of the lighter Mo isotopes in uranium ore concentrates. Alternatively, addition of an unknown solution of Mo for the fabrication of the two U_3O_8 reference materials, Bolet and Chanterelle, could explain their much higher δ^{98}Mo values, overwhelming any Mo isotope signature that was originally present[24]. In contrast, the two diuranate reference materials, Grenat and Calcedoine, were not spiked with Mo solutions and reflect isotope ratios inherited from the ores and the industrial processes[24]. Altogether, the existence of Mo isotope fractionation is promising for applications in nuclear forensics but would require more in-depth investigations to identify the source of fractionation.

4.7. Conclusions

We have developed a new method for the separation of molybdenum from geological and uranium-rich samples, with a three-stage ion-exchange chromatography. A high degree of purification from matrix and isobarically interfering elements was obtained, with Mo yields ranging from 42 to 80 % (mean value: 60 ± 17 %, 2 SD). Mo isotopic compositions were measured on a Neptune Plus MC-ICP-MS equipped with Jet cones, and this method allowed the measurements of solutions with Mo concentration close to 30 ng/ml. The sensitivity achieved with our setup is ~1200-1600 V/ppm (aspiration rate ~150 μl/min), which is at least a factor of 10 better than in most previous reports. The level of isobaric interferences was controlled by stringent purification of the samples combined with careful monitoring and limitation of interferences produced in the plasma source itself. Chemical and instrumental mass fractionations were both efficiently corrected using the double spike method. The large range of δ^{98}Mo values in some uranium ore concentrates standards suggest that Mo isotopes have a strong potential as a tracer for the origin of uranium ores and/or uranium purification processes in the nuclear fuel cycle.

Acknowledgements

We thank the two anonymous referees for their insightful comments. Philippe Telouk is thanked for technical support on the Neptune Plus.

References

1. J. R. De Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman and P. D. P. Taylor, *Pure and Applied chemistry*, 2003, 75, 683-800.
2. A. J. Pietruszka, R. J. Walker and P. A. Candela, *Chemical Geology*, 2006, 225, 121-136.
3. A. D. Anbar, K. A. Knab and J. Barling, *Analytical Chemistry*, 2001, 73, 1425-1431.
4. D. Malinovsky, I. Rodushkin, D. C. Baxter, J. Ingri and B. Öhlander, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 245, 94-107.
5. C. Siebert, T. F. Nägler and J. D. Kramers, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2001, 2, 1-16.
6. C. Burkhardt, T. Kleine, F. Oberli, A. Pack, B. Bourdon and R. Wieler, *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312, 390-400.
7. J. Barling, G. L. Arnold and A. D. Anbar, *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 193, 447-457.
8. Y. Duan, A. D. Anbar, G. L. Arnold, T. W. Lyons, G. W. Gordon and B. Kendall, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74, 6655-6668.
9. C. R. Pearce, A. S. Cohen and I. J. Parkinson, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2009, 33, 219-229.

10. C. Burkhardt, T. Kleine, F. Oberli, A. Pack, B. Bourdon and R. Wieler, *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312, 390-400.
11. T. Fujii, F. Moynier, P. Telouk and F. Albarède, *Astrophysics Journal*, 2006, 647, 1506-1516.
12. J.L. Morford and S. Emerson, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63, 1735-1750.
13. G. Chaillou, P. Anschutz, G. Lavaux, J. Schäfer and G. Blanc, *Marine Chemistry*, 2002, 80, 41-59.
14. B. Sundby, P. Martinez and C. Gobeil, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68, 2485-2493.
15. Y. Zheng, R. F. Anderson, A. van Green and J. Kuwabara, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64, 4165-4178.
16. W. E. Dean, J. V. Gardner and D. Z. Piper, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61, 4507-4518.
17. J. M. Adelson, G. R. Helz and C. V. Miller, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65, 237-252.
18. N. Tribovillard, T. J. Algeo, F. Baudin and A. Riboulleau, *Chemical Geology*, 2012, 324-325, 46-58.
19. UDEPO, World Distribution of Uranium Deposits, https://infcis.iaea.org.
20. W. E. Thompson, W. V. Swarenski, D. L. Warner, G. E. Rouse, O. F. Carrington and R. Z. Pyrih, *Ground-Water Elements of In Situ Leach Mining of Uranium*, U.S. Nuclear Regulatory Commission Tampa, Florida, 1978.
21. E. Keegan, S. Richter, I. Kelly, H. Wong, P. Gadd, H. Kuehn and A. Alonso-Munoz, *Applied Geochemistry*, 2008, 23, 765-777.
22. C. K. Gupta, *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, CRC Press, USA, 1992.
23. I. Wagani, PhD thesis, Université Paris Sud-XI, 2007.
24. CETAMA, Reference materials catalogue, http://www-cetama.cea.fr/home/.
25. IAEA, *Uranium extraction technology*, IAEA, 1993.
26. A. Le-Boudec, Ph.D. thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2013.
27. F. W. E. Strelow and C. J. C. Bothma, *Analytical Chemistry*, 1967, 39, 595-599.
28. N. Dauphas, L. Reisberg and B. Marty, *Analytical Chemistry*, 2001, 73, 2613-2616.
29. L. Qi and A. Masuda, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1994, 130, 65-72.
30. H. Wen, J. Carignan, C. Cloquet, X. Zhu and Y. Zhang, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25, 716-721.
31. N. D. Greber, C. Siebert, T. F. Nägler and T. Pettke, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2012, 36, 291-300.
32. T. Goldberg, G. Gordon, G. Izon, C. Archer, C. R. Pearce, J. McManus, A. D. Anbar and M. Rehkamper, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28, 724-735.
33. J. Li, X.-R. Liang, L.-F. Zhong, X.-C. Wang, Z.-Y. Ren, S.-L. Sun, Z.-F. Zhang and J.-F. Xu, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2014, 1-10.
34. J. Mizera and Z. Randa, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, 284, 157-163.
35. J. Carignan, P. Hild, G. Mevelle, J. Morel and D. Yeghicheyan, *Geostandards Newsletter*, 2001, 25, 187-198.
36. S. Terashima, *Geostandards Newsletter*, 1997, 21, 93-96.

37. W. A. Russel, D. A. Papanastassiou and T. A. Tombrello, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42, 1075-1090.
38. S. J. G. Galer, *Chemical Geology*, 1999, 157, 255-274.
39. M. H. Dodson, *Journal of Scientific Instrument*, 1963, 40, 289-295.
40. J. F. Rudge, B. C. Reynolds and B. Bourdon, *Chemical Geology*, 2009, 265, 420-431.
41. J. Korkish, *Handbook of Ion-Exchange Resins : their Application to Inorganic Analytical Chemistry*, New York, 1989.
42. A. Kronenberg, P. K. Mohapatra, J. V. Kratz, G. Pfrepper and F. Pfrepper, *Radiochimica Acta*, 2004, 92, 395-403.
43. C. Burkhardt, R. C. Hin, T. Kleine and B. Bourdon, *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 391, 201-211.
44. L. Xu, B. Lehmann, J. Mao, T. F. Nägler, N. Neubert, M. E. Böttcher and P. Escher, *Chemical Geology*, 2012, 318, 45-59.
45. A. D. Herrmann, B. Kendall, T. J. Algeo, G. W. Gordon, L. E. Wasylenki and A. D. Anbar, *Chemical Geology*, 2012, 324, 87-98.
46. C. Siebert, T. F. Nägler, F. Von Blanckenburg and J. D. Kramers, *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 211, 159-171.
47. C. Burkhardt, T. Kleine, N. Dauphas and R. Wieler, *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 357-358, 298-307.
48. A. R. Voegelin, T. F. Nägler, E. Samankassou and I. M. Villa, *Chemical Geology*, 2009, 265, 488-498.

CHAPITRE 4 :

FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU MOLYBDENE AU COURS DE LA LIXIVIATION ACIDE D'UN MINERAI D'URANIUM DE NATURE GRANITIQUE

MOLYBDENUM ISOTOPE FRACTIONATION DURING ACID LEACHING OF AN URANIUM-BEARING GRANITE

Dans le cadre de la lutte contre la prolifération nucléaire, si l'on veut pouvoir remonter la piste d'un échantillon depuis la composition d'un matériau d'uranium jusqu'à la localisation de la mine, cela nécessite plusieurs conditions : il ne doit pas y avoir de mélange de matériaux provenant de différentes mines, et les fractionnements isotopiques du Mo associés à chaque procédés de purifications doivent être connus. Ces conditions nous ont imposés de nous focaliser sur une partie du cycle du combustible dans cette étude : le traitement des minerais d'uranium. Cela correspond aux étapes menant à la fabrication des concentrés miniers d'uranium (UOC). Ces opérations sont réalisées directement sur le site de la mine. Les UOC sont ensuite transportés jusqu'à une usine de raffinage, où le mélange des UOC de plusieurs mines peut avoir lieu.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la première étape de traitement des minerais : la lixiviation. Nous avons choisi de développer des expériences sur la lixiviation acide, car c'est actuellement la technique la plus répandue. Le choix de l'échantillon s'est porté sur un granite uranifère, minerai adapté à ce mode de lixiviation. De plus, sa concentration en uranium et molybdène est suffisante pour des analyses isotopiques, même en cas de faible rendement (< 5 %).



Photo des installations de lixiviation à l'usine de McClean Lake, Canada. Source : AREVA.

Molybdenum isotope fractionation during acid leaching of an uranium-bearing granite – implications in nuclear forensic

Valérie Migeon[1,2], Bernard Bourdon[1], Eric Pili[2] and Caroline Fitoussi[1]

[1]Laboratoire de Géologie de Lyon (LGL-TPE), ENS Lyon, CNRS and Université Claude Bernard de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 7, France.

[2]CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France.

Abstract

Nuclear forensic science requires the knowledge of several chemical tracers to identify the origin and transformation of uranium materials from the nuclear fuel cycle. The potential of molybdenum isotope fractionation as a tracer is discussed in this study. We focused on the first main process applied to uranium ore: leaching, which can also concentrate molybdenum depending on the chemical conditions. Experiments were performed under a pH range from 0.3 to 5.5 in sulfuric acid to optimize the uranium and molybdenum yields. Oxidizers, like nitric acid, hydrogen peroxide and manganese dioxide, were added. A leaching experiment in water was also realized to identify the presence of water-soluble Mo compounds. A positive Mo isotope fractionation is produced during leaching of an uranium-bearing granite. At least two Mo reservoirs are present in the granite: ~40 % as Mo oxides, soluble in water or sulfuric acid, and ~ 40 % of Mo sulfides, soluble in nitric acid or hydrogen peroxide. At pH >1.8, adsorption and/or precipitation processes induce a decrease of the Mo yields with time, correlated with a higher Mo isotope fractionation. Modeling was performed to evaluate the importance of several processes among dissolution, adsorption, desorption, precipitation, polymerization and depolymerization. The best fit indicates that leaching is a multistep reaction governed by dissolution, adsorption and/or precipitation. These processes are suspected to produce an equilibrium fractionation, with enrichment in heavy Mo isotopes in the liquid phase and in light isotopes in the new solid phase. Quantification of Mo isotope fractionation resulting from uranium leaching appears to be a promising tool in nuclear forensics.

1. Introduction

In the nuclear fuel cycle, several processes are used to concentrate and purify uranium from other elements contained in uranium ores (Seidel, 1993). Molybdenum is an impurity difficult to separate from uranium, due to similarities in (geo)chemical properties (Adelson et al., 2001; Chaillou et al., 2002; Dean et al., 1997; Morford and Emerson, 1999; Sundby et al., 2004; Zheng et al., 2000). The large range of δ^{98}Mo values measured in uranium ore concentrate reference materials suggests that Mo isotopes have a strong potential as a tracer for identifying the origin of uranium ores and/or uranium purification processes in the nuclear fuel cycle, in the framework of nuclear forensics (Migeon et al., 2015). The ability to trace the removal of Mo in the purification of uranium is also of interest in order to improve this key process in the production of commercially acceptable uranium ore concentrates.

In uranium ore samples, uranium concentrations vary from a few hundred µg/g to 20 wt.% and molybdenum concentrations vary from a few ng/g to more than 0.5 wt.% (Gupta, 1992; Thompson et al., 1978; UDEPO), with U/Mo ratios ranging between $1x10^{-3}$ and 1 (CETAMA, 2011; Wagani, 2007). Uranium-bearing minerals are of two main types: (1) Primary minerals are U(IV) compounds such as uraninite (UO_2), pitchblende (collomorphous UO_2) and coffinite ($U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$) (Finch and Murakami, 1999; Hazen et al., 2009); (2) Secondary minerals are U(IV) and U(VI) compounds, such as hydroxides, silicates, phosphates, vanadates, arsenates, carbonates, sulfates and molybdates minerals. Molybdenum-bearing minerals are sulfides (molybdenite: MoS_2, jordisite: amorphous MoS_2), oxides (molybdite: MoO_3, ilsemannite: $Mo_3O_8{\cdot}nH_2O$), molybdates (ferrimolybdite: $Fe_2(MoO_4)_3{\cdot}8H_2O$, powellite: $CaMoO_4$, wulfenite: $PbMoO_4$). Mo can be substituted to iron in the pyrite structure or associated with uraninite (Thompson et al., 1978), or adsorbed on Fe and Mn oxydes (Barling and Anbar, 2004; Goldberg et al., 2009a; Goldberg et al., 2012; Wasylenki et al., 2008; Wasylenki et al., 2011).

Leaching of uranium ores is one of the first steps for concentrating uranium in the nuclear fuel cycle. Numerous studies have been dedicated to the optimization of this process (Balasubrahmanyam et al., 2007; Eary and Cathles, 1983; Gadja et al., 2015; Guettaf et al., 2009; Kim et al., 2014; Lottering et al., 2008; Ram et al., 2013; Roodt and Sandenbergh, 2003; Roshani and Mirjalili, 2009b; Tamrakar et al., 2010; Venter and Boylett, 2009; Vetter et al., 1989). Acid or alkaline leaching methods are used depending on the composition of the gangue, reagent availability, uranium extraction efficiency and energy consumption (Seidel, 1993). Acid leaching with sulfuric acid is commonly used in a majority of uranium mills because of the wide availability of this acid and its low cost. In the industrial process, acid leaching of uranium ore slurry is carried out at ambient pressure, at temperatures ranging between 30 and 65 °C and over less than 8 hours. Sulfuric acid is added with a proportion of 10-100 g/kg of ore (Seidel, 1981), ultimately resulting in a free acid concentration between 2

and 10 g/L (Seidel, 1993). The oxidative dissolution of U(IV) to the hexavalent form is promoted by excess ferric ions in solution (1-2 g/L) (Burkin, 1980; Seidel, 1993). Iron is naturally released from the ore or added during the leaching process. Re-oxidation of Fe^{2+} into Fe^{3+} is obtained by adding oxidizers such as MnO_2, $NaClO_3$, H_2O_2, HNO_3 (Seidel, 1993; Michel, 1987, 1997). In this context, the complete reaction of uraninite or pitchblende oxidation can be written as:

$$UO_2 + 3H_2SO_4 + 2FeO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow UO_2SO_4 + 2FeSO_4 + 3H_2O \qquad \text{(IV-1)}$$

The pH must range between 1.5 and 2 in order to prevent the precipitation of uranium and iron, as well as others ions. Uranium recovery is generally between 85 to 97 % (Michel, 1997). In oxidizing conditions, U(VI) is in the form of UO_2^{2+} and in sulfuric acid it forms a $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ complex. This complex is present at pH < 4 (Seidel, 1993). Fe^{3+} is significantly soluble only at pH < 2.5. A higher pH can lead to the precipitation of iron hydroxides ($Fe(OH)_3$) or schwertmannite in the presence of sulfates (Majzlan et al., 2004; Yu et al., 1999).

During acid leaching, molybdenum can be extracted as a by-product (Ajuria et al., 1990; Seidel, 1993). In dilute sulfuric acid, only oxidized molybdenum minerals are expected to dissolve, whereas the addition of an oxidizer should lead to the dissolution of sulfides such as molybdenite and jordisite (MoS_2) (Gupta, 1992). In the pH conditions used for uranium extraction, at pH below 2.5, molybdic acid (H_2MoO_4 or $MoO_3.2H_2O$) and cations (MoO_2^{2+} and more complex ones) are the main species in solution. At pH ranging from 6.5 to 2.5, of the dominant species are $HMoO_4^-$ and polyanions such as $Mo_6O_{13}^{2-}$ or $Mo_6O_{20}^{4-}$, for Mo concentrations > 0.03 mM. At higher pH, only molybdate anions (MoO_4^{2-}) are present (Gupta, 1992; Takeno, 2005). When iron and molybdenum coexist in a sulfate bearing solution, precipitation of ferrimolybdate ($Fe_2(MoO_{4)3}.nH_2O$) could occur at pH around 3.5 (Gupta, 1992). At higher pH, iron hydroxides or schwertmannite can precipitate and molybdates anions can be adsorbed on newly formed mineral phases (Antelo et al., 2012; Majzlan et al., 2004; Yu et al., 1999). Others precipitates, such as sodium molybdate ($Na_2MoO_4.2H_2O$), calcium molybdate ($CaMoO_4$) aluminium molybdate ($Al_2(MoO_4)_3$) or lead molybdate ($PbMoO_4$) could form in these conditions (Barling and Anbar, 2004; Gupta, 1992; Thompson et al., 1978).

Leaching experiments of molybdenum in magmatic rocks have led to contradictory results in Mo isotope composition in the leach solution. Siebert et al., (2003) suggest that no Mo isotope fractionation takes place during leaching of granitic rocks with a mild acid (24h). The Mo isotope composition of the leachates was indistinguishable from that of the granite. In contrast, Voegelin et al. (2012) performed leaching experiments on granite, basalt and orthogneiss rocks, with nitric acid (0.3 and 2 M) to avoid secondary mineral formation and adsorption on Fe, Mn (oxhyhydr)oxides and these authors reported a heavy Mo isotope enrichment in the leaching solution. The formation of secondary minerals could lead to Mo

isotope fractionation as Mo isotope fractionation takes place during adsorption of Fe (and Mn) hydroxides (Barling et Anbar, 2004; Goldberg et al., 2009b; Siebert et al., 2003; Wasylenki et al., 2006; Wasylenki et al., 2008).

The aim of this study was to quantify the isotope fractionation of molybdenum during acid leaching of uranium ores, under different conditions. For this purpose, we used a granitic uranium ore. Dilute sulfuric acid was used as the leaching solution, and the influence of various oxidizing agents, such as MnO_2, HNO_3 and H_2O_2, was tested.

2. Experimental procedure

2.1. Sample material

For this study, a powdered uranium ore standard reference, MIN D, was purchased from CETAMA (CETAMA, 2011), with particle size of 40 µm. MIN D is an intrusive uranium ore deposit, consisting of pyrite-bearing granite and granodiorite mylonites. The certified uranium concentration is 650 ± 16 µg/g (2 SD), with pitchblende being the only uranium mineral. Major and trace element concentrations are given in Table IV-1. Major elements concentrations are typical of granitic rocks. Pyrite could contain chalcophile and transition metal elements such as Cr, Co, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Ti, W, Zn, etc.

2.2. Leaching experiments

Leaching experiments were carried out in 60 ml Savillex® beakers using ~1 g of powder for each experiment. A summary of all the experiments is given in Table IV-2. The duration of each experiment ranged from 1 min to 24 h. The first leaching tests were done by adding 5 ml of 0.018 mol/L sulfuric acid to obtain a solid to liquid ratio of 1:5 so as to increase uranium recovery (Gadja et al., 2015). This acid concentration corresponded to a pH close to 1.45, which is expected to dissolve efficiently uranium and iron oxides. However, the reaction of the acid with the gangue led to an increase in pH to values between 3.8 and 4.0. A second set of tests was carried to maintain a free acid concentration high enough to maintain a pH close to 1.8 after the first minutes of reaction. This result was achieved by mixing the samples with 5 ml of deionized water and 50 µl of concentrated sulfuric acid (H_2SO_4 ~ 0.18M ; this corresponded to 92 g of acid/kg ore).

Others key parameters were tested in order to increase the uranium and/or molybdenum recovery. Experiments were done at 20 or 60°C, with or without stirring at 180 r.p.m. Addition of various oxidizing agents were also tested to increase Mo yields. MnO_2 powder was added to a level of 0.8 – 1.2 g/l, which is close to the optimal value reported for leaching uranium ores (Lottering et al., 2008; Roshani and Mirjalili, 2009a). The influence of

HNO_3 was also tested to increase the dissolution of uranium and particularly of molybdenum, with a concentration of 0.74 and 1.5 M. One leaching test was done using H_2O_2 at 0.47 M. Test #6 was done using solely water.

At each time step, solutions were centrifuged at 5630 rpm during ~ 10-12 min, except for experiments lasting less than 5 min: in this case, a 1 ml aliquot of these solutions was pipetted out and centrifuged during 3 min to limit the time of reaction. Residues were washed three times with deionized water and the washing solutions were grouped together with the initial leachate. To remove the remaining particles, the leaching solutions for the short time experiments were filtered with a 0.45 µm PTFE filter.

2.3. Elemental concentrations

Aliquots of supernatant leaching solutions were taken and directly diluted with 0.05 M HNO_3, for analysis with the the ICP-MS. Solid residual samples were dried at 120°C over ~ 3h. Solid aliquots were then digested using a concentrated HF-HNO_3 1:1 mixture at ~140 °C in closed Savillex® beakers. After evaporation, samples were taken up twice with hot concentrated HCl to remove remaining fluoride traces, and finally diluted in 8 M HNO_3.

Elemental concentrations were measured with a Thermo Element II ICP-MS at ENS Lyon. Major elements (Fe, Al, Mg, Ca and Na) as well as, elements forming sulfate complex: Mo, U, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Zr and Pb were analyzed using a calibration method. Accurate molybdenum concentrations were determined by isotope dilution with a Neptune Plus MC-ICP-MS.

Table IV-1: Major and trace element concentrations in uranium ore MIN D.

Major elements (wt. %)*									
SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	CaO	P_2O_5	TiO_2	MnO
75.3	11.5	3.9	2.3	1.2	0.7	0.9	0.2	0.2	2.3×10^2

Trace elements (µg/g)**																
Ag	Ba	Bi	Cd	Ce	Cr	Co	Cu	Dy	Eu	Er	Ga	Gd	Ho	La	Lu	Mo
0.6	322	1.6	0.3	38	17	3.5	21	1.1	0.5	1.7	23	6	0.6	16	0.8	20
Nd	Ni	Pb	Pd	Pr	Pt	Sm	Sn	Sr	Tb	Te	U	W	Y	Yb	Zn	Zr
17	9	28	0.8	5	0.1	4.3	21	57	0.5	0.3	652	10	1.2	1.2	43	78

*From CETAMA. **This study. Mo concentration, of 19.67 ± 0.46 ‰ (2SD), by isotope dilution and measurement with Neptune Plus MC-ICP-MS, other trace element concentrations were measured using Element II ICP-MS with uncertainty less than 5 %. See text for details.

Table IV-2: Leaching conditions for the different tests in this study.

Test #	**H_2SO_4 (M)**	**Oxidizer****	**T (°C)**	**pH**	**Duration**	**Mo–bearing phases**	**Mo species in solution**
1a	0.018	None	60	3.8 – 4.0	5 min – 24 h	Mo oxides	MoO_4^{2-}
1b	0.018	$Mn0_2$ 4 mg/g	60	3.8 – 4.0	15 min – 24 h	Mo oxides/ MoS_2	MoO_4^{2-}
1c*	0.018	None	60	3.8 – 4.0	1 min – 24 h	Mo oxides	MoO_4^{2-}
2a	0.018	HNO_3 0.74 M	20	1.8	15 min – 24 h	MoS_2	H_2MoO_4 or $(MoO_2)SO_4$
2b	0.018	HNO_3 0.74 M	60	1.8	15 min – 24 h	MoS_2	H_2MoO_4 or $(MoO_2)SO_4$
3	0.018	H_2O_2 0.47 M	60	5.0	8 h	MoS_2	H_2MoO_4 or $(MoO_2)SO_4$
4a*	0.18	None	20	1.8	1 min – 24 h	Mo oxides	H_2MoO_4 or Mo_5O_{14}•xH_2O
4b*	0.18	$Mn0_2$ 4 mg/g	20	1.8	5 min – 24 h	Mo oxides/ MoS_2	H_2MoO_4 or Mo_5O_{14}•xH_2O
5*	0.18	HNO_3 1.5 M	20	0.3 – 1.0	1 min – 24 h	MoS_2	H_2MoO_4 or $(MoO_2)SO_4$
6	Water	None	60	4.5	5 and 8 h	Mo oxides (Ilsemmanite)	MoO_4^{2-}

* Mechanically stirred. **quantities given as mg/g of ore or mol/L of solution.

2.4. Molybdenum separation and isotope measurements

Molybdenum purification from leachate solutions and samples residue was performed using a three-stage ion-exchange chromatography (Migeon et al., 2015). Sample residues were digested in acid mixtures. They were dissolved using 6 ml of concentrated HNO_3-HF 1:1 mixture at 120 °C in Savillex® beakers over at least 48 hours. After evaporation, the samples were redissolved several times with ~ 5 ml of hot concentrated HCl to remove remaining fluoride traces. Prior to Mo purification, a ^{97}Mo-^{100}Mo double-spike (DS) was added to the solution, such that 58.2 % of total Mo came from the double spike and 41.8 % from the sample (Rudge et al., 2009). Molybdenum was separated from uranium, matrix and interfering elements on an anion exchange resin (2 ml of AG1-X8, 100-200 mesh). Mo fraction was purified by washing remaining elements on a TRU-Spec™ resin column (1 ml, 100-150 μm). Samples were then loaded again on an AG1-X8 anion exchange resin to eliminate phosphate released from the TRU Spec™ resin. The purified Mo fractions were evaporated, diluted in HNO3 0.05 M, for isotope analysis. Measurements were performed on a Thermo Neptune Plus MC-ICP-MS at ENS Lyon, equipped with Jet cones and a CETAC Aridus II desolvating unit. The sensitivity was between 1200 to 1600 V/ppm (aspiration rate ~150 μl/min) at a sample concentration of 30 ng/ml. Details for sample purification, Mo isotope measurements and data processing are given in Migeon et al. (2015). The measured ^{98}Mo/^{95}Mo ratios were expressed with the delta notation, δ^{98}Mo, in per mil, relative to the NIST-SRM-3134 reference standard solution.

3. Results

The results of the leaching tests are reported in Table IV-3. Mo, U and Fe yields, calculated relative to their initial concentration in the ore are plotted as a function of the leaching time in Figure IV-1. The Mo isotope ratios are plotted in Figure IV-2.

3.1. Tests 1a-1c: H_2SO_4 0.018 M (pH 3.8-4.0)

The first series of experiments were carried with 0.018 M H_2SO_4 at a temperature of 60°C. Initial pH of the solution at this concentration was 1.4. Solutions in Tests 1a and 1c were not stirred while Test 1c was done with mechanical stirring. For Test 1b, we added MnO_2 as a powder to a level of ~4 g/kg ore. pH values measured in the leaching solution after centrifugation ranged between 3.8 and 4.0.

U, Mo and Fe yields were lower for the series of Tests 1a-c than for all the other tests (Figure IV-1). The maximum U yield was 25 %, well below reported industrial yields.

Maximum U yields were observed at the beginning of the experiments. They decreased with time and ended up between 4 and 9 %. There were no large differences in U concentrations between Tests 1a and 1b. Test 1c, with mechanical stirring, showed a more rapid decrease of U in solution between 1 and 15 minutes followed by a plateau between 15 minutes and 15 hours. Dissolution of Mo increased slightly with the addition of MnO_2 (Test 1b) to a value of ca. 22 % after 3 hours, whereas the other tests showed a lower and relatively constant Mo yield between 9 and 17 % from 5 minutes to 8 hours. After 15 hours, Mo yields decreased in all tests to values between 2 and 6 %. Precipitation of minerals over the course of the experiment was a major difference observed during the test with stirring (Test 1c). These minerals were grey, magnetic, and principally composed of iron and aluminum, but did not contain large amounts of Mo. In addition to uranium, molybdenum and iron, other elements were significantly released to the solution: Ca (23.0 %), Mn (16.8 %) Mg (9.7 %), while Al, Na, Co, Ni, Zn, Sr, Pd, Cd, Sn and REE amount to less than 5 %.

δ^{98}Mo in the solutions were higher for the series of Tests 1a-c (dilute sulfuric acid tests) than for all the other series of tests (Figure IV-2). As reported in Table IV-3, δ^{98}Mo (± 2 SE) in the solutions varied between 1.01 ± 0.03 ‰ and 1.50 ± 0.02 ‰ for the experiment without stirring (Test 1a), and between 0.96 ± 0.10 ‰ and 1.69 ± 0.00 ‰ for the experiment with stirring (Test 1c). In all cases, the leachates were enriched in heavy isotopes compared to the δ^{98}Mo value of 0.31 ± 0.05 ‰ (2 SD) measured for the initial MIN D ore (Figure IV-2). The Mo isotope compositions of the residual solids were measured for Test 1a. Their δ^{98}Mo values are positive and vary from 0.03 to 0.21 ‰ (Table IV-3). Bulk δ^{98}Mo values (residual solids + leach solution), calculated by a mass balance equation, have an average of 0.26 ± 0.12 ‰ (2 SD) similar to the initial MIN D ore, which shows that all the Mo could be accounted for. From 1 minute to 3 hours, an increase in Mo concentration was correlated with a decrease of the δ^{98}Mo values, while from 3 to 24 hours, an inverse relation was observed (Figure IV-2, Table IV-3).

Table IV-3: Results of the leaching experiments.

Time	Mo (%)	U (%)*	Fe (%)*	$\delta^{98}Mo_{liquid}$ (‰)	$\delta^{98}Mo_{solid}$ (‰)	$\delta^{98}Mo_{bulk}$ (‰)**	$\Delta^{98}Mo_{liquid-solid}$ (‰)
H_2SO_4 0.018 M 60°C pH 3.8-4.0 (Test 1a)							
5 mn*	11.93	25.10	1.72	-	-	-	-
15 mn	12.39	19.22	2.33	1.16	0.19	0.31	0.97
30 mn*	11.80	22.36	3.05	-	-	-	-
45 mn	17.08	16.38	3.54	1.01	0.21	0.33	0.79
1 h*	11.05	17.57	3.48	-	-	-	-
1 h 30*	13.05	17.24	4.89	-	-	-	-
2 h*	17.22	15.43	5.24	-	-	-	-
3 h	15.00	13.83	4.93	1.07	0.03	0.18	1.04
4 h*	11.18	12.24	6.30	-	-	-	-
5 h*	8.93	12.32	5.20	-	-	-	-
6 h*	14.55	12.47	6.23	-	-	-	-
7 h*	14.84	12.78	6.08	-	-	-	-
8 h	15.06	9.71	5.10	1.10	0.13	0.27	0.97
15 h*	5.51	7.88	4.37	-	-	-	-
24 h	5.97	6.04	2.89	1.50	0.19	0.24	1.31
H_2SO_4 0.018 M + MnO_2 60°C pH 3.8-4.0 (Test 1b)							
15 mn*	16.52	23.76	2.69	-	-	-	-
45 mn*	17.09	20.14	4.03	-	-	-	-
3 h*	21.93	16.49	5.88	-	-	-	-
8 h*	16.93	12.44	6.20	-	-	-	-
24 h*	5.58	8.95	4.40	-	-	-	-
H_2SO_4 0.018 M 60°C pH 3.8-4.0 Agitation (Test 1c)							
1 mn	7.21			1.14	-	-	-
2 mn	6.36			1.16	-	-	-
5 mn	7.63	25.10	1.72	1.10	-	-	-
15 mn	18.25	21.29	2.44	0.96	-	-	-
45 mn	13.91	16.18	4.03	1.11	-	-	-
3 h	14.44	10.86	5.75	1.00	-	-	-
15 h*	10.94	8.84	7.43	-	-	-	-
18 h*	2.50	6.18	4.91	-	-	-	-
20 h*	2.46	6.93	6.18	-	-	-	-
24 h	2.13	4.31	3.61	1.69	-	-	-

Table IV-3 (continued).

Time	Mo (%)	U (%)*	Fe (%)*	$\delta^{98}Mo_{liquid}$ (‰)	$\delta^{98}Mo_{solid}$ (‰)	$\delta^{98}Mo_{bulk}$ (‰)**	$\Delta^{98}Mo_{liquid-solid}$ (‰)
H_2SO_4 0.018 M + HNO3 0.74 M 20°C pH 1.8 (Test 2a)							
15 mn	46.96	67.26	35.56	0.45	-	-	-
45 mn	52.75	74.13	36.11	0.46	-	-	-
3 h	52.99	87.69	36.21	0.44	-	-	-
8 h	50.97	91.34	48.32	0.54	-	-	-
24 h	47.38	89.01	51.54	0.59	-	-	-
H_2SO_4 0.018 M + HNO3 0.74 M 60°C pH 1.8 (Test 2b)							
15 mn	47.82	86.35	39.45	0.47	0.07	0.25	0.40
8 h	42.01	84.05	51.37	0.68	-0.05	0.27	0.73
24 h	47	83.79	58.45	0.70	-0.16	0.26	0.86
H_2SO_4 0.018 M + H_2O_2 60°C pH 5.0 (Test 3)							
8 h	45.36	4.25	0.54	0.49	0.05	0.24	0.45
H_2SO_4 0.18 M 20°C Stirring pH 1.8 (Test 4a)							
1 mn	40.43	42.86	8.04	0.44	-	-	-
2 mn*	37.65	47.41	9.97	-	-	-	-
5 mn	41.08	50.29	19.29	0.55	-	-	-
15 mn	41.07	53.19	21.85	0.52	-	-	-
45 mn	32.79	53.85	31.11	0.70	-	-	-
1 h 30	26.39	56.06	37.32	0.78	-	-	-
3 h	25.78	57.91	42.52	0.74	-	-	-
8 h	23.07	78.09	44.07	0.76	-	-	-
24 h	18.60	74.65	50.61	0.87	-	-	-

Table IV-3 (end).

Time	Mo (%)	U (%)*	Fe (%)*	$\delta^{98}Mo_{liquid}$ (‰)	$\delta^{98}Mo_{solid}$ (‰)	$\delta^{98}Mo_{bulk}$ (‰)**	$\Delta^{98}Mo_{liquid-solid}$ (‰)
H_2SO_4 0.18 M + MnO_2 20°C Stirring pH 1.8 (Test 4b)							
1 mn*	49.21	60.15	13.94	-	-	-	-
5 mn	41.64	54.53	22.41	0.53	-	-	-
15 mn	37.83	57.43	26.04	0.54	-	-	-
45 mn	37.52	72.84	39.61	0.60	-	-	-
1 h 30	39.86	74.79	42.61	0.69	-	-	-
3 h	32.44	74.86	39.75	0.72	-	-	-
8 h	29.61	77.36	39.20	0.73	-	-	-
24 h	28.37	87.93	41.87	0.71	-	-	-
H_2SO_4 0.18 M + HNO_3 1.5 M 20°C pH 0.3-1.0 (Test 5)							
1 mn*	61.38	65.38	27.31	-	-	-	-
2 mn*	64.71	68.04	29.39	-	-	-	-
3 mn	74.90	68.64	32.48	0.35	-	-	-
5 mn*	77.23	88.97	41.17	-	-	-	-
10 mn*	72.74	78.73	39.47	-	-	-	-
15 mn	79.56	90.50	48.02	0.36	-	-	-
45 mn	81.19	90.57	46.41	0.39	-	-	-
3 h*	78.55	91.84	51.66	-	-	-	-
8 h	78.59	98.44	63.30	0.42	-	-	-
24 h*	75.00	93.57	63.36	-	-	-	-
Deionized water 60°C pH 4.5 (Test 6)							
5 h	36.00	2.34	0.91	0.68	0.00	0.24	0.69
8 h	20.40	1.46	0.56	0.84	-	-	-

*Mo, U and Fe concentrations analyzed with Element II ICP-MS, with uncertainty less than 5 %. Mo concentrations and δ^{98}Mo analyzed by isotope dilution and measured with Neptune Plus MC-ICP-MS, with uncertainty less than 0.02 ‰ (2 SE). Yields are calculated relatively to the initial concentrations in the ore **$\delta^{98}Mo_{bulk}$ (‰) calculated by mass-balance equation (solids + leach solution). -: Not analyzed.

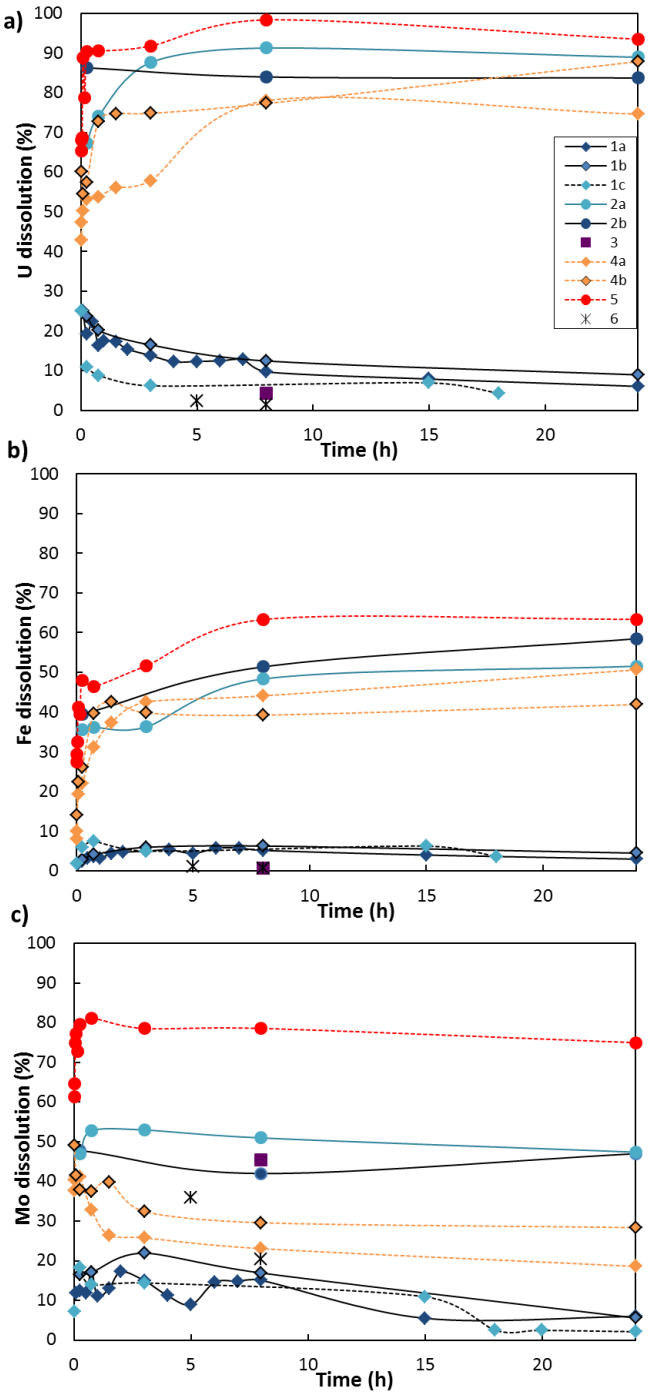

Figure IV-1: Yields for U, Mo and Fe in leaching solutions as a function of time during leaching of a granitic uranium ore for different experimental conditions given in Table IV-2. Colored and black lines represent tests at 20°C and 60°C, respectively. Dashed lines stand for tests with mechanical stirring. Blue lines: experiments with 0.018 M H_2SO_4; orange and red lines: experiments with 0.18 M H_2SO_4. Diamond symbols: no addition of oxidizer; circles: addition of HNO_3. Violet square: test with 0.018 M H_2SO_4 at 60°C with addition of H_2O_2. Cross: tests with deionized water at 20°C. Symbols with black contours are for tests with MnO_2.

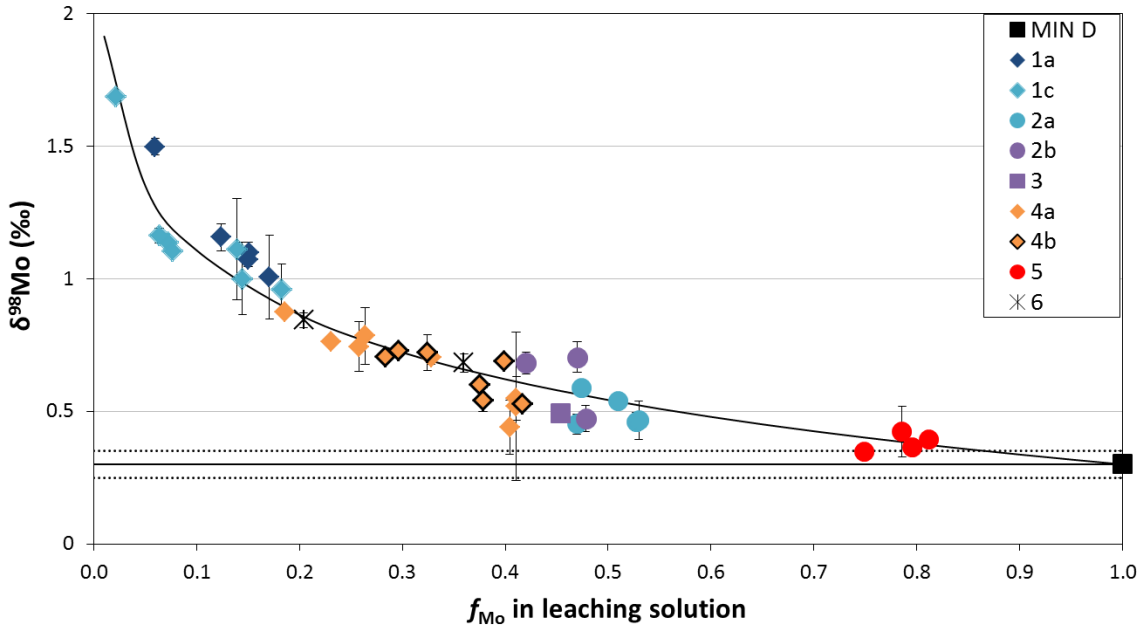

Figure IV-2: Molybdenum isotope compositions of solutions as a function of Mo yield during leaching of a granitic uranium ore for different experimental conditions detailed in Table IV-2.

Same symbols as in Figure IV-1. The bulk composition of the starting material (MIN D uranium ore) is represented by the black square, as well as by the horizontal straight line and the dashed lines (± 2 SD). The black curve was calculated for Rayleigh distillation model with a fractionation factor of 1.00035 but this model is not consistent with our data (see text for details).

3.2. Tests 2a-2b: H_2SO_4 0.018 M and HNO_3 0.74 M (pH 1.8)

These tests were conducted with a mixture of 0.018 M sulfuric acid and 0.74 M nitric acid at two temperatures: 20 °C (Test 2a) and 60 °C (Test 2b). Uranium dissolution was more efficient at higher temperature and reached a plateau after 15 minutes, between 83.8% and 86.4%. At 20°C, U yield started at 67.3 % at 15 minutes and reached a plateau after 3 hours, between 87.7 % and 91.3 %. In both tests, Fe yields varied between 35.6 and 58.5 % (Figure IV-1b) while Mo yields were rather constant, between 42.0 and 47.8 % at 60°C and between 47 and 53 % at 20°C (Figure IV-1c). High levels of P, Ca (~ 75 %) and REE were observed.

δ^{98}Mo values ranged between 0.45 and 0.59 ‰ for the tests conducted at 20 °C, and between 0.47 and 0.70 ‰ at 60 °C (Figure IV-2), with similar temporal evolutions. δ^{98}Mo of the residual solids measured for Test 2b vary from -0.16 to 0.07 ‰. Again, bulk δ^{98}Mo values (residual solids + leach solution) calculated by mass balance have an average of 0.26 ± 0.02 ‰ (2 SD) similar to the initial ore, which indicates that no Mo was lost during the experiments.

3.3. Test 4: H_2SO_4 0.18 M (pH 1.8)

Higher concentrations of H_2SO_4 were used in these experiments to reach a quantitative yield of uranium in the leaching solutions. This corresponds to an addition of 92 g H_2SO_4/T ore (Test 4a). A second test was done in the same conditions, but with the addition of ~4 g/kg ore MnO_2 (Test 4b) as this oxidizer is also used in the industry. In both cases, the pH of the solution was 1.8.

We obtained a maximum U dissolution close to 78 and 88 % for Tests 4a and 4b, respectively. The leaching was more efficient with the addition of MnO_2, with an initial uranium yield around 60 % and a plateau was reached 45 minutes later (Figure IV-1a). A similar trend was also observed for the Mo and Fe yields. Dissolution of Mo was more efficient 1 minute after the beginning of the experiment (49 %) for Test 4b and showed a small decrease in the following 15 min and increased again at 45 minutes (38 %) then decreased afterwards. For Test 4a, Mo yields were around 41 % from 1 min to 15 min and decreased thereafter. Fe dissolution increased progressively from 8 to 51 % for Test 4a and from 14 to 42 % for Test 4b. The iron dissolution was more rapid with the addition of MnO_2, but a slight decrease was observed after 3 hours. The rapid increase in U dissolution, after 3 hours, seems coupled with the concentration of iron >1.2 g/L (corresponding to more than 40 % of iron dissolution).

While the overall Mo yields decreased with time during the experiments, δ^{98}Mo values increased from 0.44 to 0.87 ‰ in Test 4a, and from 0.53 to 0.73 ‰ with the addition of MnO_2 in Test 4b (Figure IV-2).

3.4. Test 5: H_2SO_4 0.18 M and HNO_3 1.5 M (pH= 1.8)

Test 5 was carried out in order to increase the dissolution of molybdenum, following Vizsolyi and Peters (1980). From 1 to 15 min, the Mo yield increased from 61 to 81 %. From then on, a slight decrease in Mo yield was observed until 75 % after 24 h. Uranium yields sharply increased from 65 % to 89 % during the first 5 minutes then reached a maximum at 98 % after 8 hours. Iron yields increased from 27 to 63 % in the same time. The high HNO_3 concentration increased slightly the yield of other elements, compared to Tests 2a and 2b.

From 1 to 15 min, δ^{98}Mo values of the solutions averaged 0.30 ± 0.02 ‰ (2 SE), which is similar to that of the initial ore (0.31 ± 0.05 ‰), then increased up to 0.42 ‰ (Figure IV-2).

3.5. Other leaching experiments

One leaching experiment was done with H_2SO_4 0.018 M and H_2O_2 1.43 % over 8 hours at pH 5 (Test 3). A high dissolution of Mo was observed (45 %), with a δ^{98}Mo of 0.49 ‰. U and Fe were only weakly dissolved, with yields of 4.2 % and 0.5 %, respectively. The notable difference with a similar leaching experiment without H_2O_2 (Test 1a) was a higher dissolution of elements such as Mo, W, Cd, Pd, Ca, REE and Co, while U and Fe showed much lower yields (Table IV-3).

A leaching experiment using only water (Test 6) was performed in order to test for the presence of water soluble molybdenum hydroxides, such as ilsemannite ($Mo_3O_8.nH_2O$). Measurements were done after 5 and 8 hours, with yields of 36 and 20 %, respectively, at pH close to 5.5. δ^{98}Mo values were 0.68 and 0.84 ‰ for these two experiments (Figure IV-2). Other elements gave yields between 0 to 2 %.

4. Discussion

In the various leaching experiments, the most critical parameters were the concentration of sulfuric acid, the presence of an oxidizing agent and the pH. The influence of each of these parameters is discussed in what follows. The very fine powder of the starting material MIN D hampered a direct identification of the Mo-bearing solid phases. However, the contrasted reactivity to various leaching conditions was used to infer the nature of the Mo reservoirs.

4.1. Influence of leaching conditions on dissolution and precipitation of mineral phases

4.1.1. Uranium and iron

For the tests using only sulfuric acid at pH 4 (Tests 1a-b-c), the fraction of dissolved uranium was lower than 25 % and decreased with time. In the absence of a strong oxidizing agent such as HNO_3, the experimental dissolution of uraninite has been shown to be a function of pH. At pH 4, the rate of dissolution is significantly lower to begin with (Eary et Cathles, 1983 ; Grandstaff, 1976). However the decrease in yield still needs to be explained. An interpretation is that uranium dissolution can be clearly linked with the iron dissolution, as indicated in reaction 1. The efficient dissolution of U (>70 %) is reached when the concentration of iron is greater than 1.2 g/L, as expected in the industrial process (Michel, 1997; Seidel, 1993). Thus the low solubility of Fe in the pH 4 experiments limits the rate of uraninite dissolution. However at pH < 1.8 (Tests 2a-b, 4a-b, 5), there is a combination of two factors that enhance dissolution : there is more iron in solution and according to

reaction 1 this enhances UO_2 dissolution and the lower pH is an additional factor as the rate of dissolution is a direct function of pH.

Similarly to uranium, the increase in iron dissolution (42 to 63 % yields) is influenced by the normality of sulfuric acid and the addition of an oxidizing agent, corresponding to more acidic conditions. For pH>4, the Fe yield was less than 7.4 % and decreased with time. Iron behavior in solution is largely a function of pH. As mentioned above, ferric iron is soluble at pH < 2.5. For higher pH, precipitation of iron hydroxides ($Fe(OH)_3$) or schwertmannite in the presence of sulfate ions could occur, explaining the decrease of iron yield with time. Finally, the decrease of uranium concentration with time could reflect its precipitation or its adsorption onto pyrite, iron hydroxides or schwertmannite.

4.1.2. Molybdenum

In sulfuric acid and water media, only Mo oxides such as ilsemannite ($Mo_3O_8.nH_2O$), ammonium, sodium, potassium and magnesium molybdates are expected to get dissolved (Elvers et al., 1999; Gupta, 1992; Lehto and Hou, 2011). For the ore used in our experiments (MIN D), this corresponds to a yield of ~ 42 % Mo (Figures IV-1 and IV-2, Tests 1a, 1c, 4a, 6), which indicates that 42 % of the initial Mo reservoir is in the form of Mo oxides.

The addition of MnO_2 is expected to dissolve molybdenum sulfides (MoS_2) by oxidative dissolution, according to the reaction (Gupta, 1992):

$$MoS_2 + 9MnO_2 + 15H^+ \rightarrow HMoO_4^- + 2HSO_4^- + 9Mn^{2+} + 6H_2O \qquad \text{(IV-2)}$$

However, the presence of MnO_2 did not seem to increase significantly Mo yields (Tests 1b and 4b, Figure IV-1). According to Gupta (1992), the dissolution of molybdenite with MnO_2 is effective only in a strong sulfuric acid media, which was not the case in our study. In hydrometallurgy, nitric acid is used as a leaching agent for the dissolution of sulfides, which are known to contain molybdenum. As expected, the Mo yields increased with the addition of nitric acid from ~ 50 % to ~ 80 % (Figure IV-1) between Test 2a (0.74 M HNO_3 +0.018 M H_2SO_4) and Test 5 (1.5 M HNO3 + 0.18 M H_2SO_4), according to the reaction (Gupta, 1992):

$$MoS_2 + 6HNO_3 \rightarrow H_2MoO_4 + 2H_2SO_4 + 6NO \qquad \text{(IV-3)}$$

Molybdic acid (H_2MoO_4) is expected to be the stable species in solution (reaction IV-3, Table IV-2). However, molybdic acid has a low solubility in nitric acid (~0.039 mol/L in 1 M HNO_3), according to Cannon (1959) and Ferris (1961). However, with a maximum concentration of 3.5×10^{-5} mol/L, the maximum solubility of molybdic acid was never reached

in our experiments. In the presence of H_2SO_4, Mo could form $(MoO_2)SO_4$ complexes, according to the reaction (Gupta, 1992):

$$H_2MoO_4 + H_2SO_4 \rightarrow (MoO_2)SO_4 + 2H_2O \quad \text{(IV-4)}$$

Thus both H_2MoO_4 and $(MoO_2)SO_4$ were the main species in solution.

The addition of hydrogen peroxide had an effect similar to nitric acid on Mo yield, with an increase from ~19 % to ~55 % (Tests 1a and 3, Figure IV-2). Reaction between MoS_2 and H_2O_2 formed $Mo(SO_4)_2$, according to the following reaction (Moazemi Goodarzi et al., 2014):

$$MoS_2 + 8H_2O_2 \rightarrow 8H_2O + Mo(SO_4)_2 \quad \text{(IV-5)}$$

On the basis of these observations, one can infer that Mo in the MIN D ore sample could be contained at ca. 42 % in the form of oxidized minerals soluble in water and H_2SO_4, while the remaining was most likely contained in sulfides. This result was confirmed by the very low yields of iron and chalcophile elements in the water-only experiment (Test 6). A minimum of ~ 40 % of Mo could come from jordisite (amorphous MoS_2), which is soluble in HNO_3 and insoluble in H_2SO_4 and water (Gupta, 1992), and/or from pyrite or other sulfide minerals. A third reservoir could be represent by silicate minerals (up to 20% of Mo), where Mo could be trapped in their structure and not dissolved with water and sulfuric acid.

4.2. Fractionation of Mo isotopes in leaching solutions

All leaching experiments lead to an enrichment in heavy Mo isotopes in the leaching solution relative to the initial ore (δ^{98}Mo = 0.31 ‰), with enrichments ranging between 0.04 and 1.38 ‰ (Table IV-3). Leaching conditions, especially at pH<1, are not expected to result in the formation of secondary Mo minerals and Mo adsorption on Fe- or Mn-oxide-hydroxides (Voegelin et al., 2012). In contrast, for the experiments with lower Mo yields, the conditions were such that secondary mineral formation and/or adsorption could have played a role in Mo isotope fractionation. In addition, enrichment in heavy Mo isotopes in the solution indicates that fractionation cannot be due to a kinetic effect, as this should have produced an enrichment in light isotopes in solution. In order to interpret the Mo isotope observations, we consider below various possible models, starting with the simplest.

Given the shape of the relation between δ^{98}Mo and the fraction of Mo during leaching (Figure IV-2), it is reasonable to first consider a Rayleigh distillation model. This model requires that Mo released in solution at each time step is fractionated from the solid but is then isolated. It is possible to fit the Mo isotope data using such a model with a fractionation

factor α of 1.00035 (Figure IV-2). A main concern with this model is that, from a practical viewpoint, the experiments were stirred and thus the solution and the solid powder were always in contact. Thus, the requirements of a Rayleigh distillation are not fulfilled.

A second type of model considers that two types of Mo-bearing phases are dissolved. Mo-bearing sulfides (Phase 1) are dissolved with oxidants such as nitric acid and hydrogen peroxide, whereas Mo oxides (Phase 2) are dissolved with water and sulfuric acid. We assumed that the equilibrium isotope fractionation factors (α_1 and α_2) between mineral and solution are distinct for these two mineral phases. An additional assumption is that one of the mineral phases (e. g Phase 2) dissolves more efficiently than the other, such that its mode goes linearly to zero for a given value of the fraction of molybdenum in solution. In this context, the mass balance equation can be written:

$$f_{Mo} + f_S^1 + f_S^2 = 1 \quad \text{(IV-6)}$$

where f_S^1 and f_S^2 represent the mass fraction of Mo in mineral phases 1 and 2, respectively and f_{Mo} is the Mo fraction in the leach solution contributed by the two mineral phases.

The Mo isotope ratio (^{98}Mo/^{95}Mo) in the bulk system R_{Mo} can thus be written as:

$$R_{Mo} = R_{Mo}^d \left(f_{Mo} + \alpha_1 f_S^1 + \alpha_2 f_S^2 \right) \quad \text{(IV-7)}$$

with R_{Mo}^d, the dissolved Mo isotope ratio. Given f_1^0 (resp. f_2^0) the initial mass fraction of Mo in mineral Phase 1 (resp. Phase 2), for $f_{Mo} \leq f_2^0$:

$$R_{Mo}^d = \frac{R_{Mo}}{f_{Mo} + \alpha_1 \left(1 - f_2^0\right) + \alpha_2 \left(f_2^0 - f_{Mo}\right)} \quad \text{(IV-8)}$$

For $f_{Mo} \geq f_2^0$, this equation becomes:

$$R_{Mo}^d = \frac{R_{Mo}}{f_{Mo} + \alpha_1 \left(1 - f_{Mo}\right)} \quad \text{(IV-9)}$$

This model can be used to give a reasonable fit of the Mo isotope data (Figure IV-3). We chose to fit the data with an initial fraction of Phase 2 (f_2^0) of 0.42, corresponding to the maximum Mo yield obtained with water and sulfuric acid, supposedly originating from Mo oxides. The model parameters are f_1^0 = 0.4 (initial fraction of Phase 1, i.e. sulfides), α_1 = 0.99965 and α_2 = 0.9981 (Figure IV-3). It should be noted however that the model curve with a single value of the parameters does not fit the apparent curvature of the data. The temporal variations of δ^{98}Mo for H_2SO_4-only tests show increasing fractionation with decreasing yields. Such trends are not explained by the dissolution of two mineral phases. Thus, we consider that while this model may explain part of the observations, it does not give an accurate representation of our experiments.

Based on these considerations, we developed two alternative models to explain our Mo leaching experiments. The approach was to use box models that include the various processes identified during the experimental leaching tests of the MIN D granite. A key observation was that in the experiments using only sulfuric acid, the fraction of dissolved Mo increased in the first hours to decrease by 10-20 % in the next 24 hours. This means that in addition to leaching a competitive process of adsorption or precipitation took place. As mentioned above, since the pH of the solution increased, it could correspond to the precipitation of Fe hydroxides or possibly schwertmannite as the solutions contained sulfates.

As discussed above, a Rayleigh distillation would properly represent the leaching process only if the dissolved fraction at each time increment was physically isolated from the solid. We thus considered two modifications of the Rayleigh distillation model (Model I and Model II) where such 'isolation' could have taken place.

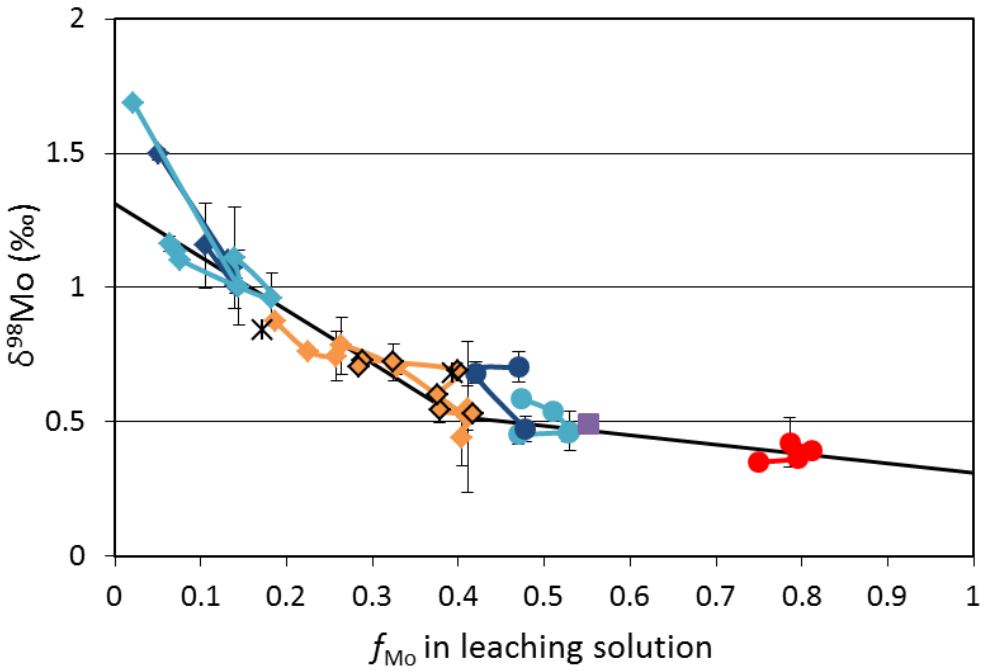

Figure IV-3: Two-Mo reservoir model for δ^{98}Mo evolution of the MIN D granite during leaching experiments.
Tests with Mo yields < 42 % (f_{Mo} < 0.42) suggest dissolution of Mo oxides with water and sulfuric acid. Higher Mo yields could correspond to the dissolution of sulfide phases containing Mo (MoS_2 and/or FeS_2). Errors bars were in 2 SD.

Model I:

A possible solution for isolation of Mo released during leaching is that the dissolved Mo can get adsorbed onto Fe hydroxides or schwertmannite formed during the experiments or present in the starting material. In this case, isotope fractionation would not only be controlled by dissolution but also by adsorption. In this case, the behavior of Mo isotopes would bear some analogies with Fe isotopes that exhibit a similar behavior whereby the apparent isotope fractionation produced during leaching is in fact controlled by secondary reactions (Kiczka et al., 2010).

Taking into account a reversible dissolution-precipitation reaction for solid Mo and a reversible adsorption of the dissolved Mo, this can be written as:

$$\frac{dn_{98}^{s}}{dt} = -k_{98}^{s} n_{98}^{s} + k_{98}^{p} n_{98}^{d}$$

$$\frac{dn_{98}^{ads}}{dt} = k_{98}^{ads} n_{98}^{d} - k_{98}^{des} n_{98}^{ads}$$

$$\frac{dn_{98}^{d}}{dt} = k_{98}^{s} n_{98}^{s} + k_{98}^{des} n_{98}^{ads} - k_{98}^{p} n_{98}^{d} - k_{98}^{ads} n_{98}^{d} \quad \text{(IV-10)}$$

where k_{98}^{s}, k_{98}^{p}, k_{98}^{ads} and k_{98}^{des} represent the first-order kinetic constant of dissolution, precipitation, adsorption, and desorption for ^{98}Mo while n_{98}^{s}, n_{98}^{ads} and n_{98}^{d} are the number of moles of ^{98}Mo in the solid, adsorbed and dissolved phase, respectively. Three similar equations can be written for ^{95}Mo. The equilibrium fractionation factors between dissolved Mo and precipitated Mo (IV-11), and between adsorbed Mo and Mo in solution (IV-12) can be written as:

$$\alpha_{s} = \frac{\left(\frac{k_{98}^{s}}{k_{95}^{s}}\right)}{\left(\frac{k_{98}^{p}}{k_{95}^{p}}\right)} \quad \text{(IV-11)}$$

$$\alpha_{ads} = \frac{\left(\frac{k_{98}^{ads}}{k_{95}^{ads}}\right)}{\left(\frac{k_{98}^{des}}{k_{95}^{des}}\right)} \quad \text{(IV-12)}$$

The system of six coupled linear ordinary differential equations was solved numerically using the Matlab™ software. The input parameters were adjusted so as to fit the observations as plotted in Figure IV-4 and Table IV-4.

Model II :

It has been shown that in some conditions molybdate ions can polymerize to form heavy Mo bearing species (e.g. Ozeki et al., 1988). If we consider that these polymers do not exchange isotopically with the Mo monomers then, it could mimic a Rayleigh process. Taking into account a reversible dissolution-precipitation reaction for solid Mo and a reversible polymerization of dissolved Mo, the following equations for ^{98}Mo can be written:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_{98}^{s}}{dt} &= -k_{98}^{s} n_{98}^{s} + k_{98}^{p} n_{98}^{d} \\
\frac{dn_{98}^{d}}{dt} &= k_{98}^{s} n_{98}^{s} - k_{98}^{p} n_{98}^{d} - k_{98}^{pol} n_{98}^{d} + k_{98}^{depol} n_{98}^{pol} \\
\frac{dn_{98}^{pol}}{dt} &= k_{98}^{pol} n_{98}^{d} - k_{98}^{depol} n_{98}^{pol}
\end{aligned} \qquad \text{(IV-13)}$$

where k_{98}^{s} and k_{98}^{p} represent the kinetic constant of dissolution and precipitation for ^{98}Mo, respectively, while n_{98}^{s}, n_{98}^{pol}, and n_{98}^{d} are the number of moles of ^{98}Mo in the solid, polymerized and dissolved phase, respectively. The constants k_{98}^{pol} and k_{98}^{depol} represent kinetic constants for polymerization and depolymerization, respectively. The equilibrium fractionation factor between polymerized Mo and its monomer in solution can thus be expressed as:

$$\alpha_{pol} = \frac{\left(\frac{k_{98}^{pol}}{k_{95}^{pol}}\right)}{\left(\frac{k_{98}^{depol}}{k_{95}^{depol}}\right)} \qquad \text{(IV-14)}$$

The fractionation factor between the polymerized species and the monomer ($Mo_6O_{19}^{2-}$ and MoO_4^{2-}, respectively) was theoretically calculated by Wasylenki et al. (2011) and was shown to be equal to ~2.7 ‰ at room temperature. Dissolution was assumed here to follow an equilibrium fractionation. The same set of equations can be written for ^{95}Mo. These equations represent coupled linear ordinary differential equations and for the sake of simplicity we assumed first order reaction kinetics but more complex formalism could also be considered in the case of adsorption (Figure IV-5 and Table IV-5).

4.3. Model results

Model I

The model I including precipitation, adsorption and desorption aimed specifically at explaining the reduction in Mo yields observed during leaching experiments using H_2SO_4 only. It turns out that it is possible to find a set of input parameters that matches roughly the time series corresponding to these experiments. As a first step the relative values of the dissolution equilibrium constant were adjusted relative to the adsorption kinetic constant to produce the appropriate fraction of dissolved Mo over the timescale of the experiments. As a second step the fractionation factors during leaching/precipitation and adsorption/desorption were adjusted to give the best match between the model and the observations. This model is not meant to provide a fully quantitative representation of the observations. The value of the fractionation factor α_{ads} during adsorption was chosen to match experimental determinations of Mo isotope fractionation onto Fe hydroxides (Goldberg et al. 2009a) and Mn oxides (Wasylenki et al., 2011), $\Delta^{98}Mo_{ads_}MoO_4$, which is approximately 1-2‰, depending on the nature of the adsorbent. As it was unclear whether the data require that the dissolution/precipitation itself caused isotope fractionation, we tried two possibilities, a case with no fractionation and a case with fractionation. It turns out that a better match of individual leaching experiments can be obtained when there is an equilibrium isotope fractionation associated with the leaching, which is consistent with the enrichment in heavy isotopes in solution. This is analogous with what has been found for the leaching of Fe from silicate minerals (Kiczka et al., 2010).

First, the appropriate fraction of dissolved Mo over the timescale of the main four experiments was adjusted: ~ 20 % for the Tests 1 a and c, ~ 42 % for the Tests 4 a and b, ~ 56 % for the Tests 2 a and b and ~ 85 % for the Test 5 (Figures IV-4 a-d and Figures IV-5 a-d). This progressive adjustment corresponds mathematically to an increase of the dissolution and desorption equilibrium constants and a decrease of the adsorption kinetic constants. Precipitation kinetic constants were found to be similar over the entire range of Mo yields suggesting no or a little influence of precipitation on our experiments (Table IV-4).

In the Tests 1a and 1c with a maximum Mo yield of ~ 20 %, precipitation and adsorption are the dominant processes relative to the leaching and desorption (Table IV-4). These models adjustments could reflect the data with a limited dissolution due to the low H_2SO_4 concentration (0.018 M). Furthermore, the progressive decreases of Mo yield (Figure IV-4a) with time could be attributed to precipitation and/or adsorption of Mo onto Fe hydroxides at pH 4. We have considered a case where adsorption was reversible (i.e. desorption is not kinetically inhibited) as there was no objective reason to consider irreversible adsorption. If we consider only a kinetic fractionation (enhancing the light Mo isotope in the adsorbate and the precipitate) during adsorption and precipitation, the most fractionated Mo isotope data are not fitted properly. Using an equilibrium fractionation

during adsorption/desorption, we are able to fit these data (Figure IV-5a and IV-6a). The dissolution and desorption constants increase in the Tests 4 a and 4b possibly due to a higher H_2SO_4 concentration (0.18 M). At pH 1.8, the adsorption rate constants are smaller than in the Tests 2a and 2b, but large enough to produce a decrease of the Mo yield with time (Figure IV-4b). Mo isotope compositions could be explained both with and without equilibrium fractionation during adsorption/desorption (Figure IV-5b and IV-6a). In Tests 2a and 2b the dissolution rate constants are similar to those of Tests 4a and 4b and could reflect the effect of the nitric acid addition on the Mo leaching rate relative to the low H_2SO_4 concentration (0.018 M). The adsorption constants decrease slightly, which explains that the dissolved Mo values reach a plateau without decrease of the Mo yields over the timescale (Figure IV-4c). Both models with and without equilibrium fractionation during desorption can fit the data (Figure IV-5c and IV-6c). In the experiments with high Mo dissolution close to ~ 85 %, the adsorption rate constants the leaching process becomes dominant.

Table IV-4: Input parameters used for models I.

Rate constant	Model I (a) Tests 1 a and c		Model I (b) Tests 4 a and b		Model I (c) Tests 2 a and b		Model I (d) Test 5	
	No desorption	With desorption	No desorption	With desorption	No desorption	With desorption	No desorption	With desorption
Dissolution								
k^s_{98}	3.0018×10^{-5}	3.0018×10^{-5}	5.0007×10^{-4}	5.0007×10^{-4}	5.0005×10^{-4}	5.0005×10^{-4}	6.0003×10^{-4}	6.0003×10^{-4}
k^s_{95}	3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}
Precipitation								
k^p_{98}	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}
k^p_{95}	2.002×10^{-4}	2.001×10^{-4}	5.0012×10^{-4}	5.0×10^{-4}	3.001×10^{-4}	3.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}
Adsorption								
k^{ads}_{98}	8.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}
k^{ads}_{95}	8.002×10^{-4}	8.002×10^{-4}	3.001×10^{-4}	3.0008×10^{-4}	2.0008×10^{-4}	2.0005×10^{-4}	3.0017×10^{-5}	3.001×10^{-5}
Desorption								
k^{des}_{98}	1.0×10^{-5}	1.0006×10^{-5}	2.0×10^{-4}	2.0005×10^{-4}	3.0×10^{-4}	3.001×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.0005×10^{-4}
k^{des}_{95}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
α_s	1.0016	1.0011	1.0004	1.0001	1.0004	1.0001	1.0001	1.0001
α_{ads}	0.9998	0.9992	0.9997	0.9995	0.9996	0.9994	0.9994	0.9994

k^s: dissolution rate constant, k^{ads}: adsorption rate constant, k^{des}: desorption rate constant, k^p: precipitation rate constant. Subscript 98 and 95 correspond to the isotopes ^{98}Mo and ^{95}Mo.

Table IV-5: Input parameters used for models II.

Rate constant	Model II	
	Leaching	**Leaching + polymerization**
Dissolution		
k^s_{98}	5.007×10^{-3}	5.007×10^{-3}
k^s_{95}	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}
Precipitation		
k^p_{98}	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}
k^p_{95}	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}
Polymerization		
k^{pol}_{98}	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}
k^{pol}_{95}	5.0×10^{-2}	5.011×10^{-2}
Depolymerization		
k^{depol}_{98}	5.0×10^{-5}	5.00×10^{-5}
k^{depol}_{95}	5.0×10^{-5}	5.0×10^{-5}
α_s	1.0014	1.0014
α_{pol}	1.0	0.9978

k^s: dissolution rate constant, k^p: precipitation rate constant, k^{pol}: polymerization rate constant and k^{depol}: depolymerizationrate constant. Subscript 98 and 95 correspond to the isotopes ^{98}Mo and ^{95}Mo.

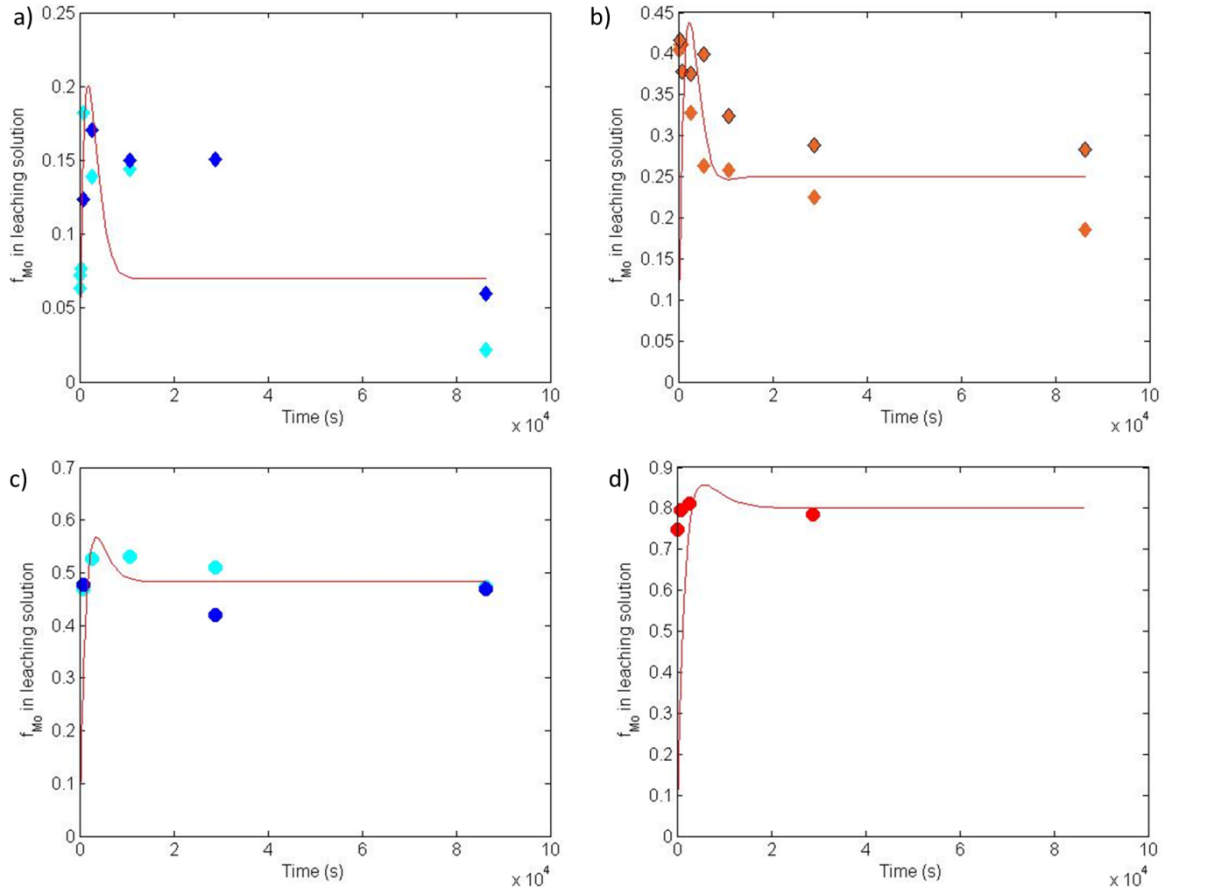

Figure IV-4: Model curves calculated with Model I: f_{Mo} in leaching solution versus time.
Figure a: Tests 1 a and c, Figure b: Tests 4 a and b, Figure c: Tests 2 a and b, Figure d: Tests 5. These models include leaching, precipitation, adsorption, and desorption processes. The dissolution constants increase and the adsorption constants decrease from Tests in Figure a to d (Table IV-4).

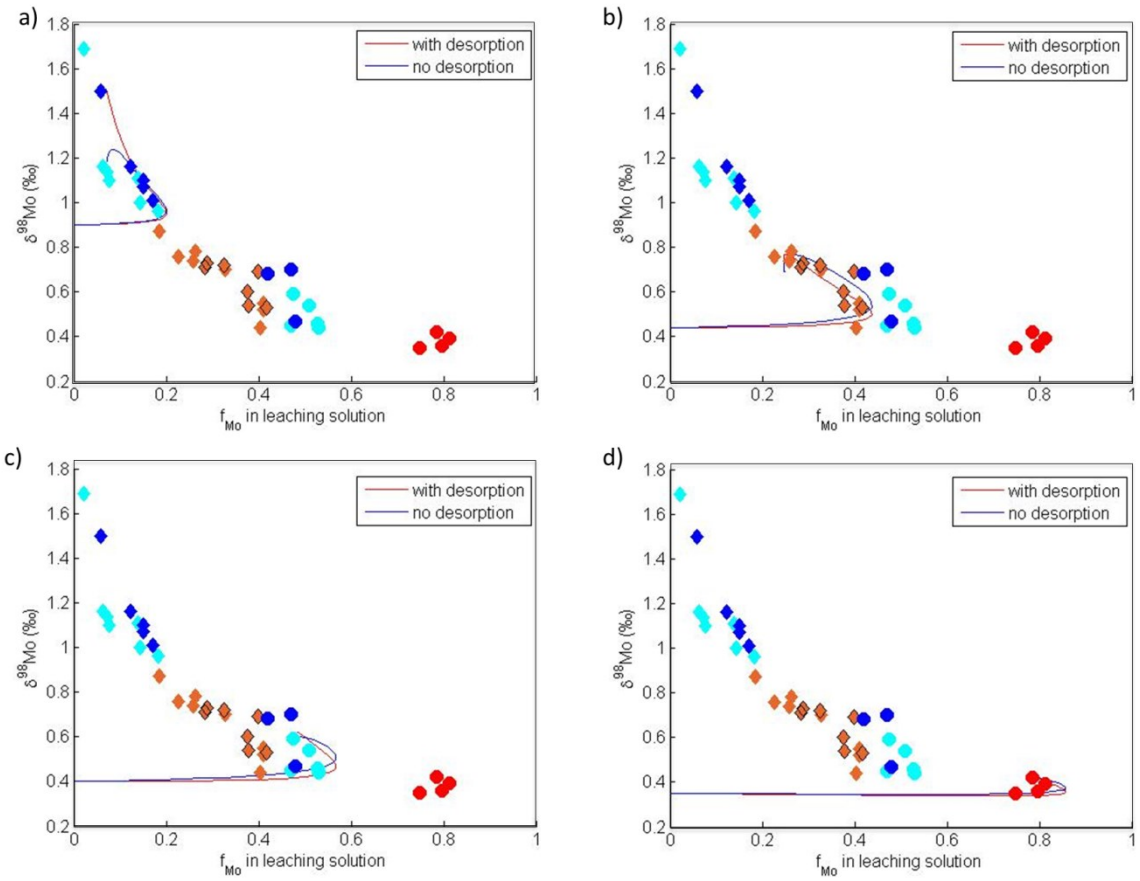

Figure IV-5: Model curves calculated with Model I: δ^{98}Mo versus f_{Mo} in leaching solution.
Figure a: Tests 1 a and c, Figure b: Tests 4 a and b, Figure c: Tests 2 a and b, Figure d: Tests 5. These models include leaching, precipitation, adsorption, and desorption processes. The dissolution rate constants increase and the adsorption constants decrease from Tests in Figure a to d. The decrease in δ^{98}Mo at the starting point from Figure a to d corresponds to a smaller equilibrium isotope fractionation factor during leaching. Better fits to the data are obtained with isotope fractionation during desorption (Table IV-4).

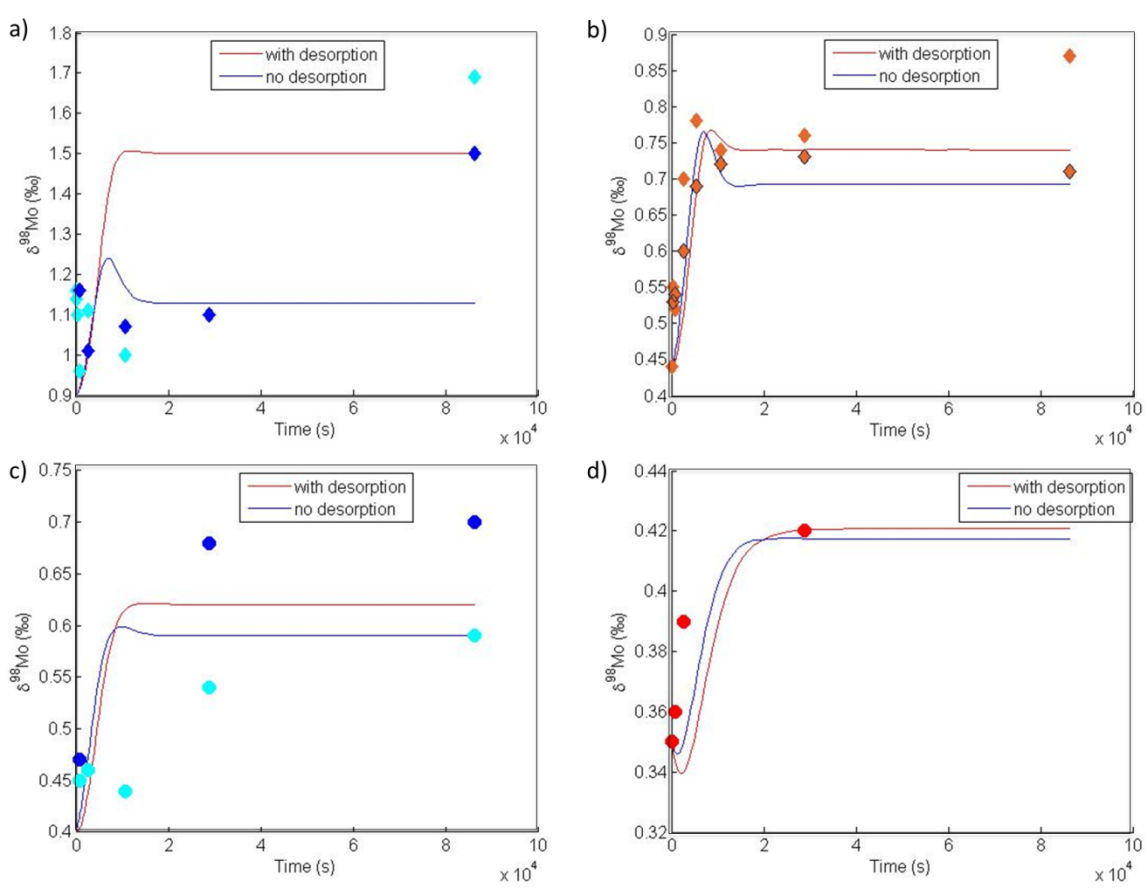

Figure IV-6: Model curves calculated with Model I: δ^{98}Mo versus time.
Figure a: Tests 1 a and c, Figure b: Tests 4 a and b, Figure c: Tests 2 a and b, Figure d: Tests 5. These models include leaching, precipitation, adsorption, and desorption processes. The decrease in δ^{98}Mo at the starting point from Figure a to d correspond to a smaller equilibrium isotope fractionation factor during leaching.

The values of the leaching rate constants increase for the experiments yielding larger values of f_{Mo}.. In the tests at pH 4 and 1.8 (Tests 1, 2 and 4), the adsorption process is dominant or equivalent relative to the leaching process, respectively. These conditions correspond to the range of maximum adsorption of molybdenum (MoO_4^{2-}) on Fe oxides/hydroxides (Goldberg et al., 1996). At pH 4, an additional adsorption of Mo onto schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO4)_x$) and pyrite ($FeS_2$) could also have taken place (Gupta, 1992; Majzlan et al., 2004; Wanatabe and Takahashi, 2015; Yu et al., 1999). Our data, plotted on the solubility diagram of schwertmannite/ferrihydrite (Yu at al. 1999), suggest that, in our conditions, schwertmannite is soluble for pH<1, and precipitation of schwertmannite should occur at pH between 1.8 and 5.5 (Figure IV-7). Another possibility for explaining the higher Mo isotope fractionation at pH 4 rather than at pH 1.8 is the adsorption of molybdenum onto pyrite surface as sulfur-coordinated species (Wanatabe and Takahashi, 2015). At pH 4, pyrites are probably not entirely dissolved given the low Fe and chalcophile element

concentrations in solution. According to Tossel (2005), higher Mo isotope fractionation takes place between oxidic and sulfidic species rather than between oxidic species.

The models curves can fit our data with only small adjustments of the isotope fractionation factors. We obtained $\Delta^{98}Mo_{ads}_MoO_4$ ranging between 0.5 to 0.8 ‰, in the case of equilibrium fractionation during adsorption/desorption. These values are consistent with the Mo isotope fractionation onto Fe hydroxides (1-2 ‰). However, the nature of mineral surfaces does influence the fractionation factor (Goldberg et al., 2009a) and it is not known in our case. Since there is no determination of the Mo isotope fractionation factor α_{ads} for adsorption on schwertmannite, it is difficult to make quantitative inference regarding the input parameters of the adsorption model. However, recent studies showed that Mo forms polymers on the mineral surfaces during adsorption on Mn oxides (Wasylenki et al., 2011) or iron hydroxides (Arai, 2010) and that the α_{ads} for adsorption was similar to the α_{pol} for polymer formation. Thus, if this holds true also for schwertmannite as suggested by Antelo et al. (2012), then the order of magnitude of the Mo isotope fractionation factor should be similar. In fact, this could give an upper limit as Mo can also adsorb as MoO_4^{2-} in which case the isotope fractionation is limited (Wasylenki et al., 2011). It should be noted that for the experiments done at pH 1.8, the speciation of Mo in solution should have changed from MoO_4^{2-} to H_2MoO_4 and possibly $(MoO_2)SO_4$ (Table IV-2). Thus, it is possible that the adsorption mechanism was also modified from conditions at higher pH. It was advocated by Wasylenki et al. (2008) that the fractionation factor at low pH should be lower than at higher pH when MoO_4^{2-} is the dominant species and this was attributed to differing proportions of adsorbed species with the polymolybdate leading to greater fractionation. In our experiments, at pH 1.8 (Test 2b), the $\Delta^{98}Mo_{liquid\text{-}solid}$ has an average value of 0.71 ± 0.42 ‰ while the apparent value of $\Delta^{98}Mo_{liquid\text{-}solid}$ is 1.02 ± 0.38 ‰ (2 SD) at pH 4. This increase of the $\Delta^{98}Mo_{liquid\text{-}solid}$ from pH 1.8 to 4 is consistent with the increase of the proportion of the MoO_4^{2-} species in solution. This is overall consistent with the inferences from Wasylenki et al. (2011) and Goldberg et al. (2009a). Overall, the input parameters are thus consistent with existing literature, which shows that the leaching experiments can be explained by this model.

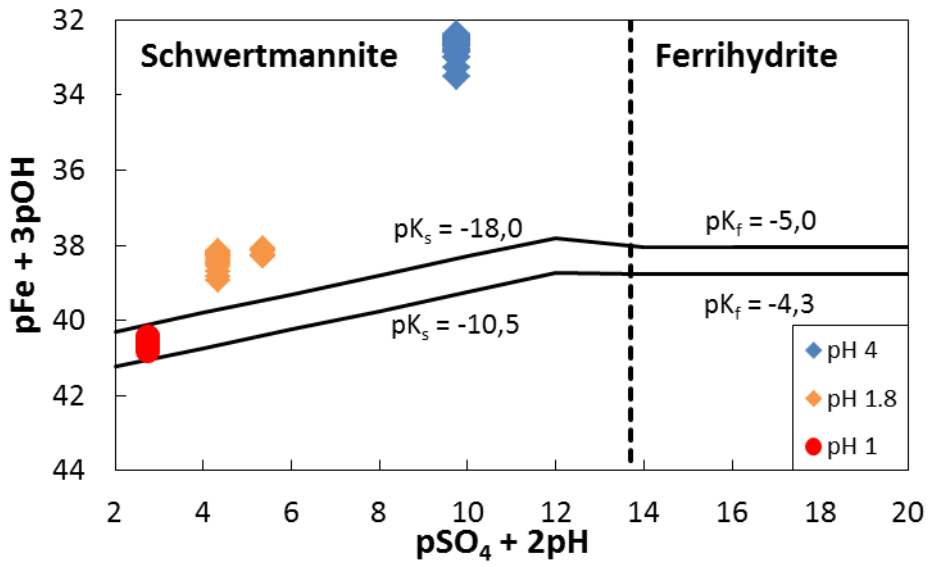

Figure IV-7: Plot of the pFe + 3pOH versus pSO4 + 2pH for our data (except for tests with water and H_2O_2).
The dashed vertical line represents the boundary between schwermannite and ferrihydrite. The horizontal lines are the solubility curve for two different values of pK_s and pK_f. Details about input parameters can be found in Yu et al. (1999).

Model II

Conceptually this model is distinct from model I by the fact that the dissolved Mo is 'isolated' from the solution by forming a polymer that slowly exchanges with monomers, thereby mimicking a Rayleigh fractionation. We first tried to match the observations by assuming that there was no isotope fractionation between monomers and polymerized Mo and the outcome is that it is not possible to match the shape of the δ^{98}Mo versus f_{Mo} experimental curve (Figure IV-8). As shown in Figure IV-8, the model curve has a systematically convex shape, unlike the observed δ^{98}Mo versus f_{Mo} curve. It is possible to obtain a much better fit using a $\Delta^{98}Mo_s$ of 1.4 ‰ (α_s = 1.0014) between the dissolved and precipitated phase, and a $\Delta^{98}Mo_{ads}_MoO_4$ of 2.2 ‰ (α_{ads} = 0.9978) between the adsorbed Mo and Mo in solution (Table IV-5). The $\Delta^{98}Mo_s$ value of 1.4 ‰ matches the maximum Mo isotope fractionation between the initial solid MIN D and the leach solution (Tests 1c, Figure IV-2 and Table IV-3). The $\Delta^{98}Mo_{ads}_MoO_4$ value of 2.2 ‰ is consistent with equilibrium fractionation factor between MoO_4^{2-} and polymolybdate onto Mn oxides determined by Wasylenki et al. (2011). It is also consistent with the measured equilibrium fractionation factor between the solid and dissolved Mo phase onto Fe oxides (Goldberg et al. 2009a). Thus, it is also possible to fit the observations with model II.

The polymerization of Mo in weakly acid solution has been intensively studied and it has been shown that for Mo concentration greater than 10^{-4} mol/L, the ratio of monomer to polymers such as $Mo_7O_{21}(OH)_3^{3-}$ should be <<1 (Lee et al., 2011; Ozeki et al., 1988). However, at lower concentrations of Mo, the monomer (MoO_4^{2-}) should be the dominant species. In our experiments, the Mo concentrations were less than 10^{-5} mol/L, which means that the solution was mainly in the monomer form. The fraction of $Mo_7O_{21}(OH)_3^{3-}$ relative to MoO_4^{2-} is also a function of pH but at Mo concentrations <10^{-5} mol/L, pH is also an insensitive parameter. Thus, based on existing knowledge, we consider that the model calling upon the formation of polymers does not really apply to our data set given the Mo concentrations in solution. The situation would be changed if the appearance of polymers in the presence of sulfate ions for example was favored or if there existed other polymers with less Mo atoms forming at lower concentrations. Since there is no such information, one cannot conclude that this model adequately describes the observations.

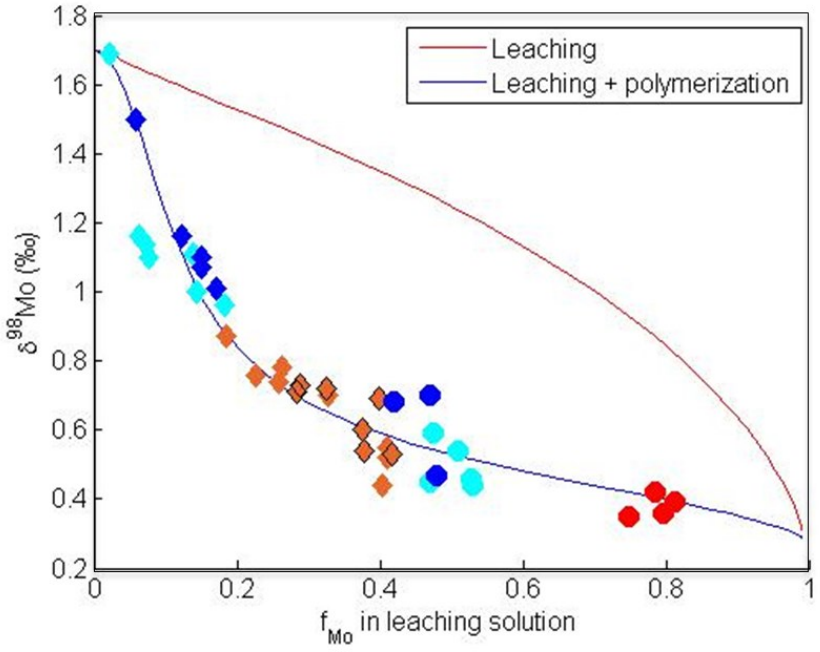

Figure IV-8: Model II with polymerization.
The red convex curve assumes no isotope fractionation between monomers and polymerized Mo. The blue curve represents a model including equilibrium isotope fractionation between monomers and polymerized Mo.

5. Implications of this study

This study shows that acid leaching of a U-bearing granite in various pH conditions leads to a fractionation of Mo isotopes with an enrichment in heavy isotopes in the solution. These results are overall consistent with the results of Voegelin et al. (2012) but show a more systematic pattern that allows a better identification of the ongoing processes. The direction of Mo isotope fractionation precludes kinetic isotope fractionation as the main explanation for these observations and is best explained by an equilibrium fractionation of Mo isotopes. Our results are not consistent with a Rayleigh fractionation although the shape of the curve suggests that it could be. Rather, a model that allows secondary reactions such as adsorption-desorption fits best the observations. In this context, it is difficult to really extract the isotope fractionation factor directly associated with dissolution/precipitation. For the more acidic conditions of our experiments, there is probably little adsorption and certainly no precipitation of schwertmannite and thus the fractionation factor is more representative of α_s. Our results are also consistent with a role for surface polymerization of Mo onto schwertmannite or pyrite to explain the isotope fractionation and this highlight further the role of surface speciation to explain isotope fractionation during adsorption (e.g. Wiederhold et al. 2010).

An important implication of this study is that the Mo isotope fractionation observed in our experiments could have some relevance to explain the Mo isotope compositions of rivers. Chemical weathering of continents often takes place in less acidic conditions than our experiments but it is likely that the formation of secondary phases in soils also leads to Mo enrichment in heavy isotopes in the dissolved phase. This is perfectly consistent with the observations of Archer and Vance (2008) indicating that the world rivers exhibit an enrichment in heavy Mo isotopes relative to the bulk silicate Earth. Our study provides a direct explanation for this observation and shows that the magnitude of Mo isotope fractionation could depend on the weathering conditions. Similarly to Fe isotopes (Kiczka et al., 2010), the fractionation of Mo isotopes is controlled by secondary reactions rather than the dissolution reaction itself.

Our results also have other implications for nuclear forensics which was the prime motivation for undertaking this study. It is possible to predict quantitatively the effect of uranium leaching on the Mo isotope compositions of leach solution based on existing knowledge about the operation of uranium ore hydrometallurgical practices (e.g. Seidel (1993)). During leaching of uranium ores, pH values between 1 and 2 are necessary to maximize uranium recovery and limit iron precipitation. Uranium mills using sulfuric acid plus oxidizing agents (HNO_3, $NaClO_3$ or H_2O_2) are expected to produce leach solutions with limited Mo isotope fractionation and high Mo yield. In some cases, the extraction of molybdenum as a co-product or a by-product with uranium is not unusual as in the COMINAK and SOMAÏR mills in Niger and the Bessines mill in France (Seidel et al., 1993). In contrast, acid leaching with addition of MnO_2 and/or ferric iron as $Fe_2(SO_4)_3$ is likely to

produce a favorable environment for adsorption of Mo onto Mn and Fe hydroxides, which would result in a larger Mo isotope fractionation. The Rössing facility in Namibia is an example of mills using such leaching conditions (Seidel et al., 1993). Thus, our study provides a mean of quantifying Mo isotope fractionation during leaching of uranium and is therefore directly applicable to the field of nuclear forensics.

CHAPITRE 5 :

LE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU MOLYBDENE DANS LE CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

MOLYBDENUM ISOTOPE FRACTIONATION IN URANIUM OXIDES AND DURING KEY PROCESSES OF THE NUCLEAR FUEL CYCLE: TOWARD A NEW NUCLEAR FORENSIC TOOL

Dans le cycle du combustible nucléaire, nous venons de voir que la lixiviation des minerais d'uranium produit un fractionnement isotopique du molybdène. Dans le but de retracer l'historique industriel et la localisation des minerais via l'analyse des concentrés miniers d'uranium, les autres procédés de purification doivent être caractérisés.

La composition isotopique en molybdène a été analysée dans un premier temps dans des minéraux et des minerais d'uranium de différentes natures et localisations. Des concentrés miniers ont ensuite été analysés pour déterminer si un fractionnement isotopique du molybdène se produit lors du processus global de purification de l'uranium. Nous avons reproduit dans le laboratoire les procédés d'extractions par solvant et de précipitations. Le choix du solvant et des acides pour l'extraction par solvant s'est porté sur les produits les plus utilisés industriellement, mais également à priori les plus efficaces pour séparer l'uranium et le molybdène. Lors des précipitations, deux méthodes ont été utilisées du fait de leur différence d'affinité avec le molybdène. La séparation sur résine échangeuse d'ions n'a pas été testée, mais le comportement des isotopes du Mo sur différents types de résines peut être un fort indicateur.



Photo des installations d'extraction par solvants (haut) et de précipitation (bas) à l'usine de McClean Lake, Canada. Source : AREVA.

Moliybdenum idotope fractionation in uranium oxides and during key processes of the nuclear fuel cycle: Toward a new nuclear forensic tool

Valérie Migeon[1,2], Bernard Bourdon[1], Eric Pili[2] and Caroline Fitoussi[1]

[1]Laboratoire de Géologie de Lyon (LGL-TPE), ENS Lyon, CNRS and Université Claude Bernard de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 7, France.

[2]CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France.

1. Introduction

Nuclear forensics aims at determining the age, provenance as well as industrial or storage history of uranium ores and uranium ore concentrates (UOC) that are part of the nuclear fuel cycle. Several potential tracers have already been identified for this purpose: uranium isotope signatures (Brennecka et al., 2010; Keegan et al., 2008; Uvarova et al., 2014; Wallenius et al., 2006), radiometric dating methods (Eppich et al., 2013; Morgenstern et al., 2002; Pointurier et al., 2013; Varga et al., 2015), oxygen isotopes (Fayek et al., 2011a, b), lead and strontium isotopes (Keegan et al., 2008; Švedkauskaitė-LeGore et al., 2007), sulfur isotopes (Han et al., 2013), anions (Keegan et al., 2012), as well as rare earth elements (Fryer and Taylor, 1987; Mercadier et al., 2011; Varga et al., 2010b). However, these tracers are not providing always unambiguous information (Moody et al., 2005, Wallenius et al., 2006). Therefore there is a need to develop new approaches to characterize nuclear materials in terms of chemical and isotope compositions.

Molybdenum and uranium share a number of common geochemical properties. Over the past few years, their variations have been extensively used in marine, estuarine or continental margin sediments as paleo redox proxies (Algeo and Tribovillard, 2009; Asael et al., 2013; Audry et al., 2007; Azrieli-Tal et al., 2014; McManus et al., 2006; Rahaman et al., 2010; Zhou et al., 2012). Indeed, Mo and U are redox sensitive elements: under oxidizing conditions, both exist as soluble U(VI) and Mo(VI) species in aqueous solutions while they form insoluble U(IV) and Mo(IV) solids under reducing conditions. Uranium is generally reduced by agents such as organic matter, sulphides (pyrite), hydrocarbons, ferro-magnesium minerals, etc. Molybdenum could form different minerals and/or hosted by different phases in the uranium ores: molybdenite (crystalized MoS_2) and jordisite (amorphous MoS_2) are often associated with pitchblende minerals, as paragenetic associations. Mo is also present in small quantities in pitchblende and in uranium minerals (Augustithis, 1995). In roll front deposit, molybdenum is found as MoS_2, soluble molybdate (MoO_4^{2-}) or hosted by pyrite (Thompson et al., 1978).

In the nuclear fuel cycle, molybdenum is an impurity that is difficult to separate during uranium extraction and purification processes, while its concentration is required to be lower than some specification limits (Seidel, 1993). The extraction and purification processes

are expected to fractionate Mo isotopes (Migeon et al., in prep), suggesting that they could be used as a fingerprint of the processes used in UOC production. In uranium ores, U concentrations vary from a few hundred µg/g to 20 % wt while Mo concentrations vary from a few ng/g to more than 0.5 % wt (Ceyhan, 2009; Gupta, 1992). Sialino et al. (1977) reported Mo/U ratios ranging between 0.1 and 0.3 in the Akouta deposit in Niger. No Mo isotope composition has been reported so far for uranium ores in the literature. In uranium ore concentrates, Mo concentration must be less than the specification limit of 0.15 % of U (Seidel, 1993), corresponding to a mass ratio Mo/U < 1.9×10^{-3}. Mo isotope ratios have been published for two diuranate samples representative of commercial products, with δ^{98}Mo values of -2.84 ‰ and -1.82 ‰ (Migeon et al., 2015).

Production of uranium ore concentrates from uranium ores necessitates successive processes of extraction, purification and precipitation (Seidel, 1993). Extraction is done by leaching, either with sulfuric acid or with alkaline sodium carbonate solutions. Depending on the nature of the rocks, oxidizing reagents and ferric iron may be added to the leaching solution in order to increase U yields. In some facilities, molybdenum may be extracted as a by-product (Seidel, 1993). In a previous study, Mo yields and isotope fractionations were studied for various leaching conditions (Migeon et al., in prep), showing that δ^{98}Mo is greater in the leaching solution compared to the uranium ore. These variations were explained by subsequent adsorption or precipitation of Mo as secondary reactions following leaching.

Uranium purification is done by ion-exchange chromatography and/or solvent extraction. Anionic resins concentrate and purify the uranyl species. As Mo also forms anionic species in solution, it is also fixed on the resins but it is only partially eluted with uranium. During solvent extraction, both uranium and molybdenum are extracted. NaCl solutions, around 1.0 to 1.5 M are used to remove selectively uranium from the solvent, but a fraction of Mo is expected to be back-extracted at this stage. The last steps of uranium purification is the precipitation of UOC that produces NH_4-, Mg- or Na-diuranates (U_2O_7) using ammonia, magnesia or soda respectively, followed or not by calcination in order to form U_3O_8. Oxygen peroxide may also be used to precipitate $UO_2O_2.2(H_2O)$.

This study is focused on establishing Mo isotopes as a new tracer of uranium ore provenance and of ore processing for its application in nuclear forensics. For this purpose, we have determined the Mo isotope compositions in uranium ores, uranium minerals and uranium ore concentrates. In addition, we also determined experimentally the Mo isotope fractionation associated with the main purification processes of uranium in the nuclear fuel cycle (solvent extraction and precipitation). This study complements our other study that focused on Mo isotope fractionation associated with U ore leaching (Migeon et al., in prep).

2. Samples

Various uranium minerals (Table V-1), uranium ores (Table V-2) and uranium ore concentrates (Table V-3) were analysed in this study. Uranium minerals and ores originating from different countries: Central African Republic (CAR), Democratic Republic of the Congo (DRC), France, Gabon, Jordan, Mongolia, Morocco, Namibia, Niger, Tanzania and Canada. Primary uranium minerals are uraninite and pitchblende which represent crystallized and collomorphous UO_2 respectively, and samarskite which is a rare earth rich oxide that contains uranium. Uranium in all of these minerals are in the +IV oxidation state. Other minerals are secondary with uranium in the + IV and +VI oxidation states. Autunite and torbernite are uranium phosphates. Uranotile and lodevite are uranium silicate and arsenate respectively. Schoepite is a uranium hydroxide, generally produced during the alteration of uraninite. Uranium minerals and ores represent various deposit types (granite, vein, calcrete, sandstone and phosphorite). Uranium ore concentrates are ammonium-, sodium- and magnesium-diuranates, triuranium octoxides and peroxides (Table V-3). These UOC originate from France (SIMO facility in Bessines), Namibia (Langer Heinrich and Rössing), Niger (COMINAK and SOMAÏR) and South Africa (Nufcor). In addition, five of the seven UOC standard reference materials obtained from CETAMA are from unknown localities (CETAMA, 2011; Roudil et al., 2012).

Uranium ores from Niger are hosted in tabular sandstones. The regional peralkaline volcanic or plutonic rocks are the probable source of uranium and molybdenum, with brines from 85 to 175 °C (Forbes et al., 1984; Pagel et al., 2005; Turpin et al., 1991). These deposits are characterized as the subtype 'intrinsic carbon related deposits': uranium minerals are formed by reduction with the contemporaneously deposited detrital carbonaceous debris in the sandstones (Ceyhan, 2009). From these Niger deposits, we analysed six uranium ores (Table V-2): four from COMINAK (three are from the Ebba North deposit, mined underground) and two from SOMAÏR (one is from the Tamgak open pit). We analysed three UOC (magnesium diuranates) from the COMINAK facility and three UOC (sodium diuranates) from the SOMAÏR.

Uranium ores in Namibia are found in intrusive rocks as mined in Rössing, or in calcretes as mined in Trekkopje and Langer Heinrich (Ceyhan, 2009). Calcrete deposits were formed by subsurface water transfer and evapotranspiration. Uranium was sourced by the intrusive deposits in the area, and transported by fluids at temperatures <50°C. At the Langer Heinrich deposit, leaching and trapping of uranium are supposed to have been effective, as indicated by the lack of fractionation of the uranium isotopes (Uvarova et al., 2014). From Namibia, two UOC were analysed, one uranium peroxide ($UO_2O_2.2H_2O$) from the Langer Heinrich facility and one triuranium octoxide (U_3O_8) from the Rössing mill.

In western France, the Bessines uranium mill operated mineralizations of magmatic-hydrothermal origin. They resulted from multi-stage emplacements of fractionated melts and fluids, forming uranium-rich veins or episyenite bodies (Marignac and Cuney, 1999) later

remobilized by groundwater circulation (Condomines et al., 2007). The studied uranium ores include uraninite, pitchblende, coffinite, autunite and gummite. We analysed one autunite mineral from Bessines (JU 1, TableV-1) and one ammonium diuranate UOC (FB01, Table V-3) produced by the Bessines facility.

There is little information about the U ore reference materials obtained from CETAMA (Table V-2), particularly their geographical origin. In ore MIN B, uranium is mainly found as pichtblende or coffinite. MIN D is a granite-granodiorite mylonite where uranium is found as pichtblende, and where there are presumably two Mo-bearing phases (Migeon et al., in prep). MIN E is a clayey-cement sandstone associated with black shales where U is found as pichtblende or coffinite. The UOC reference materials Agaric, Bolet, Chanterelle and Morille (all U_3O_8) are from unknown origins and are doped by CETAMA with molybdenum and other trace elements in order to span the range of concentrations needed to calibrate instruments used for the determination of impurities in uranium oxides. The three UOC Grenat, Calcedoine and Emeraude (diuranates) are expected to have their original Mo isotope composition. They were produced in the SOMAÏR and COMINAK mill in Niger, and from an unknown mill (Table V-3).

Our uranium ore samples from Mongolia and Gabon are from sandstone deposits (Table V-2). The sample from Mongolia is related to a roll-front deposit exploited by In Situ Recovery. In South Africa, uranium is recovered as a by-product of gold ore mining first precipitated as ammonium diuranate. These products from different uranium mills are transported to the Nufcor plant to be calcinated. The Nufcor UOC may represent a mixed product of several mills (Ford et al., 1987) (Sole et al., 2011; WNA South Africa, 2016).

Two phosphorite U ore samples complement the range of samples used in this study (Table V-2). They were formed under two different conditions, at low temperature. The Bakouma phosphorite from the Central African Republic is of continental origin and could be considered as a paleo-karst. Uranium is present in fluoroapatite with autunite and torbernite secondary minerals. The phosphorite from Jordan was formed in a marine environment, and uranium is hosted in apatite minerals. Phosphorites in the Eastern Mediterranean formed during a Cretaceous episode which deposited one of the most extensive deposits in the world (Abed, 2011).

Table V-1: Characteristics, Mo concentrations and isotope ratios of uranium minerals and associated gangues.

					Minerals		Gangues	
Sample ID	**Mineralogy**	**Formula**	**Mining district and locality**	**Nature**	**Mo (µg/g)**	**δ^{98}Mo ± 2SE (n) (‰)**	**Mo (µg/g)**	**δ^{98}Mo ± 2SE (n) (‰)**
JU-1	Autunite	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.10H_20$	Le Brugeaud, Bessines, France	Magmatic + low temperature alteration	0.5*	-0.27 ± 0.04 (2)	0.2*	-0.09 ± 0.01 (3)
JU-6	Samarskite	$(Y,Fe^{3+},U)(Nb,Ta)O_4$	Maisonneuve, Canada	Magmatic	<LD	NA	None	None
JU-10	Pitchblende	UO_2	Unknown	?	12*	-0.58 ± 0.12 (2)	None	None
JU-11	Pitchblende	UO_2	High Atlas of Marrakech, Morocco	?	447*	+0.57 ± 0.01 (2)	236.3*	-1.97 ± 0.01 (2)
JU 12	Autunite	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.10H_20$	Les Oudots, Morvan, France	Magmatic + low temperature alteration	0.1	NA	None	None
JU 13	Autunite	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.10H_20$	Compreignac, Haute Vienne, France	Magmatic + low temperature alteration	0.02	NA	None	None
JU 14	Torbernite	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2.10H_20$	Entraygues/Truyères, Aveyron, France	Magmatic + low temperature alteration	<LD	NA	None	None
JU 15	Uranotile	$CaO.2UO_3.2SiO_2.7H_2O$	Margnac, Haute Vienne, France	Magmatic + low temperature alteration	553	NA	None	None
JU 16	Lodevite	$Zn(UO_2)_2(AsO_4)_2.10(H_2O)$	Rivièral, Lodève, France	Sedimentary	0.1	NA	None	None
JU 17	Pitchblende	UO_2	Unknown	?	6086*	-0.51 ± 0.01 (2)	None	None
JU 18	Pitchblende-Uraninite	UO_2	Morogoro, Tanzania	Metamorphic	1.1	NA	None	None
JU19	Schoepite	$UO_3.2H_2O$	Margnac, Haute Vienne, France	Magmatic	0.7	NA	None	None
UCB-1	Uraninite	UO_2	Unknown	?	<LD	NA	None	None
MP01	Pitchblende	UO_2	Shinkolobwe, Katanga, DRC	Metamorphic + brines	424*	-0.34 ± 0.01 (4)	None	None

* Mo concentrations measured by isotope dilution on the Neptune Plus MC-ICP-MS. Others concentrations were measured on the Element II ICP-MS. <LD: less than the detection limit of 10 ppt. NA: not available. ? Unknown nature.

Table V-2: Composition and origin of the uranium ores.

Sample ID	Nature	U minerals	Mining district & locality or provider	Mo (µg/g)	U (%)[+]	Mo/U mass ratio	δ^{98}Mo ± 2SE (n) (‰)[Π]
MIN D	Granite	UO_2	CETAMA*	19.8	0.065	0.0303	+0.30 ± 0.02 6)
Namibia_1	Calcrete	Carnotite	Trekkopje, Namibia	0.5	0.004	0.0136	-0.21 ± 0.02 (6)
Niger_COM_1	Sandstone	UO_2, coffinite, U-Ti oxides	COMINAK, Niger	1.1	0.066	0.0020	-0.97 ± 0.01 (7)
Niger_COM_TP013	Sandstone	UO_2, coffinite, U-Ti oxides, Fe oxides	COMINAK, Ebba North, Niger	11.9	24.8	4.8×10^{-5}	-0.47 ± 0.03 (6)
Niger_COM_TP016	Sandstone	UO_2, coffinite, U-Ti oxides	COMINAK, Ebba North, Niger	222.6	6.7	0.0033	-2.62 ± 0.01 (5)
Niger_COM_TP020	Sandstone	UO_2, coffinite, U-Ti oxides	COMINAK, Ebba North, Niger	4744.0	0.8	0.6233	-2.62 ± 0.02 (5)
Niger_SOM_1	Sandstone	UO_2, coffinite, U-Ti oxides	SOMAÏR, Niger	732.0	0.3	0.2327	-2.07 ± 0.01 (4)
Niger_SOM_TP038	Sandstone	UO_2, coffinite, U-Ti oxides	SOMAÏR, Tamgak, Niger	1127.8	2.8	0.0441	-1.39 ± 0.01 (5)
MIN E	Sandstone	UO_2, coffinite	CETAMA*	745.86	0.427	0.1747	-2.18 ±0.01 (4)
Gabon_1	Sandstone	UO_2, coffinite	Gabon**	1.94	0.063	0.0031	-0.15 ± 0.01 (4)
Mongolia_1	Sandstone	UO_2, coffinite	Mongolia**	8.49	0.237	0.0036	-2.18 ± 0.06 (3)
RCA_1	Phosphorite	Apatite	Bakouma, Central African Rep.	0.47	0.047	0.0010	-0.09 ± 0.01 (4)
Jordan_1	Phosphorite	Apatite	Jordan**	16.71	0.009	0.1777	-1.55 ± 0.01 (4)
MIN B	Unknown	UO_2, coffinite	CETAMA	1.76	0.107	0.0017	-0.46 ± 0.06 (3)

UO_2 minerals correspond to uraninite and/or pitchblende. *Unknown geographical origin. **Unknown mining district. [+] U concentrations measured with Element II ICP-MS. Uncertainty are less than 5 %. NA: not available. [Π] Number of analyses in parentheses.

Table V-3: Characteristics, U and Mo concentrations, Mo isotope ratios of uranium ore concentrates.

Sample ID	Nature	Origin	U ores nature	Mo (µg/g)	U[+] (%)	Mo/U Mass ratio	δ^{98}Mo ± 2SE (‰)	(n)[Π]
Agaric[*]	U_3O_8	CETAMA[**]	?	0.1	84.7	9.5×10^{-8}	-0.81 ± 0.01	(2)
Bolet[*]	U_3O_8	CETAMA[**]	?	4.2	84.7	5.0×10^{-6}	-0.33 ± 0.02	(8)
Chanterelle[*]	U_3O_8	CETAMA[**]	?	44.8	84.7	5.3×10^{-5}	+0.05 ± 0.02	(9)
Morille[*]	U_3O_8	CETAMA[**]	?	149.2	84.7	1.8×10^{-4}	-0.20 ± 0.02	(16)
Emeraude	$MgU_2O_7.6H_2O$	CETAMA[**]	?	324.7	67.5	4.8×10^{-4}	-1.95 ± 0.01	(5)
Calcedoine	$MgU_2O_7.6H_2O$	COMINAK, Niger[**]	Sandstone	1372.0	69.5	2.0×10^{-3}	-1.82 ± 0.03	(4)
AKO 13028	$MgU_2O_7.6H_2O$	COMINAK, Akouta, Niger	Sandstone	1016.8	NA	NA	-1.83 ± 0.01	(5)
AKO 14086	$MgU_2O_7.6H_2O$	COMINAK, Akouta, Niger	Sandstone	732.5	63.6	1.2×10^{-3}	-2.44 ± 0.03	(5)
Grenat	$Na_2U_2O_7.6H_2O$	SOMAÏR, Niger[**]	Sandstone	455.2	67.3	6.8×10^{-4}	-2.84 ± 0.03	(9)
SOM 3979	$Na_2U_2O_7.6H_2O$	SOMAÏR, Arlit, Niger	Sandstone	768.3	NA	NA	-3.16 ± 0.03	(5)
SOM 3218	$Na_2U_2O_7.6H_2O$	SOMAÏR, Arlit, Niger	Sandstone	523.6	61.6	8.0×10^{-4}	-3.50 ± 0.04	(5)
ROS 7315	U_3O_8	Rössing, Namibia	Granite	177.4	NA	NA	+0.46 ± 0.01	(5)
ROS 7525	U_3O_8	Rössing , Namibia	Granite	217.8	69.2	3.0×10^{-4}	+0.40 ± 0.02	(5)
LAR 0604	$UO_2O_2.2(H_2O)$	Langer Heinrich, Namibia	Calcrete	0.7	NA	NA	-0.37 ± 0.06	(4)
NUF 512	U_3O_8	Nufcor, South Africa	Gold ores	55.6	NA	NA	+0.36 ± 0.01	(6)
NUF 580	U_3O_8	Nufcor, South Africa	Gold ores	82.3	69.4	1.0×10^{-4}	+0.29 ± 0.04	(4)
FBO1	$(NH4)_2U_2O_7.6H_2O$	SIMO, Bessines, France	Granite	29.6	NA	NA	+0.20 ± 0.01	(7)

[*]These reference materials are spiked with Mo. [**]Samples distributed by CETAMA. Some samples have unknown geographical origin. [+] U concentrations measured with Element II ICP-MS. Uncertainty are less than 5 %. NA: not available. [Π] Number of analyses in parentheses. ? Unknown nature of uranium ores.

3. Experimental and analytical methods

3.1. Sample digestion

Uranium ores and separated uranium mineral gangues were digested using a concentrated HNO_3-HF 1:1 mixture at ~140 °C in Savillex® beakers. After evaporation, samples were redissolved twice with hot concentrated HCl to remove remaining fluoride traces, and finally diluted in 8 M HNO_3.

Uranium minerals were digested using two methods: a partial and a complete dissolution. First, uranium minerals and gangues were manually separated and crushed with an agate mortar. This step was carried out in plastic glove bags in order to avoid contamination of the operator and between samples. For the partial dissolution which is sufficient to dissolve uranium-bearing phases, samples were digested first in hot concentrated HNO_3, evaporated to dryness and then diluted in 8 M HNO_3. Small inclusions such as silicates were not dissolved during this process. Samples were then centrifuged to isolate the uranium-bearing liquid phase. Centrifugation was repeated twice with deionized water to ensure a complete recovery of the dissolved uranium. All fractions were combined, evaporated then dissolved in 8 M HNO_3. Complete dissolutions were done with a mixture of concentrated HNO_3-HF 5:1 at ~140 °C in Savillex® beakers. This procedure is similar to that used for uranium ores. Uranium ore concentrates were solely dissolved with 8 M HNO_3 and no residual solids were observed.

Elemental concentrations were measured with a Thermo Element II or an Agilent 7500 ICP-MS at ENS Lyon. Accurate molybdenum concentrations were measured by isotope dilution with a Neptune Plus MC-ICP-MS as detailed below.

3.2. Molybdenum separation and isotope measurements

Molybdenum purification from leachate solutions and sample residues was performed using a three-stage ion-exchange chromatography as described in Migeon et al. (2015). Prior to the Mo purification, a ^{97}Mo-^{100}Mo double-spike (DS) was added to the sample, such that 58.2 % of total Mo came from the DS and 41.8 % from the sample (Rudge et al., 2009). Molybdenum was separated from uranium, matrix and interfering elements on an anion exchange resin (2 ml of AG 1-X8, 100-200 mesh). Mo separation was improved by using an additional TRU-Spec resin column (1 ml, 100-150 µm). Samples were then loaded on a second column filled with AG 1-X8 anion exchange resin to eliminate phosphate released from the TRU-Spec resin. Purified Mo fraction were evaporated and diluted in HNO3 0.05 M for isotope composition analysis. Measurements were performed on a Thermo Neptune Plus MC-ICP-MS at ENS Lyon, enhanced with Jet cones and equipped with a CETAC Aridus II

desolvating unit. The sensitivity achieved was between 1200 to 1600 V/ppm (aspiration rate ~150 µl/min) at a sample concentration of 30 ng/ml. Results are expressed using the delta notation δ^{98}Mo, in per mil, relative to the ^{98}Mo/^{95}Mo ratio of the NIST-SRM-3134 reference standard solution.

3.3. Solvent extraction of uranium

The effect of uranium solvent extraction on molybdenum concentrations and isotope ratios was simulated using synthetic Mo-U aqueous solutions. The source of Mo was the NIST-SRM 3134 solution, our Mo standard reference, while the uranium solution was obtained from the Alpha Aesar Company. Mo and U were added with a 1:4 ratio, with 1 µg of Mo for 4 µg of U in a first series of tests and with 5 µg of Mo for 20 µg of U in a second series of tests. As the U and Mo yields were similar in both cases, Mo isotope ratios were determined only for the second series of tests (Table V-4). The Mo-U solutions were acidified and three media were tested: 0.18 M H_2SO_4, 0.18 M H_2SO_4 + 0.15 M HNO_3 and 0.18 M H_2SO_4 + 1.5 M HNO_3 (Table V-4). These conditions were chosen to match the leaching procedures developed by Migeon et al. (in prep).

The solvent used for the extraction was prepared with a mixture of 0.2 M Tri-N-Octylamine (Alamine336) and 5 vol. % of 1-Decanol diluted in kerosene, following Ajuria, (1990) and Seidel (1993). Prior to using it for extraction, the solvent was previously conditioned by equilibrating 10 ml of solvent with 20 ml of 0.1 M H_2SO_4 in a bulb decanter with manual stirring over ~ 1 minute. For the extraction, the synthetic Mo-U acidified aqueous solutions were equilibrated with the solvent using 10 ml of preconditioned solvent and 10 ml of solution in a bulb decanter, with manual stirring during ~ 1 minute. Extraction yields were determined by measuring the concentrations of Mo and U that remained in the aqueous solutions after equilibration with the solvent and decantation. Results are given in Table V-4.

Back-extraction of uranium was done using 10 ml of two solutions, either 1.5 M NaCl or 1.0 M NaCl + 0.05 M H_2SO_4, following Seidel (1993). Ten milliliters of these solutions was equilibrated with 10 ml of the loaded solvent in a bulb decanter, with manual stirring over ~ 1 minute. After decantation, the U and Mo yields were determined by measuring concentrations of Mo and U in the back-extraction solutions. Before analysis, the back-extraction solutions were purified from their high sodium content using columns filled with anion exchange AG 1-X8 resins. A Mo loss of 15 % is expected on this column separation procedure and the final Mo yield is corrected from this loss. The U and Mo yields after back-extraction are given in Table V-5.

A first series of tests was conducted in order to determine the Mo concentrations in the various solutions. On that basis, the Mo isotope ratios could be determined using a double-spike method. The Mo isotope ratios were determined for experiments giving high and

medium Mo yields during extraction and with the NaCl 1.0 M + H_2SO_4 0.05 M back-extraction solution (Table V-5). The Mo isotope ratio of the solvent ($\delta^{98}Mo_S$) after the extraction (equation V-1) and the back-extraction (equation V-2), was calculated following the mass balance equation (Annex C):

$$\delta^{98}Mo_{S1} = \frac{\delta^{98}Mo_{initial} - (\delta^{98}Mo_{A1} \times fMo_{A1})}{1 - fMo_{A1}} \quad \text{(V-1)}$$

$$\delta^{98}Mo_{S2} = \frac{\delta^{98}Mo_{S1} - (\delta^{98}Mo_{A2} \times fMo_{A2})}{1 - fMo_{A2}} \quad \text{(V-2)},$$

where $\delta^{98}Mo_{initial}$ is the Mo isotope ratio of the solution before extraction, $\delta^{98}Mo_{A1}$ and $\delta^{98}Mo_{A1}$, the Mo isotope ratio of the solution after the extraction and back-extraction, $\delta^{98}Mo_{S1}$ and $\delta^{98}Mo_{S2}$ the Mo isotope ratio of the solvent after the extraction and back-extraction. fMo_{A1} and fMo_{A2} *are* the fraction of Mo in the aqueous solutions.

3.4. Uranium precipitation

The effect of uranium precipitation on molybdenum concentrations and isotope ratios was simulated using uranium solutions prepared from the SOM 3979 UOC sample (sodium diuranate), whose $\delta^{98}Mo$ value is -3.16 ± 0.03 ‰ (Table V-3). Aliquots of ~ 50 mg were completely dissolved in 2.5 ml of 0.25 M H_2SO_4 for each test. Two classically used reagents were tested to precipitate uranium: hydrogen peroxide (H_2O_2) and ammonium hydroxide (NH_4OH).

Starting with 1:1 molar ratios between 30 % hydrogen peroxide and uranium, a series of experiments was conducted with 10 %, 50 % and 100 % excess of hydrogen peroxide (Table V-6) in order to mimic the range of 35-100 % excess used in the uranium fuel cycle (Gupta et al., 2004; Seidel, 1993; Ajuria, 1990). The mixtures were stirred over 4 hours and the measured pH values were around 1.5, whereas the required pH was reported to be 3.5. In addition, experiments were also conducted by adding ammonium hydroxide to the uranium solution in order to reach a pH of 8 for instantaneous and total uranium precipitation (Ajuria, 1990). Some experiments were also conducted in order to determine yields for U and Mo precipitation over a range of pH between 3.5 and 8, with stirring during 39 hours.

After each experiment, solutions and precipitates were centrifuged and supernatants were collected. Precipitates were washed with deionized water or by the corresponding precipitation solution. All liquid fractions were collected for concentration measurements. Mo concentration in the precipitates was deduced from the difference between the Mo concentration in the initial and final solutions, given the mass of the precipitated solids. The Mo isotope ratio of the precipitates, $\delta^{98}Mo_{precip.}$, was calculated using the following mass balance equation (Annex C):

$$\delta^{98}Mo_{precip.} = \frac{\delta^{98}Mo_{initial} - (\delta^{98}Mo_{sol.} \times fMo_{sol.})}{1 - fMo_{sol.}} \quad \text{(V-3)}$$

where $\delta^{98}Mo_{initial}$ is the Mo isotope ratio of the solution before precipitation, $\delta^{98}Mo_{sol.}$ the Mo isotope ratio of the solution after precipitation, and $fMo_{sol.}$ the fraction of Mo in the solution.

Table V-4: Mo yields and Mo isotope fractionation for the extraction process during solvent extraction.[+]

Extraction									
Mo (µg)	**U (µg)**	**Estimate U_{S1} (%)[*]**	**Estimate Mo_{S1} (%)[*]**	**Experiment**	**Mo_{A1} (%)[**]**	**Mo_{S1} (%)[**]**	**$\delta^{98}Mo_{A1}$ ± 2SE (‰) (n=5)**	**$\delta^{98}Mo_{S1}$ ± 2SE (‰) (n=5)**	**$\Delta^{98}Mo_{S1-A1}$ (‰)**
0.18 M H_2SO_4									
1	4	99.8	74.2	_	_	_	_	_	_
5	20	99.4	77.3	E 1	24.7	75.3	+0.25 ± 0.02	-0.08 ± 0.07	0.33 ± 0.08
5	20			E 3	24.9	75.1	+0.23 ± 0.02	-0.08 ± 0.07	0.30 ± 0.07
5	20			E 4	23.2	76.8	+0.23 ± 0.02	-0.07 ± 0.06	0.31 ± 0.07
0.18 M H_2SO_4 + 0.15 M HNO_3									
1	4	96.9	41.1	_	_	_	_	_	_
5	20	89.7	39.8	E 2	66.8	33.2	+0.09 ± 0.02	-0.18 ± 0.14	0.28 ± 0.14
5	20			E 5	66.5	33.5	+0.08 ± 0.02	-0.16 ± 0.12	0.23 ± 0.12
0.18 M H_2SO_4 + 1.5 M HNO_3									
1	4	17.0	6.1	_	_	_	_	_	_

[+]Experiments were carried with the NIST-SRM-3134 solution, with a δ^{98}Mo of 0 ‰. Mo isotope data were calculated relative to this solution. *Calculated from the initial and final concentrations in the aqueous solutions. ** Mo concentrations measured by isotope dilution on the Neptune Plus MC-ICP-MS.

Table V-5: Mo yields and Mo isotope fractionation for the back-extraction process during solvent extraction.[+]

Back-extraction										
Back-extraction solution	**Mo (µg)**	**U (µg)**	**Estimate U_{S2} (%)**[*]	**Estimate Mo_{S2} (%)**[*π]	**Experiment**	**Mo_{A2} (%)**[**]	**Mo_{S2} (%)**[**]	**$\delta^{98}Mo_{A2}$ ± 2SE (‰) (n=5)**	**$\delta^{98}Mo_{S2}$ ± 2SE (‰) (n=5)**	**$\Delta^{98}Mo_{S2-A2}$ (‰)**
Extraction solution: 0.18 M H_2SO_4										
NaCl 1.5 M	5	20	_	~94		_	_	_	_	_
NaCl 1.0 M + H_2SO_4 0.05 M	5	20	72.1	~85	BE 1	89.3	10.7	**-0.05** ± 0.02	-0.31 ± 0.40	0.26 ± 0.41
NaCl 1.0 M + H_2SO_4 0.05 M	5	20			BE 3	86.7	13.3	**-0.08** ± 0.02	-0.03 ± 0.04	0.04 ± 0.04
Extraction solution: 0.18 M H_2SO_4 0.15 M HNO_3										
NaCl 1.5 M	5	20	_	~ 96		_	_	_	_	_
NaCl 1.0 M + H_2SO_4 0.05 M	5	20	79.7	~ 92	BE 2	_	_	_	_	_
NaCl 1.0 M + H_2SO_4 0.05 M	5	20			BE 5	93.2	6.8	**-0.16** ± 0.02	-0.06 ± 0.05	0.10 ± 0.05

[+]Experiments were carried with the NIST-SRM-3134 solution, with a δ^{98}Mo of 0 ‰. Mo isotope data were calculated relative to this solution. *Calculated from the initial and final concentrations in the aqueous solutions. ** Mo concentrations measured by isotope dilution on the Neptune Plus MC-ICP-MS. π Approximate Mo values, considering the Mo yield calculated by elemental analysis, plus 15 % Mo yield loss during the purification from Na and U (See text for details).

Table V-6: Precipitation experiments: pH, U, Fe, Mo concentrations and δ^{98}Mo in solution, calculated Fraction of Mo precipitated and associated δ^{98}Mo.

Precipitation reagent	Volume (µl)	pH	Duration (hour)	U_{sol} (%)	Fe_{sol} (%)	Mo_{sol} (%)	$\delta^{98}Mo_{sol.}$ ± 2 SE (‰)	Mo_{precip} (%)	$\delta^{98}Mo_{precip.}$ ± 2 SE (‰)	Δ^{98}Mo (‰)
H_2O_2 10% excess	18	1.5	15	51	92	90	-3.14 ± 0.02	10	-3.40 ± 0.03	0.26 ± 0.03
H_2O_2 30% excess	21	1.5	15	42	91	89	_	11	_	_
H_2O_2 50% excess	24	1.5	15	33	87	88	_	12	_	_
H_2O_2 100% excess	32	1.5	15	25	88	88	_	12	_	_
H_2O_2 100% excess*	32	1.5	4	39	99	92	_	8	_	_
NH_4OH*	570	8.0	Instantaneous	0.3	4	2	-2.31 ± 0.01	98	-3.18 ± 0.02	0.86 ± 0.02
NH_4OH	570	7.0-8.0	39	0.1	0.01	14	-2.37 ± 0.01	86	-3.29 ± 0.02	0.92 ± 0.02
NH_4OH	530	5.0-6.0	39	0.4	4	0.5	-2.28 ± 0.01	99.5	-3.17 ± 0.02	0.89 ± 0.02

* Precipitate washed with deionized water. U_{sol}, Fe_{sol} and Mo_{sol} are the U, Fe and Mo yields in the solution after the precipitation. Mo_{precip} is the calculated yield of Mo in the precipitate. Δ^{98}Mo is the difference in per mil between δ^{98}Mo values of the solution and the precipitate.

4. Results

4.1. Uranium ores

Uranium ores consist of uranium minerals and their associated gangues. Uranium and molybdenum concentrations have a large range of variations, from 40 µg/g to 88 % and < 10 ppt to 6.1 mg/g respectively (Table V-1 and V-2). Mo/U ratios range from 4.8×10^{-5} to 0.62 (Table V-2, Figure V-1) while the value for the bulk silicate Earth is 2.5 (McDonough and Sun 1995). Mo/Mo_{crust} ratios vary from 0.25 to 7607, with a Mo concentration in the crust of 0.8 µg/g (Rudnick and Gao, 2004) (Figure V-2). The enrichment in Mo relative to U and the normalized Mo concentrations are negatively correlated with Mo isotope ratios. Uranium minerals have a smaller span of Mo isotope variations than uranium ores: δ^{98}Mo vary from -0.58 and 0.57 ‰ and -2.62 ± 0.02 ‰ and +0.30 ± 0.06 ‰ (Figure V-3).

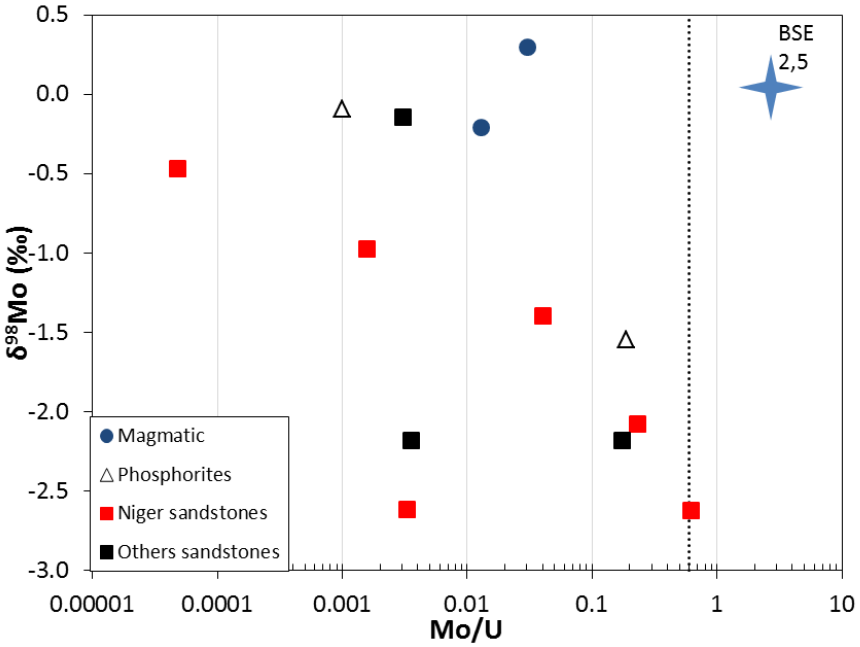

Figure V-1: Mo/U ratios in uranium ores from this study.
The Mo/U ratio in the bulk continental crust, of ~0.6 is represented by the dashed line (Gao et al., 1998; Rudnick and Gao, 2004). The Bulk Silicate Earth (BSE) value of 2.5 is represented by the blue star (McDonough and Sun, 1995).

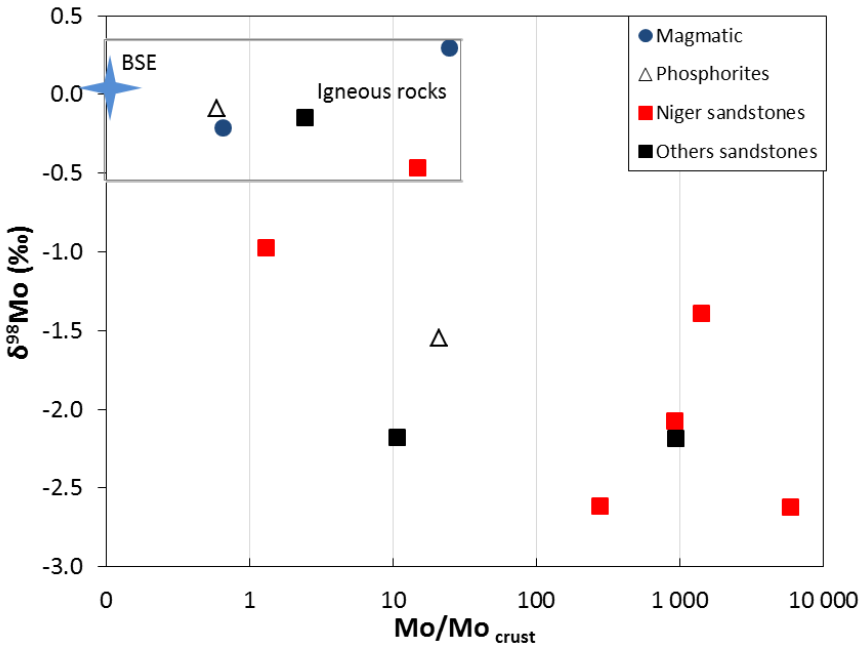

Figure V-2: Mo/Mo_{crust} ratios in uranium minerals and ores.
The range in $\delta^{98}Mo$ values reported for igneous rocks is shown in the grey square (Greber et al., 2014; Greber et al., 2015; Siebert et al., 2003). The Bulk Silicate Earth (BSE) value is represented by the blue star (McDonough and Sun, 1995).

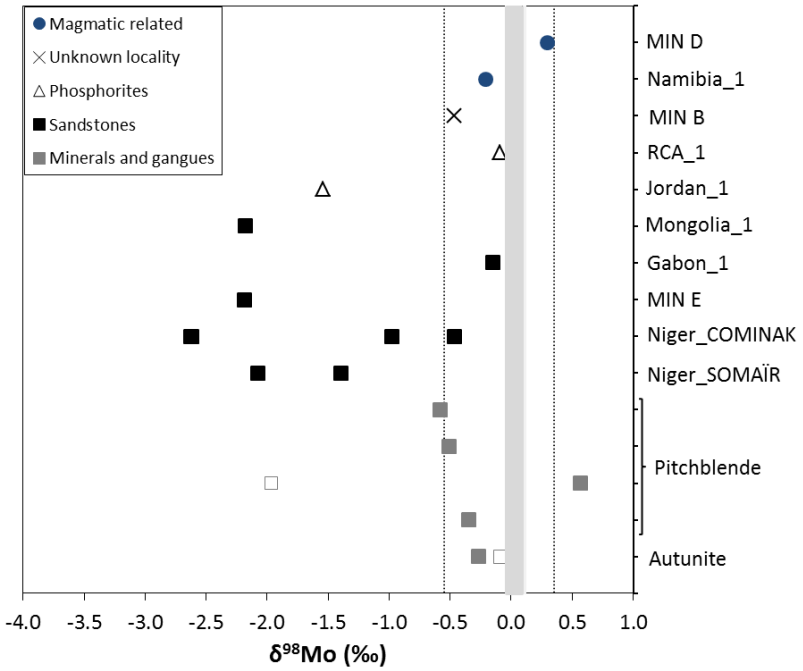

Figure V-3: Mo isotope compositions in some uranium ores, with known localizations.
Errors bars (± 2 SE <0.06 ‰) were within the symbol size. Values are variable between same types of deposits. Samples from a same mill show Mo isotope variations, such as the COMINAK and SOMAÏR mills from Niger. Bulk Silicate Earth (BSE) values are represented by the grey band (Greber et al., 2015), and igneous rocks values between the dashed lines.

Pitchblendes are the most Mo-rich minerals with Mo concentrations > 1.1 µg/g. Other minerals have lower concentrations, except for the uranotile sample (553 µg/g). Some pitchblende and autunite minerals were chosen for isotope analysis, owing to their sufficient Mo concentration and available mass. Gangues associated with two minerals were measured and high variations in δ^{98}Mo were found. The pitchblende mineral (JU 11) and its gangue have δ^{98}Mo values of 0.57 and -1.97 ‰ respectively. The difference between the autunite (JU 1) and its gangue is smaller: -0.27 and -0.09 ‰ (Figure V-3). Differences in δ^{98}Mo were found for samples that were totally dissolved and those partially dissolved with HNO_3. This was notably the case for three samples: the JU 10 pitchblende (-0.58 and -0.05 ‰), the JU 17 pitchblende (-0.51 and -0.35 ‰) and the gangue of the JU 11 pitchblende (-1.97 and -1.82 ‰) (Figure V-4). The partial dissolution of these samples is characterized by an enrichment in heavy Mo isotopes. Oxidized and sulphur-bearing Mo phases are probably totally dissolved with HNO_3. Some amounts of Mo could be trapped in silicate minerals, and thus only dissolved with the hydrofluoric acid used in the bulk dissolution.

Mo concentrations in uranium ores vary from 0.47 to 4744 µg/g (Table V-2) and their δ^{98}Mo values vary between -2.62 ± 0.02 ‰ and +0.30 ± 0.06 ‰ with no systematics connected with their geological origin (Figure v-3). The samples from sandstone-related ores have δ^{98}Mo values between -0.15 and -2.62 ‰. There is a negative trend δ^{98}Mo values plotted as a function of Mo/U and Mo/Mo_{crust} ratios (Figure V-1 and V-2)., with the Niger sandstones having the highest values. The six sandstone-related samples from Niger have U and Mo concentrations from 660 µg/g to 24.8 % and 1.05 to 4744 µg/g respectively. The δ^{98}Mo signatures range from -0.47 ‰ to -2.62 ‰ but do not correlate with Mo concentrations. Among the phosphorite samples, the RCA sample has a δ^{98}Mo value of -0.09 ± 0.01 ‰ (2 SE) while the Jordan sample has a δ^{98}Mo value of -1.55 ± 0.01 ‰ (2 SE).

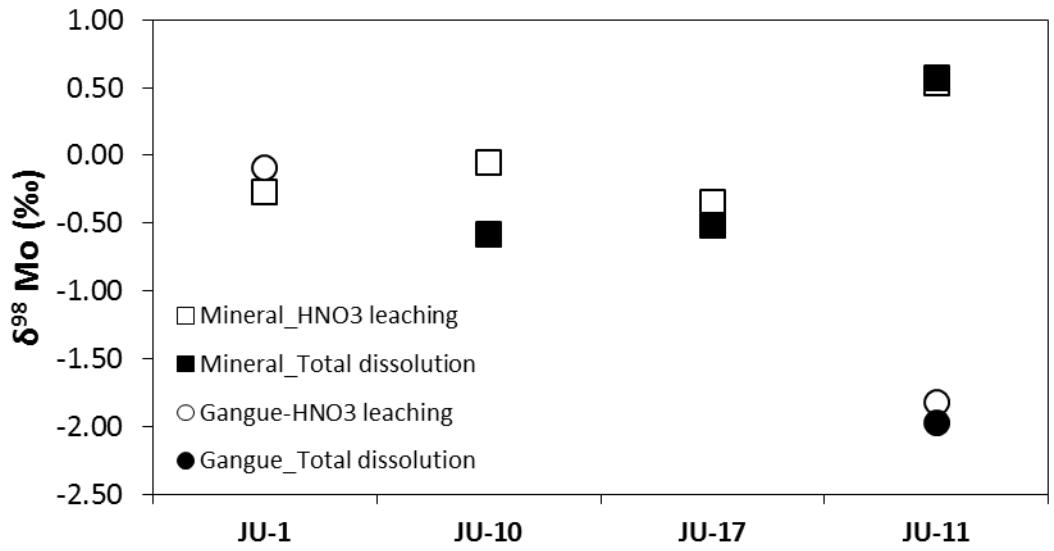

Figure V-4: δ^{98}Mo (‰) variations in uranium minerals (square symbol) and their gangues (round symbol).
The samples were analyzed using partial nitric acid dissolution (open symbol) or total dissolution (black symbol). Errors bars (± 2 SE) are within the symbol size. The incongruent dissolution of Mo is marked by an enrichment in heavy isotopes in the solution (JU-10).

4.2. Uranium ore concentrates

Uranium ore concentrates have U and Mo concentrations from 61.6 to 84.7 % and from 0.1 to 1372 µg/g respectively, with Mo/U ratios < 2×10^{-3} (Table V-3). Triuranium octoxides and ammonium-diuranates have Mo concentrations generally lower than magnesium- and sodium-diuranates: 0.08-217.77 µg/g against 324.7-1371.97 µg/g. The uranium peroxide LAR has an equally low Mo concentration of 0.73 µg/g. Uranium concentrations are smaller in Mg- and Na-diuranate (63.6 and 61.6 wt%) than in triuranium octoxides (~ 69 wt%).

Mg- and Na-diuranates have negative δ^{98}Mo values <-1.82 ‰. Ammonium-diuranate and U_3O_8 show a more limited range δ^{98}Mo values between -0.37 and 0.46 ‰ (Figure V-5). The spiked U_3O_8 from CETAMA are not representative but are generally in the same range (Table V-3).

The uranium ore concentrates from the COMINAK (AKO samples and Calcedoine), SOMAÏR (SOM samples and Grenat), Rössing (ROS samples) and Nufcor (NUF samples) mills were sampled at different times, and do not represent the same UOC. COMINAK samples (Mg-diuranate) have δ^{98}Mo values of -1.82 and -2.44 ‰. SOMAÏR samples (Na-diuranate) show more fractionated δ^{98}Mo values of -2.84 and -3.50 ‰. The two samples from the Rössing mill have similar δ^{98}Mo of 0.46 and 0.31 ‰, and samples of Nufcor have δ^{98}Mo of 0.36 and 0.25 ‰.

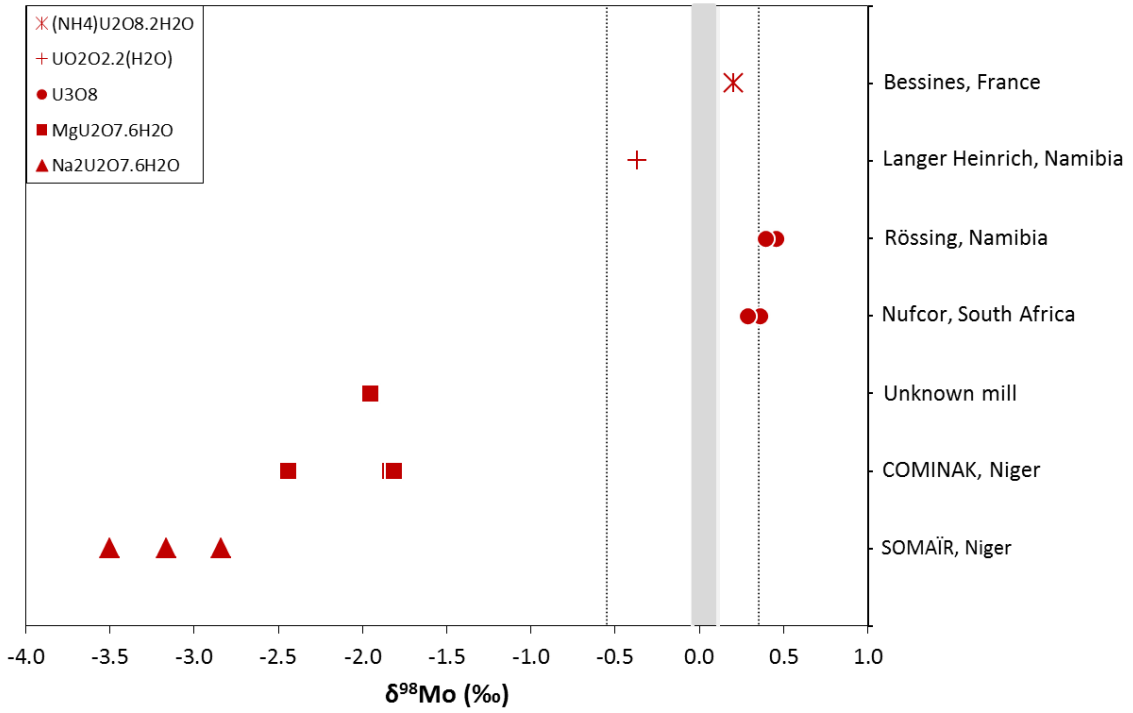

Figure V-5: Mo isotope variations for uranium ore concentrates.
Errors bars (± 2 SE) were within the symbol size. Replicates from the same mill show similar results. Bulk Silicate Earth (BSE) values are represented in the grey band, and igneous rocks values between the dashed lines (Greber et al., 2015).

4.3. Solvent extraction

The yields of Mo and U solvent extraction were found to be similar for the first test with 1 µg of Mo and 4 µg of U, and the second test with 5 µg of Mo and 20 µg of U (Table V-4). Extractions in 0.18 M $H2SO_4$ are more efficient when the nitric acid concentration is low or null. With 1.5 M HNO_3, only 17 % of U and 6 % of Mo are extracted by the solvent. Decreasing the nitric acid concentration by a factor of ten yields U extraction >90 % and Mo extraction around 40 %. Without HNO_3, almost 100 % of uranium and ~76 % of Mo are extracted. In contrast, both back-extraction solutions have efficient Mo recovery. Mo recovery with NaCl 1.5 M solution is around 95 %. These values are not poorly constrained because of the partial loss of Mo during the ion-exchange separation from U and Na. Mo and U recovery with NaCl 1.0 M + H_2SO_4 0.05 M solution are between 85 and 92 % and 72 to 80 % (Table V-5). From the overall solvent extraction process, U recovery is between 71.8 and 74.5 %. Total Mo recoveries depend on the nature of the extraction solution: 67.2 % with 0.18 M H_2SO_4 (Figure V-6), and 29.6 % with 0.18 M H_2SO_4 + 0.5 N HNO_3.

Mo isotopes are enriched in heavy isotopes in the extraction solution leading to negative δ^{98}Mo values for the molybdenum contained in the solvent. In the back-extraction solution Mo isotopes are enriched in light isotopes. For the extraction test with 0.18 M H_2SO_4, the extraction solution has a measured δ^{98}Mo value of 0.24 ‰ for a Mo yield of 24.3 %. The

loaded solvent containing 75.7 % of the Mo has an average calculated δ^{98}Mo value of -0.08 ± 0.07 ‰. The back-extraction solution contains 88 % of the Mo loaded in the solvent and shows a δ^{98}Mo value of -0.07 ± 0.02 ‰ (Figure V-6).

The second test with 0.18 M H_2SO_4 + 0.15 M HNO_3 has a δ^{98}Mo value of 0.09 ± 0.02 ‰ in the extraction solution, with a 67 % Mo yield. A fractionation of -0.17 ± 0.14 ‰ was thus expected in the loaded solvent. During extraction and back extraction, $\Delta^{98}Mo_{A\text{-}S}$ is measured at 0.29 ± 0.22 ‰ and 0.04 ± 0.41 ‰.

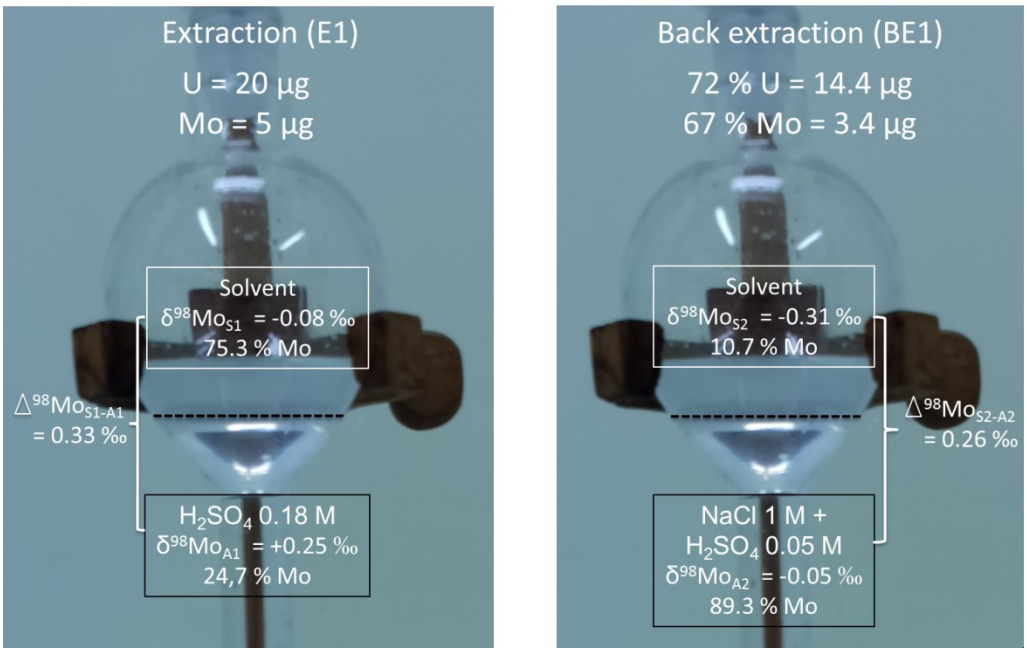

Figure V-6: Schematic diagrams illustrating the solvent extraction experiments.
The diagram shows the Mo yields and Mo isotope compositions associated with the solvent and aqueous phase. Reported results are from the test 1, described in Table V-4. Errors are < 0.1 ‰ (2 SE). Similar $\Delta^{98}Mo_{A\text{-}S}$ is measured between the solvent and the solution for both extraction and back-extraction processes. The initial solution is the NIST-SRM-3134, with a δ^{98}Mo of 0 ‰. The back extracted solution has a δ^{98}Mo of 0.05 ± 0.02 ‰.

4.4. Experimental precipitation of uranium ore concentrates

Tests with ammonium hydroxide and hydrogen peroxide yielded distinct concentrations in U, Fe and Mo in the residual solutions (Table V-6). Tests with NH_4OH with a required pH close to 8 were efficient for uranium precipitation, leaving less than 1 % U in the residual solution. Iron and molybdenum were also precipitated with <4% and <14% respectively, in the solution. However, these yields appear to be variable between experiments with similar conditions: 1.57 % for short duration experiments, 0.5 and 13.8 % for the longer duration test (39 hours). At pH ~8, precipitation was instantaneous, while it was protracted for pH between 5 and 6. In the residual solution, δ^{98}Mo values showed a relative enrichment in

heavy isotopes (Figure V-7) and the Mo isotope composition of the precipitate can be calculated using a simple mass balance equation (equation 3, Annex C).

Test with H_2O_2 at pH 1.5 had high uranium contents in the residual solution, from 25 to 51 %, and this concentration was negatively correlated with the amount of H_2O_2. Longer duration experiments (> 4 hours) with stirring were required to increase the U precipitation yield. Iron and molybdenum were retained in the solution with yields > 87 %. The Mo isotope analysis was done for the test with 10 % excess of H_2O_2 relative to uranium stoichiometry. The δ^{98}Mo value was -3.14 ± 0.02 ‰ in the residual solution, and -3.40 ± 0.03 ‰, with a Mo concentration close to 10 %, in the precipitate. Mo precipitation behaviours are completely different with NH_4OH or H_2O_2. The first experiment with NH_4OH led to a high concentration of Mo in the precipitate and relatively large Mo isotope fractionation between the solution and the precipitate. In contrast, the second test with H_2O_2 leads to a large concentration of Mo in the precipitate and a smaller Mo isotope fractionation between the solution and the precipitate.

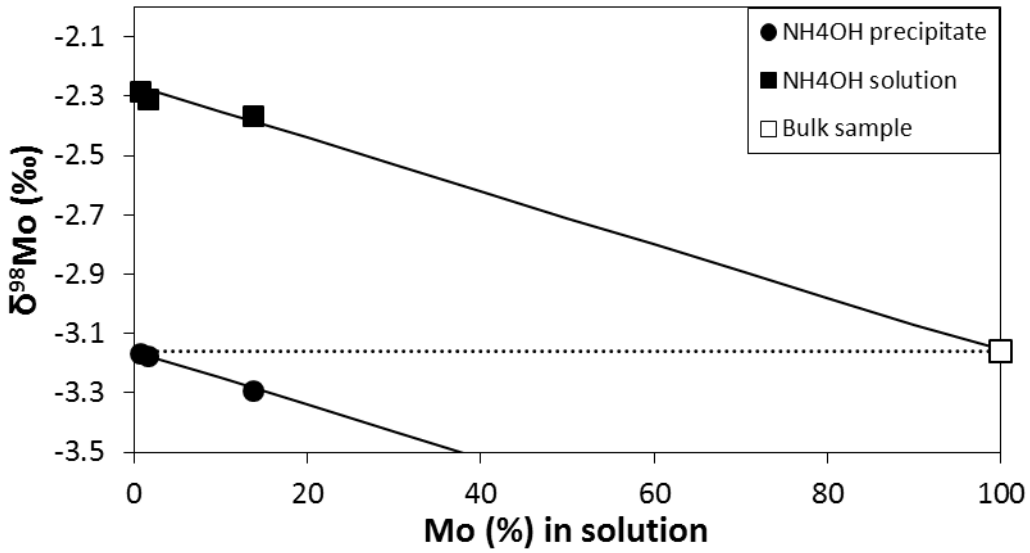

Figure V-7: Results of Mo isotope fractionation during NH_4OH precipitation showing the Mo isotope composition of residual solutions (square symbols) as a function of the fraction of Mo remaining in solution.

The calculated δ^{98}Mo of precipitates are plotted as solid circles. Errors bars (± 2 SE) are smaller than the symbol size. The initial δ^{98}Mo of the SOM 3979 UOC sample is represented by the dashed line, with δ^{98}Mo of -3.16 ± 0.03 ‰ (2 SE).

5. Discussion

5.1. Uranium ore signatures

Magmatic-related and sedimentary ores clearly show distinct Mo isotope signatures. Magmatic-related deposits and uranium minerals have δ^{98}Mo values between -0.34 and +0.30 ‰, in agreement with the range reported in the literature for igneous rocks (-0.57 to +0.35 ‰) (Greber et al., 2014; Siebert et al., 2003) (Figure V-3). These samples include the MIN D granite, the calcrete from Namibia, the autunite from Bessines, France and the pitchblende from Katanga, DRC. Similarly to U isotope signatures (Uvarova et al., 2014), the δ^{98}Mo values of magmatic-related ores are similar to those of magmatic rocks from which they were derived. This indicates that there has been limited Mo fractionation during ore formation, which could either be the result of high temperatures or of quantitative transfer of Mo derived from the magmatic rocks to the ore. One should note here that the calcrete uranium deposit (sample Namibia_1) also indicates a magmatic signature, which confirms a quantitative transfer of Mo derived from the adjacent igneous rocks as temperature during the formation of this deposit was <50 °C (Uvarova et al., 2014).

Sedimentary uranium ores show large range of δ^{98}Mo values ranging between -0.09 and -2.62 ‰, with no relationship with the Mo concentration. Similar variations are observed for the two types of sedimentary uranium ores with δ^{98}Mo of -0.15 to -2.62 ‰ for the sandstones, and -0.09 and -1.55 ‰ for the phosphates. These signatures of sedimentary uranium ores are similar to the range of Fe, Mn nodules (-2.50 to -0.50 ‰), rather than suboxic (0.25 to 1.35 ‰) and anoxic sediments (0.86 to 2.3 ‰) (Arnold et al., 2004; Goldberg et al., 2009a; Goldberg et al., 2012; Goldberg et al., 2009b; Li and Zhu, 2015; Poulson et al., 2006; Siebert et al., 2006; Siebert et al., 2003).

The large range in δ^{98}Mo values in sedimentary deposits is consistent with their formation at low temperatures with fractionation during ore deposition. The formation of uranium ores is associated with Mo enrichment in light isotopes, while the opposite trend is observed for uranium isotopes (Hiess et al., 2002; Uvarova et al., 2014). In regular oxic sediments, this Mo isotope fractionation is interpreted by equilibrium isotope fractionation during adsorption to Fe-Mn oxides which are enriched in light isotopes relative to the Mo in solution. In principle, the enrichment in light isotopes in U ore deposits could be related to kinetic isotope fractionation during precipitation. However, this interpretation would not be consistent with the U isotope data in similar deposits that show enrichment in heavy isotopes. An additional question that arises is whether the fractionation is associated with final deposition of the uranium ore or whether the source of Mo in the ore is already fractionated. This would clearly require closer examination of a specific deposit. The Mo isotope data for the samples from COMINAK Niger uranium mine shows a large range of variations indicating that within the same U deposit, Mo isotopes are largely fractionated upon deposition and that the source of Mo itself (volcanic and magmatic rocks) does not explain the whole range of δ^{98}Mo values found in U sedimentary deposits. The negative

trend observed on the Figure V-1 suggests difference in redox conditions during the precipitation of U and Mo. Uranium precipitation occurs generally in less reduced conditions than for molybdenum (Harshman 1974). In the Ebbah North deposit, pitchblende zones are localized at the interface between pyrite reduced zones rich in organic matter and (or in) goethitic and hematitic oxidized zones (Pons, 2015). Following the process occurring in roll-front deposits, higher molybdenum concentrations are found in the pyrite-bearing reduced zone, with minerals such as MoS_2 minerals (molybdenite and jordisite). This suggestion is corroborated by the positive correlation between Fe and Mo in these samples. Goethite and hematite are known to adsorb preferentially light molybdenum isotopes, with Δ^{98}Mo of 1.3-1.7 ‰ and 2.0-2.6 ‰ between dissolved and adsorbed Mo (Goldberg et al., 2009). Molybdenum could also adsorb on pyrite surface as sulphur-coordinated species (Wanatabe and Takahashi, 2015), and on schwertmannite by surface complexation wih the iron hydroxyl groups as well as anion exchange reactions between molybdate and sulphate ions present in the structure (Antelo et al., 2012; Yu et al., 1999; Majzlan et al., 2004). Following Tossel et al. (2005), the adsorption of sulphide Mo species are sufficient to produce the variation in Mo isotope composition observed in the sandstones deposits.

Phosphorites samples do not show the same variation as in carbonates sediments, between 0.1 and 2.2 ‰. Lighter isotope enrichment is explained by input of detrital Mo, light hydroxides derived Mo and Mo derived from skeletal components (Voegelin et al., 2010; Voegelin et al., 2009). In the Bakouma continental phosphorite, the concentration of Mo is low, 0.47 µg/g with a δ^{98}Mo of -0.09 ‰. The Mo isotope composition could reflect several origins: precipitation with contact of organic matter or Fe, Mn oxyhydroxides, inclusion in pyrite, but also input of clay, sandstones, carbonates and quartzites (Gony, 1971). The marine phosphorite of Jordan is characterized by a high Mo content (16.71 µg/g) and a strong negative fractionation of -1.55 ‰. This could reflect adsorption process, like in sandstone deposits, or precipitation of molybdate ions (MoO_4^{2-}) (Goldberg et al., 2009b; Tossel, 2005).

5.2. Influence of uranium purification processes on Mo isotope fractionation

The production of uranium ore concentrates involves a sequence of separation and purification processes. The main processes are i) leaching of uranium ore, ii) resin ion-exchange chromatography and/or solvent extraction, and iii) precipitation of uranium, followed or not by a calcination to form U_3O_8 compounds. These steps aim at decreasing, among other, the Mo/U mass ratios, from values up to 0.62 down to 1.4×10^{-3} (Table 2 and 3).

5.2.1. Acid leaching

During the acid leaching process, molybdenum-bearing phases are dissolved and enriched in the leach solution, depending on the sulfuric acid concentration, on the addition of an oxidizing agent and pH conditions (Migeon et al., in prep). With sulfuric acid leaching, only Mo-bearing oxides are expected to get dissolved. The addition of oxidizing agents, such as nitric acid results in the dissolution of sulphide minerals such as pyrite and molybdenite. In this case, the leach solution is enriched in heavy Mo isotopes. At acidic pH <1, the low Mo isotope fractionation (δ^{98}Mo of +0.04 ‰ relative to the source) can be explained by a partial dissolution of the Mo-bearing phases. At pH between 1.8 and 4, Mo adsorption onto Fe oxides and probably schwertmannite and pyrite induced higher Mo isotope fractionation, up to +1.7‰ relative to the starting material.

5.2.2. Resin ion-exchange chromatography (IX methods)

Anion-exchange resins are often used in the nuclear industry to purify uranium. Molybdenum can accumulate on the resins, leading to a decrease in the resin capacity and potential Mo contamination in the eluted fraction of uranium (Seidel, 1993). Resin anion-exchange chromatography is known to fractionate Mo isotopes in the absence of a total recovery (Anbar et al., 2001; Malinovsky and Vanhaecke, 2014; Migeon et al., 2015; Siebert et al., 2001). However, the choice of the eluting solution was suspected to have a strong influence on the Mo isotope fractionation. If a partial amount of Mo is eluted, the δ^{98}Mo in the solution is enriched in light isotopes for an elution with HNO_3 (Siebert et al., 2001). In contrast, with HCl, the δ^{98}Mo signature is enriched in heavy isotopes in the solution (Anbar et al., 2001; Malinovsky and Vanhaecke, 2014). These Mo isotopes fractionations on resins are interpreted as equilibrium fractionation between dissolved and resin-bound complexes (Anbar et al., 2000) or can reflect subtle differences in the partition coefficient of the light and heavy isotope and the resin (Siebert et al., 2001). This could depend also on the nature of the anion exchange resin, but none of these studies were done with resins used in the nuclear industry. Further investigations would be necessary to conclude about the Mo isotope fractionation during ion-exchange resin in the nuclear industry.

5.2.3. Solvent extraction (SX methods)

The solvent extraction was realized with a solution containing a Mo/U ratio of 0.25, similar of those in the COMINAK mill from Niger. The solvent mixture was also prepared following the mill standard. Extraction of Mo in the solvent leads to an enrichment of heavy isotope in the solution and light isotope in the solvent, with a Δ^{98}Mo of +0.31 ± 0.08 ‰ for the first experiment (Table V-4). Addition of nitric acid leads to a lower extraction of Mo by

the solvent, but with a similar Δ^{98}Mo of +0.26 ± 0.14 ‰. The back-extraction solutions (NaCl 1.0 M + H_2SO_4 0.05 M) of the first test show a weak Mo isotope fractionation, with δ^{98}Mo value of -0.07 ‰, relative to the initial Mo solution (NIST-SRM-3134). This corresponds to a Δ^{98}Mo of +0.11 ± 0.41 ‰ between the final solution and the solvent after the back-extraction with Mo recovery of 89 % (Table V-5). The overall process for the first test leads to a Mo recovery of 67.2 % and a Mo isotope fractionation of -0.05 ‰ relative to the initial solution. Mo recovery from the solvent of ~95 % with NaCl 1.5 M is not expected. In the nuclear industry, and during solvent extraction with this solvent, NaCl solution is expected to be very selective to remove uranium from the solvent, with a minor amount of molybdenum (Seidel, 1993).

5.2.4. Uranium precipitation

Mo isotope fractionation during precipitation depends on reagents and pH. Precipitation of U with ammonium hydroxide is quantitative and instantaneous at pH 8. Mo precipitations (>90 %) are expected to form ammonium molybdate complex at pH >5 (Gupta, 1992). The Mo isotope compositions in the precipitate are undistinguishable (within the errors bars) from the initial solution, and a Δ^{98}Mo of -0.89 ± 0.03 ‰ is measured between the solution and the precipitate. Precipitation with hydrogen peroxide has shown an inverse behaviour. In these conditions, the relative fraction of molybdenum in the precipitate is less than 12 %. There is no influence of the amount of H_2O_2 in excess and time in contrast with the uranium precipitation. With ~10 % of Mo in the precipitate, we calculated a negative Δ^{98}Mo variation of -0.26 ± 0.29 ‰ between the initial solution and the precipitate. The influence of the calcination on the Mo isotope composition was not analyses in this study.

5.3. Mo isotope composition in uranium ore concentrates: towards a fingerprint in the nuclear fuel cycle

In the nuclear industry, the different processes used to concentrate and purify uranium, can all influence the resulting Mo isotope fractionation. Some processes could produce a positive shift of the δ^{98}Mo value, such as the leaching with sulfuric acid, or a negative offset such as solvent extraction or precipitation but the isotope fractionation is obviously a function of the yield of Mo separation.

Mo isotope compositions in the uranium ore concentrates show two distinct groups (Table V-3, Figure V-5). UOC produced from magmatic related deposits have δ^{98}Mo between -0.37 and +0.46 ‰, in the range of the magmatic uranium ores. UOC produced from sandstone deposits are equally strongly negatively fractionated (-1.82 to -3.5 ‰), similarly to the sedimentary uranium ores. In a given mill, replicates samples show little variation in δ^{98}Mo values, probably resulting from variable Mo isotope compositions of the uranium ore.

The question that arises is to what extent the overall production process of UOC fractionates Mo isotopes. The case of the Niger mills is interesting because we have measured Mo isotopes for both uranium ores and UOC samples. Uranium ores from the two mills have very different Mo isotope values and U and Mo concentrations (Table V-2). Mo/U ratios range from 4.8×10^{-5} to 0.62 in uranium ores in this study. Sialino et al. (1977) reported a Mo/U ratio between 0.1 and 0.3 in the Akouta deposit. The overall uranium enrichment process leads to Mo/U ratios from 1.2×10^{-3} to 6.8×10^{-4} in the UOC. In the industrial process, rich and poor uranium ores are mixed under different proportions to reach similar U (and probably Mo) concentrations. A first approach is to calculate the weighted average of the Mo isotope composition (relative to U concentrations) in each sample: -0.97 ‰ for the COMINAK uranium ore, and -1.46 ‰ for the SOMAÏR uranium ore. A negative Mo isotope fractionation is observed between the uranium ores and UOC from the COMINAK (-0.9 to -1.5 ‰ relative to the weighted average of these uranium ores) and SOMAÏR mills (-1.4 to -2.0 ‰ relative to the weighted average of these uranium ores) (Figure V-8).

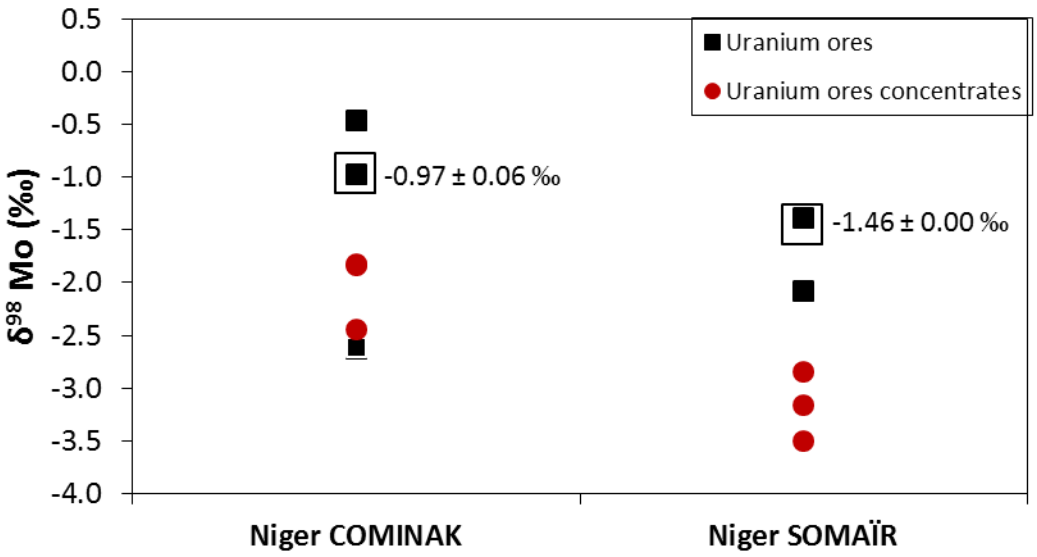

Figure V-8: Comparison between uranium ores and uranium ore concentrates of same mills.
Error bars (± 2 SE) for each measurement were smaller than the symbol size. Weighted average of uranium ores (relative to U concentrations) are represented by the open square symbol. δ^{98}Mo in UOC samples from the Niger mills are shifted to negative values relative to the uranium ores.

The COMINAK and SOMAÏR mills used similar processes of uranium purification, except for the precipitation process. In the Niger COMINAK mills, molybdenum was recovered as a by-product before 1987 (Seidel, 1993). The leaching of the uranium ores was developed to efficiently dissolve the uranium and molybdenum. Chagnes et al. (2012) reported a Mo/U of 0.24 in the typical sulphate leaching solutions from the COMINAK mill, similar with ratios in the uranium ores (Sialino et al., 1977). The acid leaching is actually done with a mixture of

H_2SO_4, HNO_3 and $NaNO_3$. This mixture is highly oxidizing and probably leads to a large molybdenum yield. As a consequence, the Mo isotope fractionation during this step is expected to be low (< +0.1 ‰, see Migeon et al., in prep). This step is followed by solvent extraction.

As in our experiments, the solvent is a mixture of 0.2 M Tri-N-Octylamine (Alamine336) and 5 vol. % Tridecanol diluted in kerosene. The back-extraction solution is a 1.5 M NaCl solution, which is supposed to be efficient in removing uranium rather than molybdenum from the solvent. In our experiments, we used a 1.0 M NaCl + 0.05 M H_2SO_4 solution rather than the 1.5 M NaCl solution because of this lower Mo yield. In the industrial process, up to five stages of countercurrent solvent extraction are necessary for both extractions and back-extractions to obtain reasonable uranium purification from molybdenum (Croisy et al., 2013; Seidel, 1993). Considering a simple model with five stages of solvent extraction without countercurrent, we calculated the Mo/U ratio (Equation V-4) and the final $\delta^{98}Mo_f$ (Equation V-5) in the solution after the overall solvent extraction process in our experiments:

$$\left(\frac{Mo}{U}\right)_{liquid\ UOC} = \left(\frac{Mo}{U}\right)_{U\ leach} \times \left(\frac{f_{Mo}^{S1} \times f_{Mo}^{A2}}{f_{U}^{S1} \times f_{U}^{A2}}\right)^5 \quad \text{(V-4)}$$

$$\delta^{98}Mo_f = \delta^{98}Mo_{A2} \text{ x } 5 \quad \text{(V-5)}$$

where f_x^{S1} is the fraction of Mo or U extracted in the solvent, f_x^{A2} is the fraction of Mo or U in the solution after the back-extraction from the solvent.

The first experiment without HNO_3 in the extraction solution, we obtained a Mo/U ratio of 0.18, which is similar to the value observed before solvent extraction, because U and Mo are extracted in similar proportions. The $\delta^{98}Mo$ have a negative variation of -0.27 ‰ between the initial ore and the solution after five solvent extractions. In the experiments with an extraction solution containing 0.15 N HNO_3 (closer to the COMINAK leaching), we obtained a Mo/U ratio of 2.5×10^{-3} in the UOC, assuming that 89.3 % of Mo is removed from the solvent as in the first experiment. After five stages of solvent extractions, the corresponding $\delta^{98}Mo$ value should shift by -0.80 ‰ between the initial ore and the solution, considering the $\Delta^{98}Mo_{S2\text{-}A2}$ of 0.26 ‰ obtained in the first experiment (Equation V-6).

$$\delta^{98}Mo_{f} = (\delta^{98}Mo_{A1} - (-0.26 \text{ x } f_{Mo}^{S2})) \text{ x } 5 \quad \text{(V-6)}$$

In our experiments, this simple model of solvent extraction process does not appear to be sufficient to explain the Mo/U in the UOC (in the solution after the overall solvent extraction process) and the Mo isotope fractionation between uranium ores and UOC. Furthermore, countercurrent solvent extractions are used in the industrial process. (Figure V-9). Yields of Mo extractions and back-extractions are probably different in each tank and probably lead to different Mo isotopes fractionations. Further investigations are required to

determine more precisely the range of Mo isotope fractionation during such countercurrent solvent extractions.

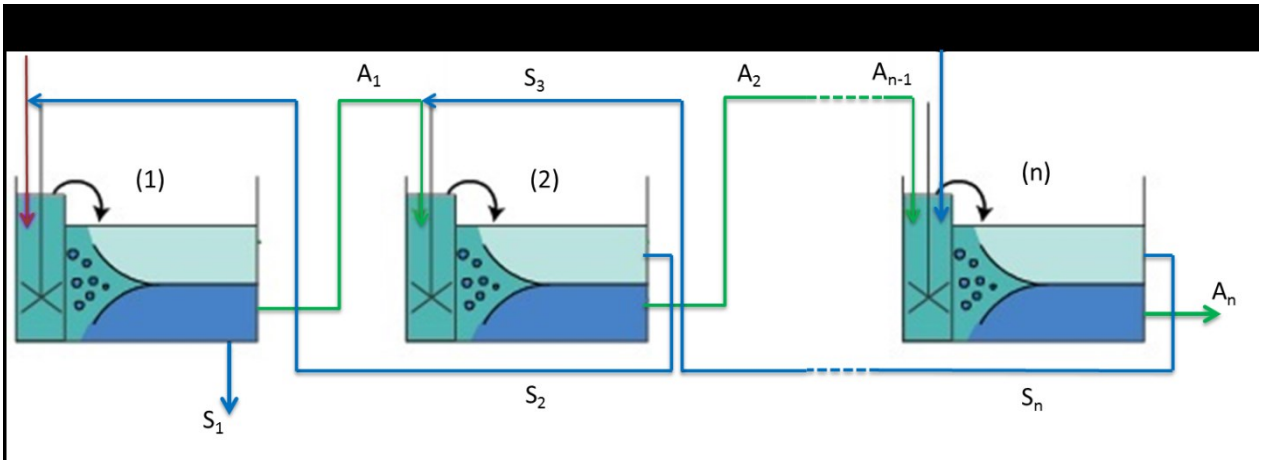

Figure V-9: Schematic diagram illustrating countercurrent solvent extraction industrial processes.
The loaded solution (A) is injected in the tank (1) and the fresh organic solvent (S) is injected in the tank (n). After mixing, the solution A1 is injected in the tank (2), and the solvent Sn is injected in the tank (n-1), and so on up the tanks.

In the COMINAK and SOMAÏR mills, magnesia and sodium hydroxide are used as precipitating reagents, producing magnesium-diuranate and sodium-diuranate respectively (Seidel, 1993). Both reactions are expected to act similarly as hydrogen peroxide: molybdenum is supposed to remain in the solution and precipitate in minor amounts (Gupta, 1992; Zeng et al., 2013). The resulted precipitate should show a negative Mo isotope variation. Further investigations are required to determine more precisely the range of Mo isotope fractionation during such precipitations.

The negative Mo isotope fractionation between uranium ores and uranium ore concentrates observed in the two Niger mills can be explained by the sum of these independent processes. The Mo isotope fractionation is probably null during lixiviation and negative during both solvent extraction and precipitation processes. Because of the variably of processes used in different mills, UOC may have different Mo isotope fractionation from their uranium ores (positive, negative or null). This implies that Mo isotope signatures may distinguish uranium ore concentrates product in different mills.

6. Conclusions

The molybdenum isotope composition of ore materials and uranium ore concentrates is a promising fingerprint in nuclear forensics. First the δ^{98}Mo values of sedimentary uranium ores is shifted to negative values relative to magmatic ores. This provides a means of distinguishing these types of uranium ores. Mo isotope variations were observed in a same mine, at centimeter to kilometer scale and these variations indicate that the process of ore deposition is important in producing Mo isotope fractionation. It is likely that these variations are dampened by the mixing of ores prior to uranium leaching. Second, depending on the ore purification, uranium ores and UOC samples from a same mill have similar Mo isotope variations or there can be significant shift indicating that one of the processes involved in the separation yielded a Mo isotope fractionation. Industrial processes fractionate the Mo isotope composition yielding both positive (leaching) and negative (solvent extraction, precipitation) variations but this fractionation depends directly on the recovery of Mo during purification. A larger database of known uranium ores and UOC will be necessary to fully exploit the possibilities afforded by Mo isotopes. Further studies will be necessary to quantify all the uranium concentration processes, such as the alkaline leaching, effect of Mo adsorption on charcoal or calcination for reaching the full capabilities of this new isotope tracer.

Acknowledgements

We thank AREVA, Jean-Claude Bouillard (mineral collection, Pierre and Marie Curie University, Paris), Maurice Pagel and Florent Barbecot (University Paris-Sud, Orsay), Micheline Boudeulle and Gérard Panczer (University Claude Bernard, Lyon) for providing samples. Anne-Laure Fauré (CEA) is thanked for shipment. Philippe Telouk (ENS de Lyon) and Amélie Hubert (CEA) are thanked for their help with the Neptune Plus.

CHAPITRE 6 :

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La lutte contre la prolifération nucléaire requière d'agréger des informations physiques et chimiques à partir de matériaux nucléaires inconnus afin de déterminer leurs provenances et leurs historiques industriels. Les traceurs chimiques identifiés à ce jour fournissent des informations parcellaires et il apparait nécessaire d'explorer le potentiel d'autres traceurs chimiques. Le choix s'est porté sur le molybdène car il partage des propriétés chimiques analogues avec l'uranium : ils sont étroitement associés dans les minerais d'uranium et tout au long de la chaîne du cycle du combustible nucléaire. Dans l'ensemble, les résultats obtenus dans cette thèse confirment l'intérêt de l'utilisation des isotopes du molybdène pour la caractérisation des origines et des transformations des matériaux du cycle du combustible nucléaire.

Au cours de cette étude, une nouvelle méthode de séparation du molybdène a été développée pour caractériser sa composition isotopique dans des matériaux de l'amont du cycle du combustible nucléaire, tels que des minerais, minéraux et concentrés miniers d'uranium. Les analyses isotopiques ont été mesurées sur un MC-ICP-MS Neptune Plus pour des solutions concentrées à 30 ppb et une sensibilité instrumentale comprise entre 1200 et 1600 V/ppm.

Les compositions isotopiques du molybdène des minerais d'uranium pourraient permettre de déterminer le contexte géologique dans lequel se sont formés les gisements. Des signatures isotopiques différentes ont été obtenues pour des minerais de types magmatiques et des minerais sédimentaires. De plus, la variabilité des compositions isotopiques du molybdène mesurées dans plusieurs échantillons d'un même gisement d'uranium est principalement due aux mécanismes de précipitation du molybdène et/ou de son adsorption sur différentes phases minérales.

Les concentrés miniers sont produits par divers procédés chimiques qui permettent de concentrer et de purifier l'uranium, et d'abaisser progressivement la concentration en molybdène. Les compositions isotopiques du molybdène mesurées dans plusieurs concentrés miniers d'uranium sont similaires au sein d'une usine et semblent refléter la composition isotopique des minerais à partir desquels ils ont été produits. Ainsi, la composition isotopique des concentrés miniers pourrait être utilisée comme traceur de l'origine des gisements d'uranium.

Dans deux usines du Niger, les compositions isotopiques de minerais et concentrés miniers ont permis d'identifier un fractionnement des isotopes du molybdène au cours des procédés de purification de l'uranium. Les procédés de purification de l'uranium tels que la lixiviation, l'extraction par solvant et la précipitation ont été reproduits en laboratoire pour expliquer le fractionnement isotopique du molybdène lors de la production des concentrés miniers. Au cours de ces procédés, le fractionnement peut être positif (lixiviation), négatif (extraction par solvant, précipitation à l'eau oxygénée) ou nul (précipitation à l'ammoniaque), et la somme des fractionnements associés à ces procédés est probablement variable d'une usine à l'autre. Cette somme est négative dans les deux usines du Niger, mais

elle pourrait être positive ou nulle dans d'autres usines, en fonction des procédés qui sont appliqués dans la production des concentrés miniers d'uranium.

Les perspectives de ce travail de thèse sont multiples. A court terme, il convient d'améliorer la méthode de séparation chimique du molybdène pour augmenter le rendement et les facteurs de purifications. Ces conditions sont nécessaires pour mesurer des fractionnements indépendants de la masse des isotopes du molybdène, qui pourraient se produire lors des procédés de purification de l'uranium, notamment sur des résines échangeuses d'ions.

A moyen terme, il serait intéressant de caractériser les phases porteuses du molybdène dans les minerais d'uranium et les fractionnements isotopiques qui sont associés à leurs formations. Des expériences pourraient être menées pour caractériser le fractionnement isotopique du molybdène lors de son adsorption sur des pyrites et des schwertmannites. Les compositions isotopiques du molybdène pourraient être contraintes dans différents types de gisements d'uranium, notamment dans les sous-catégories des gisements sédimentaires et hydrothermaux. Ces résultats permettraient d'affirmer ou non le potentiel des isotopes du molybdène pour déterminer la nature d'un gisement d'uranium, et par extension celle des concentrés miniers d'uranium.

A long terme, l'analyse d'échantillons collectés à différentes étapes-clés de plusieurs chaînes de productions de concentrés miniers d'uranium, voire de micro-pilotes de laboratoire, permettront de contraindre les applications des isotopes du molybdène pour la caractérisation des transformations des matériaux du cycle du combustible nucléaire.

BIBLIOGRAPHIE

Adelson, J.M., Helz, G.R., Miller, C.V., 2001. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 237-252.

Abed, A. M., 2011. Review of Uranium in the Jordanian Phosphorites: Distribution, Genesis and Industry. Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences 4, 2, 35- 45.

Abedin-Zadeh, R. (Ed.), 2006. Nuclear Forensics support - Reference manual, IAEA Nuclear Security Series 2. International Atomic Energy Agency, Vienna, p. 81.

Ajuria, S. (Ed.), 1990. Manual on laboratory testing for uranium ore processing, Technical Reports Series n°313. International Atomic Energy Agency, Vienna, p. 149.

Alexandre, M., Quaegebeur, J.-P., 2009. Enrichissement de l'uranium : Principes. Techniques de l'ingénieur BN3595, 1-10.

Algeo, T.J., Tribovillard, N., 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. Chemical Geology 268, 211-225.

Anbar, A.D., Roe, J.E., Barling, J., Nealson, K.H., 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes. Science 288, 126-128.

Anbar, A.D., Knab, K.A., Barling, J., 2001. Precise Determination of Mass-Dependent Variations in the Isotopic Composition of Molybdenum Using MC-ICPMS. Analytical Chemistry 73, 1425-1431.

Antelo, J., Fiol, S., Gondar, D., Lopez, R., Florencio, A., 2012. Comparison of arsenate, chromate and molybdate binding on schwertmannite: surface adsorption vs anion-exchange. Journal of Colloid and Interface Science 386, 338-343.

Arai, Y., 2010. X-ray adsorption spectroscopic investigation of molybdenum multinuclear sorption mechanism at the goethite-water interface. Environmental Science and Technology 44, 8491-8496.

Archer, C., Vance, D., 2008. The isotopic signature of the global riverine transport molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. Nature Geoscience 9, 597-600.

AREVA, 2013. McCleanLake Site Guide, http://us.areva.com/EN/home-984/areva-resources-canada-mcclean-lake.html, 1-12.

AREVA-Bessines, 2004. Bilan decennal environnemental 1994-2003, 1-205.

Arnold, G.L., Anbar, A.D., Barling, J., Lyons, T.W., 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans. Science 304, 87-90.

Asael, D., Tissot, F.L.H., Reinhard, C.T., Rouxel, O., Dauphas, N., Lyons, T.W., Ponzevera, E., Liorzou, C., Chéron, S., 2013. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event. Chemical Geology 362, 193-210.

Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Robert, S., 2007. Effect of estuarine sediment resuspension on early diagenesis, sulfide oxidation and dissolved molybdenum and uranium distribution in the Gironde estuary, France. Chemical Geology 238, 149-167.

Augustithis, S.-S.P., 1995. Atlas of the textural patterns of ore minerals and metallogenic processes. Gruyter, Berlin ; New York, p. 659.

Azrieli-Tal, I., Matthews, A., Bar-Matthews, M., Almogi-Labin, A., Vance, D., Archer, C., Teutsch, N., 2014. Evidence from molybdenum and iron isotopes and molybdenum–uranium covariation for sulphidic bottom waters during Eastern Mediterranean sapropel S1 formation. Earth and Planetary Science Letters 393, 231-242.

Badaut, V., Wallenius, M., Mayer, K., 2009. Anion analysis in uranium ore concentrates by ion chromatography. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 280, 57-61.

Balasubrahmanyam, A., Roy, S.B., Ladola, Y., Chowdhury, S., Hareendran, K.N., Pandit, A.B., 2007. Sono-chemical leaching of uranium. Chemical Engineering and Processing 47, 2107-2113.

Barling, J., Arnold, G. L., and Anbar, A. D., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum, Earth and Planetary Science Letters 193, 447-457.

Barling, J., Anbar, A.D., 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. Earth and Planetary Science Letters 217, 315-329.

Bertin, J., Capus, G., Morel, B., 2011. Raffinage et conversion des concentrés d'uranium. Techniques de l'Ingénieur BN3590, 1-9.

Blundy, J., Wood, B., 2003. Partitioning of trace elements between crystals and melts. Earth and Planetary Science Letters 210, 383-397.

Bonhoure, J., 2007. Géochimie des elements de terres rares et du plomb dans les oxides d'uranium naturels, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 395.

Bonhoure, J., Kister, P., Cuney, M., Deloule, E., 2007. Methodology for rare earth element determinations of uranium oxides by ion microprobe. Geostandard and Geoanalytical Research 31, 209-225.

Brennecka, G.A., Borg, L.E., Hutcheon, I.D., Sharp, M.A., Anbar, A.D., 2010. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the 238U/235U fractionation mechanism. Earth and Planetary Science Letters 291, 228-233.

Burkhardt, C., Kleine, T., Oberli, F., Pack, A., Bourdon, B., and Wieler, R., 2011. Molybdenum isotope anomalies in meteorites: Constraints on solar nebula evolution and origin of the Earth, Earth and Planetary Science Letters 312, 3-4, 390-400.

Burkhardt, C., Kleine, T., Dauphas, N., Wieler, R., 2012. Origin of isotopic heterogeneity in the solar nebula by thermal processing and mixing of nebular dust. Earth and Planetary Science Letter 357-358, 298-307.

Burkhardt, C., Hin, R.C., Kleine, T., Bourdon, B., 2014. Evidence for Mo isotope fractionation in the solar nebula and during planetary differentiation. Earth and Planetary Science Letter 391, 201-211.

Burkin, A.R., 1980. Extractive metallurgy of uranium. Blackwell Scientific Publishers, Oxford, 1, 70-103.

Cadoret, G., 2010, Bilan de fonctionnement, Sites miniers de la Saône-et-Loire, AREVA, p. 134.

Cadoret, G., 2013, Bilan environnemental. Sites miniers de l'Hérault, AREVA, p. 183.

Cannon, P., 1959. The solubiliy of molybdenum trioxide in various mineral acids. Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 11, 124-127.

Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS:A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH Geostandards Newsletter 25, 187-198.

Carpenter, D.J., 1998. Controls on the reduction and precipitation of molybdenum and the implications for geochemical barriers, WM'98 Conference, Tucson, http://www.wmsym.org/archives/1998/html/sess48/48-05/48-05.htm.

CETAMA, 2011. Reference materials catalogue. http://www-cetama.cea.fr/home/.

Ceyhan, M. (Ed.), 2009a. Nuclear Fuel Cycle : Information System, Nuclear fuel cycle facilities. IAEA, Vienna, p. 82.

Ceyhan, M. (Ed.), 2009b. World Distribution of Uranium Deposits (UDEPO) with Uranium Deposit Classification, IAEA-TECDOC-1629. International Atomic Energy Agency, Vienna, p. 126. Cf texte

Chagnes, A., Cote, G., Syna, N., Courtaud, B., Thiry, J., 2012. Review on Uranium Recovery from Cominak Ores: Problems and Assessments, IMPS 2012, The International Mineral Processing Symposium, Bodrum, Turkey.

Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schäfer, J., Blanc, G., 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. Marine Chemistry 80, 41-59.

Champion, D.C., Smithies, R.H., 2007. Geochemistry of Paleoarchean granites of the East Pilbara terrane, Pilbara craton, Western Australia: Implications for Early Archean crustal growth, earth's oldest rocks. Developments in Precambrian Geology 15, 369-410.

Chevremont, P., et Lemière, B., 1983. Etude pétrographique et pétrostructurale du massif granitique d'Entraygues (Aveyron), Bureau de Recherches Géologiques et Minières. p. 29.

Condomines, M., Loubeau, O., and Patrier, P., 2007. Recent mobilization of U-series radionuclides in the Bernardan U deposit (French Massif Central). Chemical Geology, 244, 1-2, 304-315.

Croisy, P., Muraoka, H., Hamai, T., 2013. The Akouta Underground Uranium Mine, Niger
A Review of Operations. Shigen-Chishitsu 63, 81-90.

Cruywagen, J.J., De Wet, H.F., 1988. Equilibrium study of the adsorption of molybdenum (VI) on activated carbon. Polyhedron 7, 547-556.

Cullers, R., 1995. The controls of the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, USA. Chemical Geology 123, 107-131.

Cuney, M., 2009. The extreme diversity of uranium deposits. Mineralium Deposita 44, 3-9.

Cuney, M., 2010. Evolution of Uranium Fractionation Processes through Time : Driving the Secular Variation of Uranium Deposit Types. Economic Geology 105, 553-569.

Cuney, M., 2014. Felsic magmatism and uranium deposits. Bulletin de la Société Géologique de France 185, 75-92.

Dahlkamp, F.J., 1993. Uranium Ore Deposits. Springer, Berlin, p. 460.

Dale, A.W., Meyers, S.R., Aguilera, D.R., Arndt, S., Wallmann, K., 2012. Controls on organic carbon and molybdenum accumulation in Cretaceous marine sediments from the Cenomanian–Turonian interval including Oceanic Anoxic Event 2. Chemical Geology 324-325, 28-45.

Dauphas, N., Reisberg, L., and Marty, B., 2001. Solvent Extraction, Ion Chromatography, and Mass Spectrometry of Molybdenum Isotopes. Analytical Chemistry 73, 2613-2616.

Dean, W.E., Gardner, J.V., Piper, D.Z., 1997. Inorganic geochemical indicators of glacial–interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 4507-4518.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. An Introduction to Rock-Forming Minerals, Longman Scientific Technical, Harlow, United Kingdom (GBR), p. 696.

Delacroix, D., Guerre, J.P., Leblanc, P., 2006. Guide pratique radionucléides et protection, CEA – EDP – Science. Paris, ISBN 2-86883-864-2.

De Laeter, J.R., Böhlke, J.K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 2003. Atomic weights of the elements. Pure and Applied chemistry 75, 683-800.

Dodson, M.H., 1963. A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique: Part I. General first-order algebraic solutions. Journal of Scientific Instrument 40, 289-295.

Eary, L.E., Cathles, L.M., 1983. A kinetic model of UO2 dissolution in acid, H2O2 solutions that includes uranium peroxide hydrate precipitation. Metalurgical transactions B 14B, 325-334.

Edwards, C.R., Oliver, A.J., 2000. Uranium Processing : A Review of Current Methods and Technology. Journal of Minerals, 1-9.

Ellsworth, H.V., 1928. I. Thucholite, a remarkable primary carbon mineral from the vinicity of Parry Sound, Ontario. II. Cyrtolite intergrowth associated with the Parry Sound Thucholite. Journal Mineralogical Society of America 13, 419-441.

Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G., 1999. Molybdenum and molybdenum compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, pp. 664-669.

Eppich, G.R., Williams, R.W., Gaffney, A.M., Schorzman, K.C., 2013. 235U–231Pa age dating of uranium materials for nuclear forensic investigations. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 28, 666-674.

Faris, J. P., et Buchanan, R. F., 1964. Anion-exchange characteristics of elements in nitric acid medium. Analytical Chemistry, 36, 6, 1157-1158.

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, 3677-3686.

Fayek, M., Horita, J., Ripley, E.M., 2011b. The oxygen isotopic composition of uranium minerals. Ore Geology Reviews 41, 1-21.

Ferris, L., 1961. Solubility of molybdic oxide and its hydrates in nitric acid, nitric acid-ferric nitrate, and nitric acid-uranyl nitrate solutions. Journal of Chemical and Engineering 6, 600-603.

Forbes, P., Pacquet, A., Chantret, F., Oumarou, J., and Pagel, M., 1984. Volcanic components in the Akouta uranium deposit (Niger). Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Serie II, 298, 15, 647-650.

Ford, M.A., Simonsen, H.A., Viljoen, E.B., Janssen, M.S., Taylor, J.L., 1987. The first six years of the Chemwes uranium plant. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy 87, 113-124.

François, D., 1966. Uranium. Techniques de l'ingénieur M559, 1-8.

Fryer, B.J., Taylor, R.P., 1987. Rare-earth element distributions in uraninites: implications for ore genesis. Chemical Geology 63, 101-108.

Fujii, T., Moynier, F., Telouk, P., Albarède, F., 2006. Mass-independent isotope fractionation of molybdenum and ruthenium and the origin of isotopic anomalies in Murchison. Astrophysics Journal 647, 1506-1516.

Gadja, D., Kiegiel, K., Azakrzewska-Koltuniewicz, G., Chajduk, E., Bartosiewicz, I., Wolkowicz, S., 2015. Mineralogy and uranium leaching of ores from Triassic Peribaltic sandstones. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 303, 521-529.

Galer, S.J.G., 1999. Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement. Chemical Geology 157, 255-274.

Grandstaff D. E., 1976. A kinetic study of the dissolution of uraninite. *Economic Geology* 71, 1493-1506.

Gao, S., Luo, T.-C., Zhang, B.-R., Zhang, H.-F., Han, Y.-W., Zhao, Z.-D., Hu, Y.-K., 1998. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 1959-1975.

Goodarzi, M., Rezai, B., Seifikhani, A., 2014. Leaching and kinetic modelling of molybdenite jconcentrate using hydrogen peroxide in sulfuric acid solution. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 33, 73-85.

Goldberg, S., Forster, H.S., Godfrey, C.L., 1996. Molybdenum adsortion on oxides, clay minerals, and soils. Soil Science Society of America Journal 60, 425-432.

Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., Poulton, S.W., 2009a. Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr)oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 6502-6516.

Goldberg, T., Poulton, S.W., Archer, C., Vance, D., Thamdrup, B., 2009b. Controls on Mo isotope fractionations in modern anoxic marine sediments - A key to paleoredox research. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, A445-A445.

Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., Thamdrup, B., McAnena, A., Poulton, S.W., 2012. Controls on Mo isotope fractionations in a Mn-rich anoxic marine sediment, Gullmar Fjord, Sweden. Chemical Geology 296, 73-82.

Gony, J.-N., 1971. Etude cristallochimique du phosphate uranifère de Bakouma (République Centrafricaine). Thèse de l'Université de Nancy, p. 99.

Gordon, G., Taube, H., 1962. Oxygen tracer experiments on the oxidation of aqueous uranium (IV) with oxygen-containing oxidizing agents. Inorganic Chemistry 1, 69-75.

Greber, N.D., Hofmann, B.A., Voegelin, A.R., Villa, I.M., Nägler, T.F., 2011. Mo isotope composition in Mo-rich high- and low-T hydrothermal systems from the Swiss Alps. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 6600-6609.

Greber, N.D., Pettke, T., Nagler, T.F., 2014. Magmatic-hydrothermal molybdenum isotope fractionation and its relevance to the igneous crustal signature. Lithos 190, 104-110.

Greber, N.D., Puchtel, I.S., Nagler, T., Mezger, K., 2015. Komatiites constrain molybdenum isotope composition of the Earth's mantle. Earth and Planetary Science Letter 421, 129-138.

Guettaf, H., Becis, A., Ferhat, K., Hanou, K., Bouchiha, D., Yakoubi, K., Ferrad, F., 2009. Concentration-Purification of Uranium from an Acid Leaching Solution. Physics Procedia, 765-771.

Gupta, C.K., 1992. Extractive Metallurgy of Molybdenum. CRC Press, USA, p. 393

Gupta, R., Pandey, V.M., Pranesh, S.R., Chakravarty, A.B., 2004. Study of an improved technique for precipitation of uranium from eluted solution. Hydrometallurgy 71, 429-434.

Han, S.-H., Varga, Z., Krajkó, J., Wallenius, M., Song, K., Mayer, K., 2013. Measurement of the sulphur isotope ratio (34S/32S) in uranium ore concentrates (yellow cakes) for origin assessment. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 28, 1919-1926.

Hannah, J.L., Stein, H.J., Wieser, M.E., de Laeter, J.R., Varner, M.D., 2007. Molybdenum isotope variations in molybdenite: Vapor transport and Rayleigh fractionation of Mo. Geology 35, 703-706.

Hazen, R.M., Ewing, R.C., Sverjenski, D.A., 2009. Evolution of uranium and thorium minerals. American Mineralogist 94, 1293-1311.

Herrmann, A.D., Kendall, B., Algeo, T.J., Gordon, G.W., Wasylenki, L.E., Anbar, A.D., 2012. Anomalous molybdenum isotope trends in Upper Pennsylvanian euxinic facies: Significance for use of δ98Mo as a global marine redox proxy. Chemical Geology 324, 87-98.

Hiess, J., Condon, D.J., McLean, N., Noble, S.R., 2012. 238U/235U systematic in terrestrial uranium-bearing minerals. Science, 335, 1610-1614.

Holland, H.D., 2006. The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences 361, 903-915.

Hubert, A., Bourdon, B., Pili, E., Meynadier, L., 2006. Transport of radionuclides in an unconfined chalk aquifer inferred from U-series disequilibria. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 5437-5454.

Huet, H., 1978. Métallurgie des métaux nucléaires. Techniques de l'ingénieur M2402, 1-12.

Huff, E.A., Huff, D.R., 1993. TRU-Spec and RE-Spec Chromatography: Basic Studies and Applications, 34th ORNL/DOE Conference On Analytical Chemistry In Energy Technology, Gatlinburg TN, p. 33.

Hutcheon, I., Kristo, M., Knight, K., 2013. Nonproliferation Nuclear Forensics, Mineralogical Association of Canada Short Course Series 43, LLNL-CONF-679869, Winnipeg, Canada, 1-20.

Iilende, A., 2012. The source of uranium and vanadium at the Langer Heinrich and Klein Trekkopje uranium deposits - Genesis and controlling factors for uranium mineralization. Thèse de l'Université de Namibie, p. 290.

Janisch, P. R., 1986. Gold in South Africa. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 86, 8, 273-316.

Kawabuchi, K., et Kuroda, R., 1969. A combined ion-exchange spectrophotometric method for the determination of molybdenum and tunstren in sea water. Analytica Chimica Acta, 46, 1, 23-30.

Keegan, E., Richter, S., Kelly, I., Wong, H., Gadd, P., Kuehn, H., Alonso-Munoz, A., 2008. The provenance of Australian uranium ore concentrates by elemental and isotopic analysis. Applied Geochemistry 23, 765-777.

Keegan, E., Wallenius, M., Mayer, K., Varga, Z., Rasmussen, G., 2012. Attribution of uranium ore concentrates using elemental and anionic data. Applied Geochemistry 27, 1600-1609.

Kennedy, A.K., Bostick, D.A., Hexel, C.R., Smith, R.R., Giaquinto, J.M., 2012. Non-volatile organic analysis of uranium ore concentrates. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 296, 817-821.

Kiczka, M., Wiederhold, J.G., Frommer, J., Kraemer, S.M., Bourdon, B., Kretzschmar, R., 2010. Iron isotope fractionation during proton- and ligand-promoted dissolution of primary phyllosilicates. Geochemica et Cosmochimica Acta 74, 3112-3128.

Kim, J.S., Chung, K.W., Lee, H.I., Yoon, H.-S., Kumar, J.R., 2014. Leaching behavior of uranium and vanadium using strong sulfuric acid from Korean black shale ore. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 299, 81-87.

Korkish, J., 1989. Handbook of Ion-Exchange Resins : their Application to Inorganic Analytical Chemistry 3, CRC Press, Boca Raton, FL, p. 288.

Kraus, K. A., Nelson, F., 1955. Proceedings of International Conference on the Peaceful used of Atomic Energy, Geneva, 7, p. 113.

Kristo, M.J., 2012. Nuclear Forensics, Handbook of Radioactivity Analysis. Elsevier, p. 1281-1304.

Kristo, M.J., Tumey, S.J., 2013. The state of nuclear forensics. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 294, 656-661.

Krivovichev, S.V., Plasil, J. (Ed.), 2013. Mineralogy and cristallography of uranium, Uranium: From Cradle to Grave. Mineralogical Association of Canada Short Courses 43, 15-119.

Kronenberg, A., Mohapatra, P.K., Kratz, J.V., Pfrepper, G., Pfrepper, F., 2004. Anion-exchange behavior of Mo and W as homologs of Sg (element 106) in HCl and HNO3 as well as in mixed HCl-HF and HNO3-HF solutions. Radiochimica Acta 92, 395-403.

Kyser, T.K., Cuney, M. (Ed.), 2009. Geochemical characteristics of uranium and analytical methodologies. Mineral Association of Canada - Short Course series 39, 1-14.

Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta 42, 547-569.

Le Boudec, A., 2013. Nouvelles méthodes d'extraction du Molybdène et géochimie d'un grand gisement fossilifère Cambien, le Lagerstätte de Sirius Passet. Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, p. 206.

Lee, M., Sohn, S., and Lee, M., 2011, Ionic Equilibria and Ion Exchange of Molybdenum(VI) from Strong Acid Solution: Bulletin of the Korean Chemical Society, v. 32, no. 10, p. 3687-3691.

Lehto, J., Hou, X., 2011. Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology. Wiley-VCH, 405 p.

Leroy, J., 1978. The Margnac and Fanay Uranium Deposits of the La Crouzille District (Western Massif Central, France): Geologic and Fluid Inclusion Studies. Economic Geology 73, 1611-1634.

Li, J., Zhu, X.-K., 2015. Molybdenum Isotopic Composition of Wafangzi Ferromanganese Oxide Deposit and its Paleoceanographic Implications, Goldschmidt conference, Praha.

Lottering, M.J., Lorenzen, L., Phala, N.S., Smit, J.T., Schalkwyk, G.A.C., 2008. Mineralogy and uranium leaching response of low grade South African ores. Mineral Engineering 21, 16-22.

Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U., 2004. Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (~Fe(OH)3), schwertmannite (~FeO(OH)3/4(SO4)1/8) and ε-Fe2O3. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 1049-1059.

Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D. C., Ingri, J., and Öhlander, B., 2005. Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICPMS. International Journal of Mass Spectrometry, 245, 1-3, 94-107.

Malinovsky, D., Vanhaecke, F., 2014. Molybdenum isotope enrichment by anion-exchange chromatography. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 29, 1090-1097.

Marignac, C., et Cuney, M., 1999. Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogenesis of the Variscan collision belt. Mineralium Deposita 34, 5-6, 472-504.

Mashirov, L.G., Mikhalev, V.A., Suglobov, D.N., 2004. Stoichiometry of uranyl hydrolysis reaction in acidic aqueous solutions from the evidence of oxygen exchange kinetics. Comptes Rendus Chimie 7, 1179-1184.

Mathis, V., Robert, J. P., and Saint Martin, J., 1990. Géologie et métallognénie des gisements d'uranium du bassin permien de Lodève (sud du Massif Central français). Chronique de la recherche minière 499, 31-40.

Mathur, R., Brantley, S., Anbar, A., Munizaga, F., Maksaev, V., Newberry, R., Vervoort, J., Hart, G., 2010. Variation of Mo isotopes from molybdenite in high-temperature hydrothermal ore deposits. Mineralium Deposita 45, 43-50.

Mayer, K., Wallenius, M., Fanghänel, T., 2007. Nuclear forensic science – from cradle to maturity. Journal of Alloys and Compounds 444-445, 50-56.

Mayer, K., Wallenius, M., Varga, Z., 2013. Nuclear forensic science: correlating measurable material parameters to the history of nuclear material. Chemical reviews 113, 884-900.

Mayer, K., Wallenius, M., Varga, Z., 2015. Interviewing a Silent (Radioactive) Witness through Nuclear Forensic Analysis. Analytical Chemistry 87, 11605-11610.

McArthur, J.M., Walsh, J.N., 1985. Rare-earth geochemistry of phosphorites. Chemical Geology 47, 191-220.

McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. Chemical Geology 120, 223-253.

McManus, J., Berelson, W.M., Severmann, S., Poulson, R.L., Hammond, D.E., Klinkhammer, G.P., Holm, C., 2006. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. Geochimica Et Cosmochimica Acta 70, 4643-4662.

McManus, J., Nägler, T.F., Siebert, C., Wheat, C.G., Hammond, D.E., 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation: diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration. Geochemistry Geophysics Geosystems 3, 1-9.

Mercadier, J., Cuney, M., Lach, P., Boiron, M.-C., Bonhoure, J., Richard, A., Leisen, M., Kister, P., 2011. Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature. Terra Nova 23, 264-269.

Michel, P., 1987. Cycle du combustible : Traitement des minerais d'uranium. Techniques de l'Ingénieur B3580, 1-13.

Michel, P., 1997. Production de concentrés d'uranium naturel. Techniques de l'Ingénieur BE3580, 1-14.

Migeon, V., Bourdon, B., Pili, E., Fitoussi, C., 2015. An enhanced method for molybdenum separation and isotopic determination in uranium-rich materials and geological samples. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 30, 1988-1996.

Mizera, J., Randa, Z., 2010. Instrumental neutron and photon activation analyses of selected geochemical reference materials. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 284, 157-163.

Montoya-Pino, C., Weyer, S., Anbar, A.D., Pross, J., Oschmann, W., Schootbrugge, B., Arz, H.W., 2010. Global enhancement of ocean anoxia during Oceanic Event 2: A quantitative approach using U isotopes. Geology 38, 315-318.

Moody, K.J., Hutcheon, I.D., Grant, P.M., 2005. Nuclear Forensic Analysis. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, p. 485.

Morford, J.L., Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 1735-1750.

Morgenstern, A., Apostolidis, C., Mayer, K., 2002. Age determination of Highly enriched Uranium: Separation and analysis of 231Pa. Analytical Chemistry 74, 5513-5516.

Nash, J.T., Granger, H.C., Adams, S.S., 1981. Geology and concepts of genesis of important types of uranium deposits. Economic Geology 75th Anniversary volume, 63-116.

Naumov, V.B., Dorofeeva, V.A., Mironova, O.F., 2015. Physicochemical Parameters of Formation of Hydrothermal Deposits: Evidence from Fluid Inclusions. III. Uranium Deposits. Geochemistry International 53, 113-132.

Neubert, N., Heri, A.R., Voegelin, A.R., Nägler, T.F., Schlunegger, F., Villa, I.M., 2011. The molybdenum isotopic composition in river water: Constraints from small catchments. Earth and Planetary Science Letters 304, 180-190.

Ono, S., Fayek, M., 2011. Decoupling of O and Pb isotope systems of uraninite in the early Proterozoic Conglomerates in the Elliot Lake district. Chemical Geology 288, 1-13.

Ozeki, T., Kihara, H., Ikeda, S., 1988. Study of equilibria in 0.03 nM molybdate acidic aqueous solutions by factor analysis applied to ultraviolet spectra. Analytical Chemistry 60, 2055.

Pagel, M., Cavellec, S., Forbes, P., Gerbaud, O., Vergely, P., Wagani, I., Mattieu, R., 2005. Uranium deposits in the Arlit area (Niger), Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge 1-2, 303-305.

Pajo, L., Mayer, K., Koch, L., 2001a. Investigation of the oxygen isotopic composition in oxidic uranium compounds as a new property in nuclear forensic science. Journal of Analytical Chemistry 371, 348-352.

Pajo, L., Tamborini, G., Rasmussen, G., Mayer, K., Koch, L., 2001b. A novel isotope analysis of oxygen in uranium oxides: comparison of secondary ion mass spectrometry, glow discharge mass spectrometry and thermal ionization mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B 371, 541-549.

Pearce, C.R., Burton, K.W., von Strandmann, P.A.E.P., James, R.H., Gíslason, S.R., 2010. Molybdenum isotope behaviour accompanying weathering and riverine transport in a basaltic terrain. Earth and Planetary Science Letters 295, 104-114.

Pietruszka, A. J., Walker, R. J., and Candela, P. A., 2006. Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS: An evaluation of matrix effects. Chemical Geology 225, 121-136.

Pons, T., 2015. Caractérisation des oxy-hydroxydes de fer et des éléments associés (S, Se, As, Mo, V, Zr) dans les environnements redox favorables aux gisements d'uranium. Thèse de l'Université Paris Sud.

Poulson, R.L., Siebert, C., McManus, J., Berelson, W.M., 2006. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments. Geology 34, 617-620.

Quitté, G., Birk, J.-L., Capmas, F., and Allègre, C. J., 2002. High precision Hf-W isotopic measurements in meteoritic material using negative thermal ionisation mass spectrometry (NTIMS). Geostandards Newsletter 26, 2, 149-160.

Rahaman, W., Singh, S.K., Raghav, S., 2010. Dissolved Mo and U in rivers and estuaries of India: Implication to geochemistry of redox sensitive elements and their marine budgets. Chemical Geology 278, 160-172.

Ram, R., Charalambous, F.A., McMaster, S., Pownceby, M.I., Tardio, J., Bhargava, S.K., 2013. An investigation on the dissolution of natural uraninite ores. Minerals Engineering 50-51, 83-92.

Rempel, K.U., Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., 2006. The solubility and speciation of molybdenum in water vapour at elevated temperatures and pressures: Implications for ore genesis Geochimica et Cosmochimica Acta, 687-696.

Richter, S., Alonso-Munoz, A., Eykens, R., Jacobsson, U., Kuehn, H., Verbruggen, A., Aregbe, Y., Wellum, R., Keegan, E., 2008. The isotopic compositions of natural uranium samples - measurments using the new n(233U)/n(236U) double spike IRMM-3636. International Journal of Mass Spectrometry 269, 145-148.

Robb, L.J., Meyer, F.M., 1995. The Witwatersrand Basin, South Africa: Geologic framework and mineralization processes. Ore Geology Reviews 10, 67-94.

Roodt, J., Sandenbergh, R.F., 2003. Characterization of the leaching properties of a uranium leaching pulp. The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 111-112.

Roshani, M., Mirjalili, K., 2009. Studies on the leaching of an arsenic-uranium ore. Hydrometallurgy 98, 304-307.

Rudge, J.F., Reynolds, B.C., Bourdon, B., 2009. The double spike toolbox. Chemical Geology 265, 420-431.

Rudnick, R.L., Gao, S., 2004. Composition of the Continental Crust, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, p. 1-64.

Russel, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A., 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. Geochimica et Cosmochimica Acta 42, 1075-1090.

Seidel, D.C., 1981. Récupération de l'uranium à partir des minerais uranifères. AIEA Bulletin 23, 24-28.

Seidel, D.C. (Ed.) , 1993. Uranium extraction technology - Technical reports series n°359. IAEA, 380 p.

Sharpe, R., Fayek, M., 2011. The world's oldest observed primary uraninite. The Canadian Mineralogist 49, 1199-1210.

Sialino, E., Mignot, C., Michel, P., Vial, J., 1977. Extraction and selective stripping of uranium and molybdenum in sulfate solution using amines, in: COGEMA (Ed.), International solvent extraction conference, Toronto, Proceedings of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 1-20.

Siebert, C., Nägler, T.F., Kramers, J.D., 2001. Determination of molybdene isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. Geochemistry Geophysics Geosystems 2, 1-16.

Siebert, C., Nägler, T.F., von Blanckenburg, F., Kramers, J.D., 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. Earth and Planetary Science Letters 211, 159-171.

Siebert, C., McManus, J., Bice, A., Poulson, R., Berelson, W.M., 2006. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. Earth and Planetary Science Letters 241, 723-733.

Sole, K. C., Cole, P. M., Feather, A. M., and Kotze, M. H., 2011. Solvent Extraction and Ion Exchange Application in Africa's Resurging Uranium Industry: A review. Solvent Extraction and Ion Exchange 29, 868-899.

Stone, R., 2006. Iran's Trouble With Molybdenum May Give Diplomacy a Second Chance. Science 311, 158.

Strelow, F.W.E., Bothma, C.J.C., 1967. Anion Exchange and a Selectivity Scale for Elements in Sulfuric Acid Media with a Strongly Basic Resin. Analytical Chemistry 39, 595-599.

Sundby, B., Martinez, P., Gobeil, C., 2004. Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium, and molybdenum in continental margin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 2485-2493.

Svedkauskaite-LeGore, J., Mayer, K., Millet, S., Nicholl, A., Rasmussen, G., Baltrunas, D., 2007. Investigation of the isotopic composition of lead and of trace elements concentrations in natural uranium materials as a signature in nuclear forensics. Radiochimica Acta 95, 601-605.

Švedkauskaitė-LeGore, J., Rasmussen, G., Abousahl, S., Belle, P., 2008. Investigation of the sample characteristics needed for the determination of the origin of uranium-bearing materials. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 278, 201-209.

Takeno, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams: intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No.419, 287 p.

Tamborini, G., Phinney, D., Bildstein, O., Betti, M., 2002a. Oxygen isotopic measurments by secondary ion mass spectrometry in uranium oxide microparticles: a nuclear forensic diagnostic. Analytical Chemistry 74, 6098-6101.

Tamborini, G., Wallenius, M., Bildstein, O., Pajo, L., Betti, M., 2002b. Development of a SIMS method fot isotopic measurments in nuclear forensic applications. Mikrochimica Acta 139, 185-188.

Tamrakar, P.K., Prajapati, D., Sarangi, A.K., 2010. Study of leaching characteristics on low grade uranium ore of Bagjata mine, in: R. Singh, A.D., P. K. Banerjee, K.K. Bhattacharyya and N. G. Goswami (Ed.), Proceddings of the XI International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2000), pp. 666-672.

Terashima, S., 1997. Determination of molybdenum in fifty three geochemical reference materials by flameless atomic absorption spectrometry Geostandards Newsletter 21, 93-96.

Theart, H., Wanless, M., Mainama, J., Owen, S., Mahuma, K., Roode, C., Stanford, K., Walls, J., Smithen, A., Sheperd, P., and Van Zyl, A., 2013. Gold One Cooke Underground Operations, Gauteng, South Africa. Independent Technical Report, p. 249

Thompson, W.E., Swarenski, W.V., Warner, D.L., Rouse, G.E., Carrington, O.F., Pyrih, R.Z., 1978. Ground-water elements of in situ leach mining of uranium, Tampa, Florida, p. 203.

TNP, 1968. Commission des Communautés européennes. Direction générale des relations extérieures, Texte Du Traité Sur la Non-prolifération Des Armes Nucléaires, 104 p.

Tossel, J. A., 2005. Calculating the partionning of the isotopes of Mo between oxidic and sulfidic species in aqueous solution. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 12, 2981-2993.

Tribovillard, N., Algeo, T.J., Baudin, F., Riboulleau, A., 2012. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum–uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography. Chemical Geology 324-325, 46-58.

Turpin, L., Clauer, N., Forbes, P., and Pagel, M., 1991. U-Pb, Sm-Nd and K-Ar systematics of the Akouta uranium deposit, Niger. Chemical Geology 87, 3-4, 217-230.

Uvarova, Y.A., Kyser, T.K., Geagea, M.L., Chipley, D., 2014. Variations in the uranium isotopic compositions of uranium ores from different types of uranium deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta 146, 1-17.

Varga, Z., Suranyi, G., 2009. Detection of previous neutron irradiation and reprocessing of uranium materials for nuclear forensic purposes. Applied Radiation and Isotopes 67, 516-522.

Varga, Z., Katona, R., Stefanka, Z., Wallenius, M., Mayer, K., Nicholl, A., 2010a. Determination of rare-earth elements in uranium-bearing materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. Talanta 80, 1744-1749.

Varga, Z., Wallenius, M., Mayer, K., 2010b. Origin assessment of uranium ore concentrates based on their rare-earth elemental impurity pattern. Radiochimica Acta 98, 771-778.

Varga, Z., Wallenius, M., Mayer, K., Meppen, M., 2011. Analysis of uranium ore concentrates for origin assesment. Radiochimica Acta 1, 1-4.

Venter, R., Boylett, M., 2009. The evaluation of various oxidants used in acid leaching of uranium, Hydrometallurgy Conference, The Southern African Institute of Mining and Mettallurgy, 445-456.

Vetter, D.A., Barker, I.J., Turner, G.A., 1989. A dynamic uranium-leaching model for process-control studies. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy 89, 347-354.

Vizsolyi, A., Peters, E., 1980. Nitric acid leaching of molybdenite concentrates. Hydrometallurgy 6, 103-119.

Voegelin, A.R., Nägler, T.F., Beukes, N.J., Lacassie, J.P., 2010. Molybdenum isotopes in late Archean carbonate rocks: Implications for early Earth oxygenation. Precambrian Research 182, 70-82.

Voegelin, A.R., Nägler, T.F., Samankassou, E., Villa, I.M., 2009. Molybdenum isotopic composition of modern and Carboniferous carbonates. Chemical Geology 265, 488-498.

Wagani, I., 2007. Potentialités uranifères des sources volcaniques envisageables pour la formation des minéralisations de la région d'Arlit (Niger). Thèse de l'Université Paris Sud-XI, p. 186.

Wallenius, M., Mayer, K., 2000. Age determination of plutonium material in nuclear forensics by thermal ionisation mass spectrometry. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 366, 234-238.

Wallenius, M., Mayer, K., Ray, I., 2006. Nuclear forensic investigations : two case studies. Forensic science international 156, 55-62.

Wallenius, M., Peerani, P., Koch, L., 2000. Origin determination of plutonium material in nuclear forensics. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 246, 317-321.

Walton, H. F., 1965. Ion exchange in analytical chemistry, in Proceedings California Association of Chemistry Teachers 42, 111-115.

Wanatabe, Y., and Takahashi, Y., 2015, Comparison of Distribution Behavior of Molybdenum and Tungsten to Pyrite Under Reductive Condition, Goldschmidt Confererence: Praha.

Wang, Z., Ma, J., Li, J., Wei, G., Chen, X., Deng, W., Xie, L., Lu, W., Zou, L., 2015. Chemical weathering controls on variations in the molybdenum isotopic composition of river water: Evidence from large rivers in China. Chemical Geology 410, 201-212.

Wasylenki, L.E., Anbar, A.D., Gordon, G.W., 2006. Temperature dependence of Mo isotope fractionation during adsorption to delta-MnO2: Implications for the paleoredox proxy. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, A691-A691.

Wasylenki, L.E., Rolfe, B.A., Weeks, C.L., Spiro, T.G., Anbar, A.D., 2008. Experimental investigation of the effects of temperature and ionic strength on Mo isotope fractionation during adsorption to manganese oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 5997-6005.

Wasylenki, L.E., Weeks, C.L., Bargar, J.R., Spiro, T.G., Hein, J.R., Anbar, A.D., 2011. The molecular mechanism of Mo isotope fractionation during adsorption to birnessite. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 5019-5031.

Wen, H., Carignan, J., Cloquet, C., Zhu, X., Zhang, Y., 2010. Isotopic delta values of molybdenum standard reference and prepared solutions measured by MC-ICP-MS: Proposition for delta zero and secondary references. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 25, 716-721.

Wieser, M.E., de Laeter, J.R., 2003. A preliminary study of isotope fractionation in molybdenites. International Journal of Mass Spectrometry 225, 177-183.

Wiederhold J. G., Cramer C. J., Daniel K., Infante I., Bourdon B. and Kretzschmar R., 2010. Equilibrium Mercury Isotope Fractionation between Dissolved Hg(II) Species and Thiol-Bound Hg. Environmental Science and Technology 44, 11, 4191–4197.

WNA, 2016. World Nuclear Association - Nuclear power in South Africa. http://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-o-s/south-africa.aspx. Consulté le 14 Mars 2016.

Xu, L., Lehmann, B., Mao, J., Nägler, T.F., Neubert, N., Böttcher, M.E., Escher, P., 2012. Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China: Multi-proxy constraints on the paleoenvironment. Chemical Geology 318, 45-59.

Yu, J.-Y., Heo, B., Choi, I.-K., Cho, J.-P., Chang, H.-W., 1999. Apparent solubilities of schertmannite and ferrihydrite in natural stream waters pollutedby mine drainage. Geochemica et Cosmochimica Acta 63, 3407-3416.

Zeng, L., Xiao, L. S., Xiao, C. L., and Gong, B. F., 2013. Study on leaching of molybdenum and nickel from Ni-Mo ore using sodium chlorate, Canadian Metallurgical Quarterly, p. 7.

Zheng, Y., Anderson, R.F., van Green, A., Kuwabara, J., 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 4165-4178

Zhou, L., Wignall, P.B., Su, J., Feng, Q., Xie, S., Zhao, L., Huang, J., 2012. U/Mo ratios and δ98/95Mo as local and global redox proxies during mass extinction events. Chemical Geology 324-325, 99-107.

ANNEXE A

Informations concernant la production des concentrés miniers d'uranium étudiés

Supplément A1 :

Production des concentrés miniers d'uranium produits au Niger

Les usines de la SOMAÏR (Société des mines de l'Aïr) et de la COMINAK (Compagnie Minière d'Akouta) exploitent deux niveaux stratigraphiques différents composés de grès. Les mines sont localisées sur un axe nord-sud de 20 km environ (Figure A1) (Croisy et al., 2013; Pagel et al., 2005). L'uranium est présent sous forme de pechblende, coffinite et oxydes mixtes d'U-Ti. Le molybdène est présent sous forme de jordisite (MoS_2 amorphe. La gangue est également composée de pyrite, sphalerite, montroseite, corrensite et de chlorite vanadifère (Pagel et al., 2005). L'uranium, et d'autres éléments comme le molybdène (contenu dans la jordisite et le vanadium, proviendrait du lessivage des massifs magmatiques et volcaniques de l'Aïr. Ces éléments auraient été transportés par des fluides hydrothermaux à 85-175°C pour les mines de la SOMAÏR et >160°C pour celles de la COMINAK (Forbes et al., 1984; Pagel et al., 2005; Turpin et al., 1991) et l'uranium aurait précipité au contact de matières organiques détritiques (Ceyhan, 2009).

La lixiviation acide oxydante (H_2SO_4 + HNO_3 + $NaNO_3$) a été développée pour dissoudre l'uranium ainsi que le molybdène qui était extrait comme coproduit avant 1987 (Figure A2) (Seidel, 1993). Les quantités utilisées de H_2SO_4 sont de 75-80 kg/T de minerais et 2,5 kg/T de $NaNO_3$. La lixiviation dure environ quatre heures à 60 °C. La proportion Mo/U dans les solutions de lixiviations est typiquement autour de 0,24 (Chagnes et al., 2012; Sialino et al., 1977). Après la filtration, du $NaClO_3$ est ajouté à la solution pour éviter la formation de complexes de molybdène-amines au cours de l'extraction par solvant. Le solvant est composé de 0,2 M d'Alamine 336 (amines tertiaires) et de 5 vol.% tridecanol dilué dans du kérosène. L'uranium est deseextrait du solvant avec une solution de 1,5 M NaCl, puis le molybdène avec une solution de Na_2CO_3 à 60 g/L (Seidel, 1993; Sole et al., 2011). Jusqu'à cinq étapes d'extractions et cinq étapes de desextractions sont réalisées pour abaisser le niveau d'impureté dans la solution d'uranium. Le Mo est précipité sous forme de $CaMoO_4$. L'uranium est précipité avec de la soude ($Na_2U_2O_7.6H_2O$) à l'usine de la SOMAÏR, et avec des hydroxydes de magnésium ($MgU_2O_7.6H_2O$) à celle de la COMINAK (Figure A2) (Seidel, 1993).

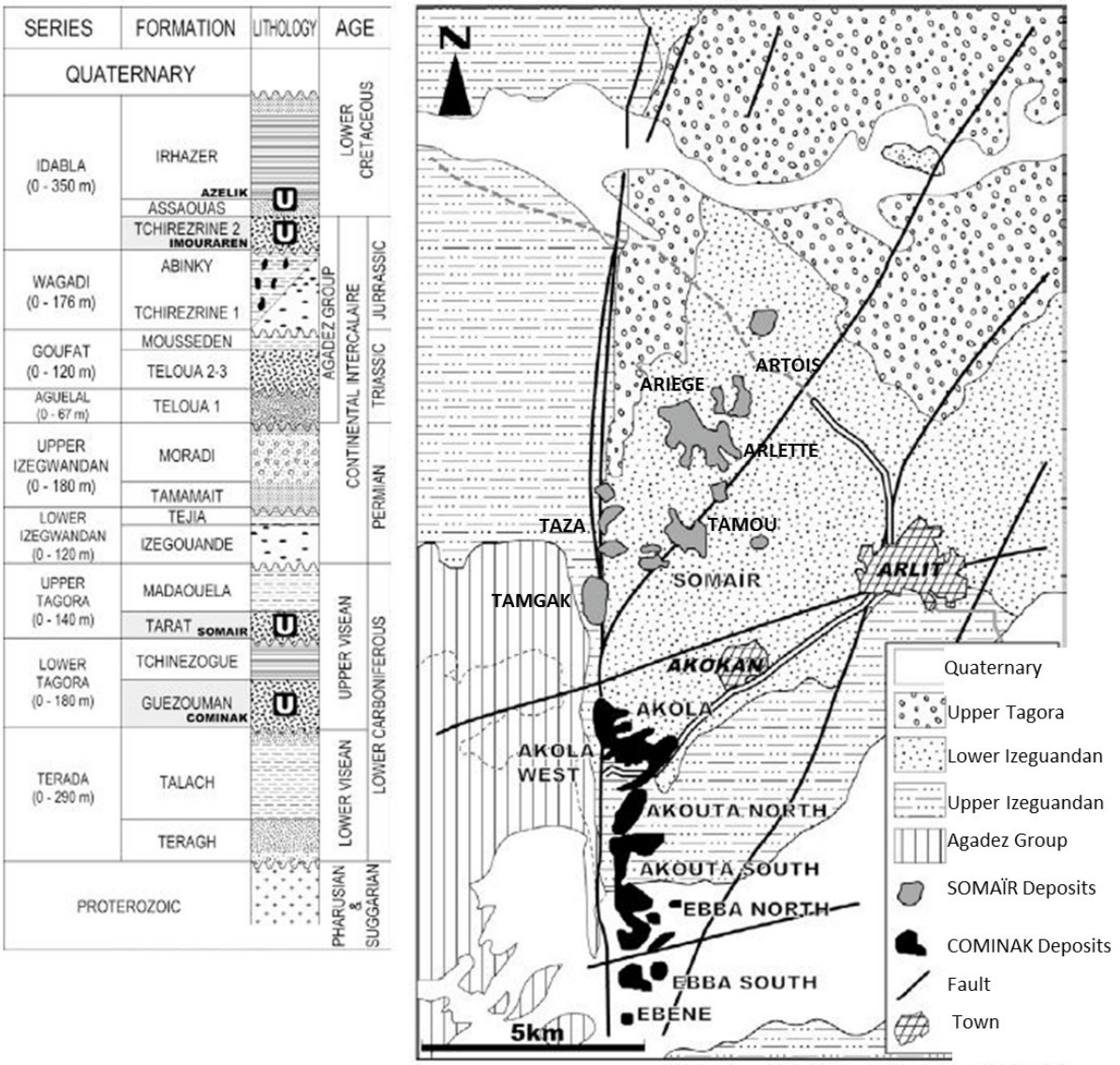

Figure A1 : Localisation géologique des mines d'uranium exploitées par la COMINAK et la SOMAÏR sur un log stratigraphique (à gauche) et sur une carte géologique (à droite). D'après Croisy et al. (2013) et Cazoulat (1985).

Les mines de la SOMAÏR sont localisées dans la formation Tarat, dans la série du Tagora Supérieur. Les mines de la COMINAK sont situées dans la formation du Guezouman, dans la série du Tagora Inférieur. Ces unités stratigraphiques se sont formées par accumulation de grès et de conglomérats dans le bassin de Tim Mersoi (Croisy et al., 2013). L'uranium a ensuite précipité au contact de matières organiques détritiques (Ceyhan, 2009).

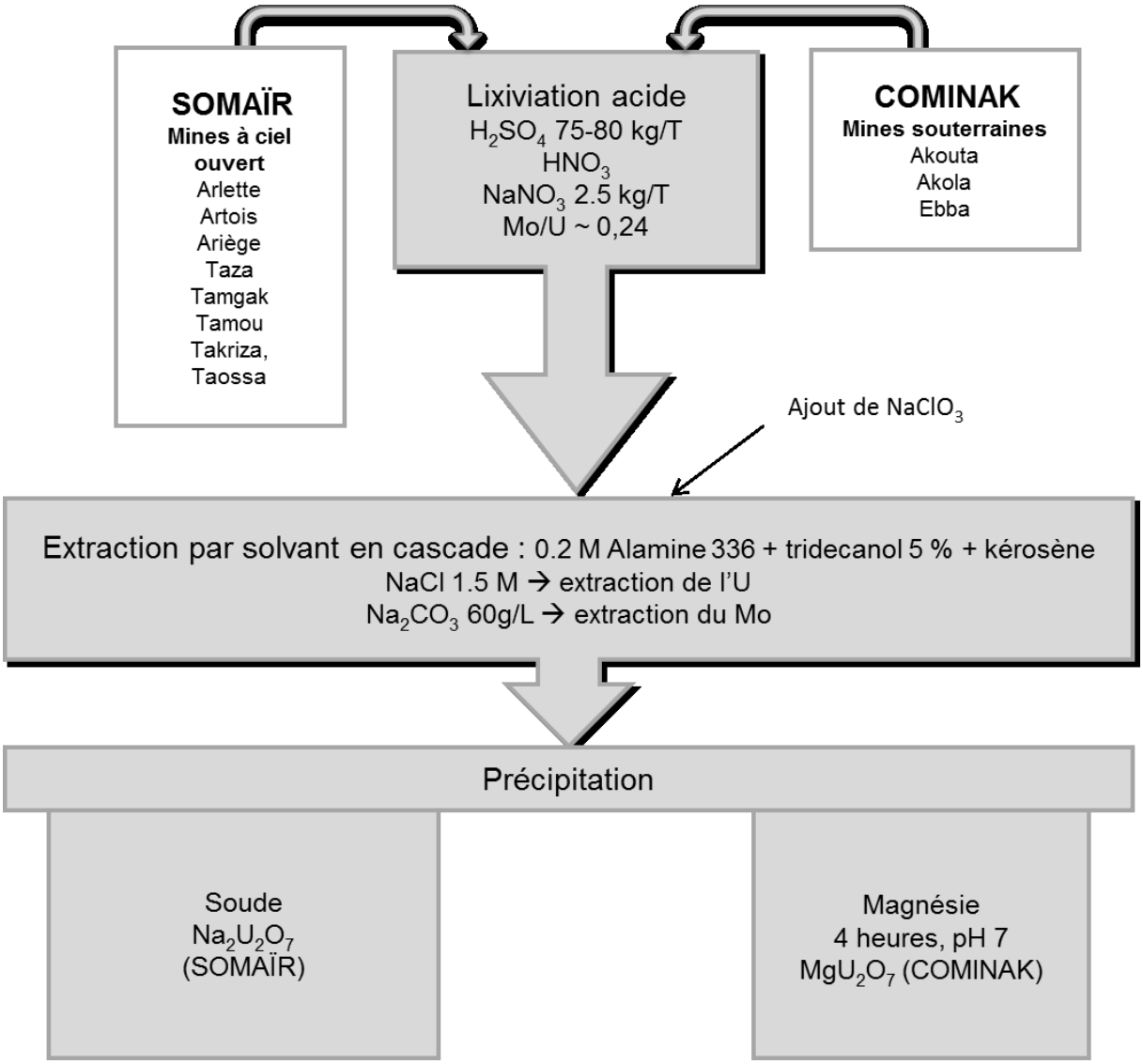

Figure A2 : Schémas de production des concentrés miniers d'uranium dans les usines de traitement de la COMINAK et SOMAÏR au Niger (Seidel, 1993).

La lixiviation et les extractions par solvant sont réalisées sur le même schéma dans les deux usines, alors que le mode de précipitation leur est propre : avec de la soude pour produire du diuranate de sodium à l'usine de la SOMAÏR, et de la magnésie pour produire du diuranate de magnésium à l'usine de la COMINAK.

Supplément A2 :

Production des concentrés miniers d'uranium produits en Namibie, Afrique

L'usine de Rössing exploite des gisements granitiques à ciel ouvert (Figure A3). L'uranium est présent sous forme principalement d'uraninite (55 %), d'uranophane (40 %) et betafite (5 %) inclus ou dans les cristaux de quartz, feldspaths et biotites, ou aux joints des grains. Sa teneur massique est en moyenne de 1 % U_3O_8. Le molybdène (sous forme de molybdénite MoS_2) est souvent associé aux minéraux uranifères (Roesener and Schreuder, 1997; Sole et al., 2011).

La lixiviation est réalisée avec de l'acide sulfurique et additionnée de dioxyde de manganèse et de sulfates de fer (Figure A5). La température est d'environ 50°C et la lixiviation dure 9h30, ce qui permet de lessiver environ 90 % de l'uranium contenu dans le minerai (Seidel, 1993). La solution est ensuite séparée des impuretés solides et purifiée à travers une résine échangeuse d'ion de type Dow RPU. L'élution de l'uranium est réalisé avec 10 % d'H_2SO_4. Une extraction par solvant est ensuite réalisée (5 extractions, 2 lavages, 4 desextractions et 1 régénération). Le solvant est composé de 7 vol.% d'Alamine 336, 3 vol.% d'isodécanol dans du kérosène Shellsol 2325. Le lavage est réalisé avec de l'eau et la desextraction avec du sulfate d'ammonium. La solution est ensuite précipitée avec de l'ammoniaque gazeux sous forme de diuranate d'ammonium à un pH de 7.5. Après calcination, la teneur en U est de 98 % U_3O_8 (Seidel, 1993; Sole et al., 2011).

Les usines de Langer Heinrich et Trekkopje exploitent des gisements de calcrètes. Ces gisements se sont formés par transfert d'eau de subsurface (< 50°C) et par évapotranspiration. L'uranium a été lessivé depuis les massifs granitiques alentours, puis a précipité sous forme de carnotites (0,06 % U_3O_8) dans un conglomérat de calcite (Figure A4).

Dans l'usine de traitement de Langer Heinrich, la lixiviation est réalisée avec du carbonate de sodium (40g/L) et du bicarbonate de sodium (10 g/L) à un pH de 10,5, une température de 90°C et une durée de 36h (Figure A5). La solution est ensuite filtrée et purifiée à travers une résine anionique échangeuse d'ions (M50 Lanxess). L'élution est réalisée avec une solution de $NaHCO_3$ 1 M. La précipitation est d'abord réalisée avec de la soude ($Na_2U_2O_7.6H_2O$) afin de produire du carbonate de sodium qui va être réutilisé comme solution de lixiviation, réduisant ainsi les coûts de l'usine. Puis une seconde précipitation est réalisée avecde l'eau oxygénée ($UO_2O_2.2H_2O$) (Sole et al., 2011).

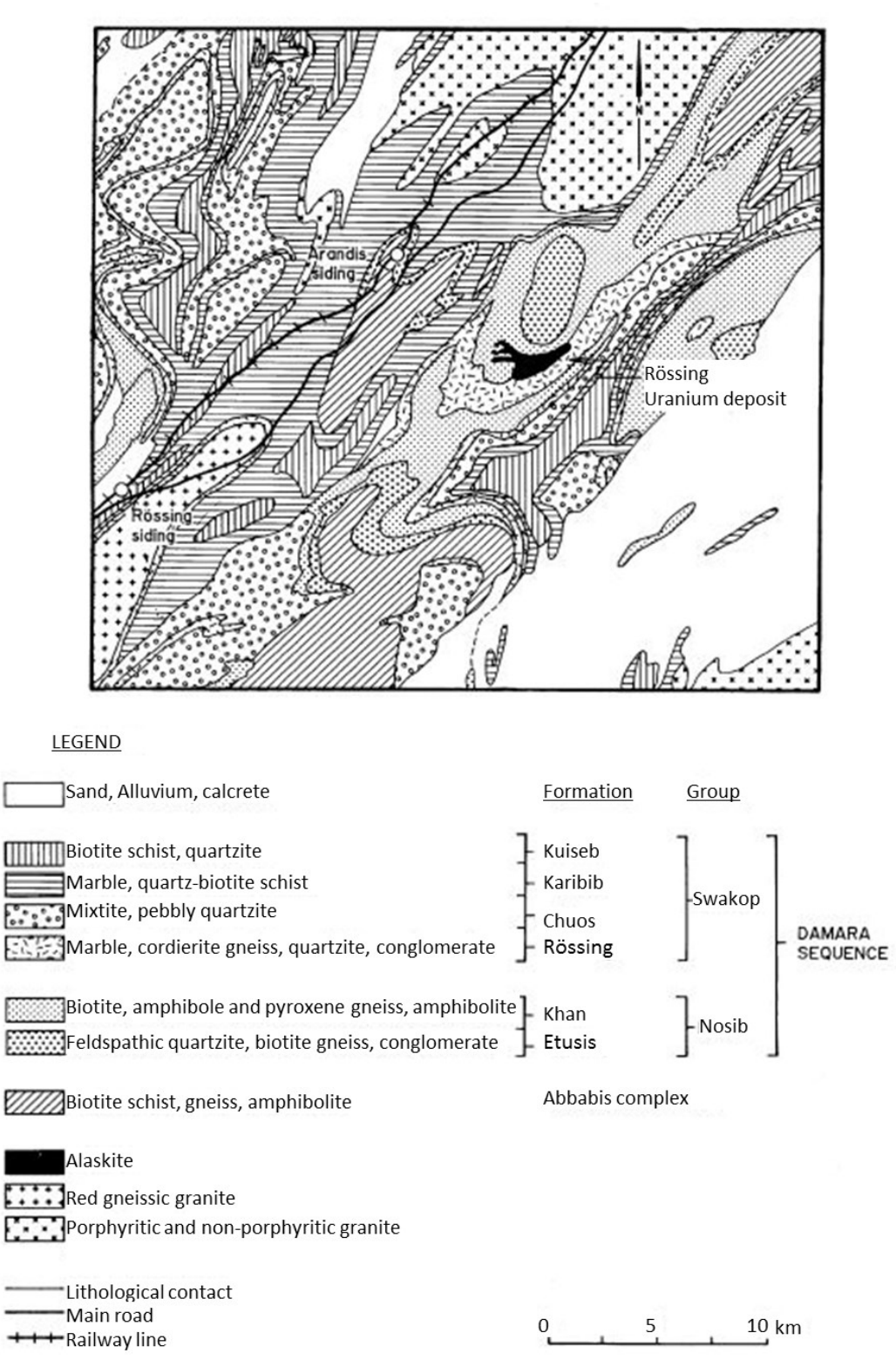

Figure A3 : Carte géologique de la région de Rössing en Namibie. D'après Roesener and Schreuder (1997).

Les alaskites (ou pegmatites) sont les gisements magmatiques exploités pour leur forte teneur en uranium. Les gisements de Langer Heinrich et de Trekkopje se localisent en dehors de la carte.

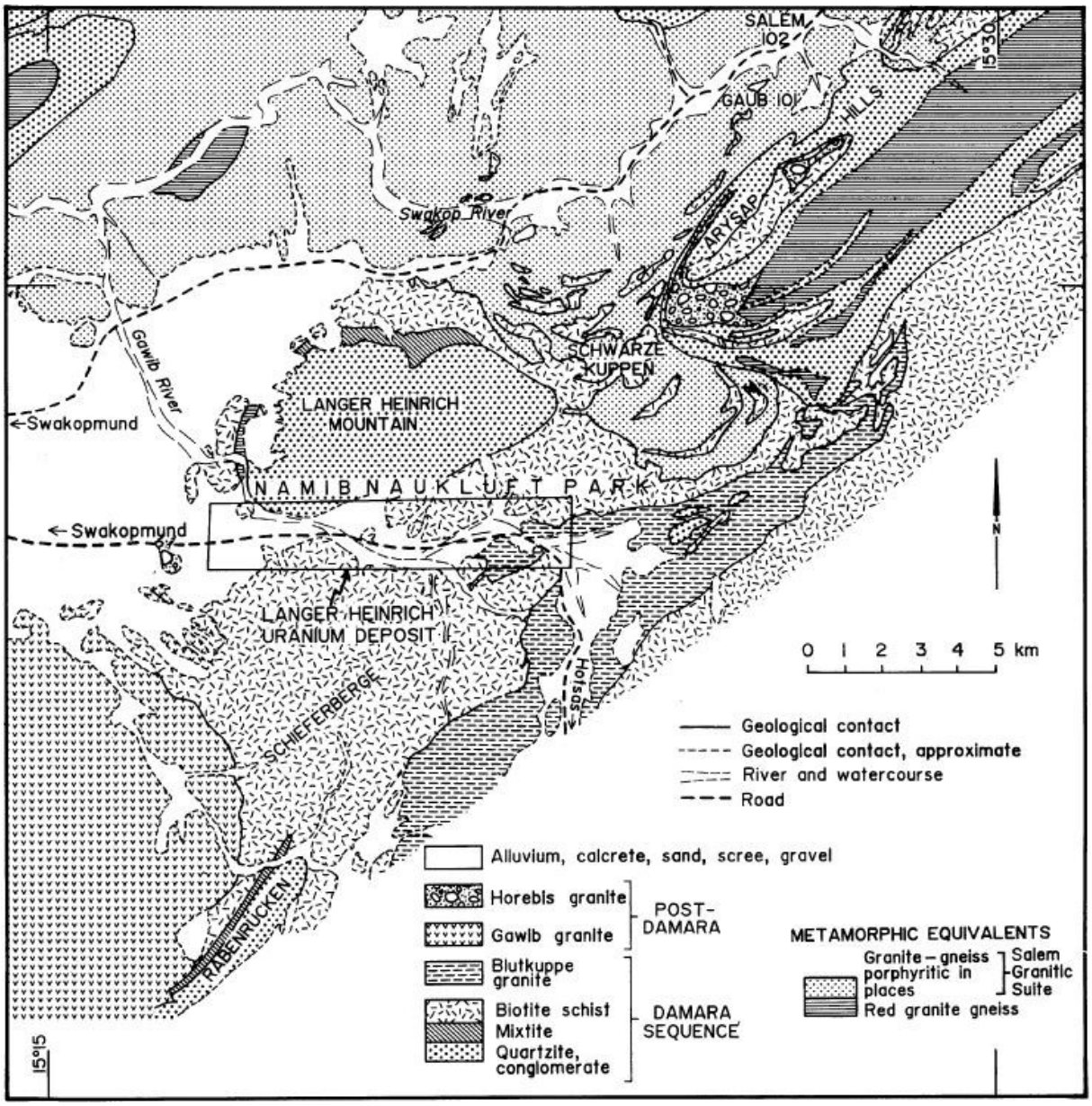

Figure A4 : Carte géologique de la région de Langer Heinrich en Namibie. D'après Roesener and Schreuder (1997).

Les calcrètes se sont déposées dans les chenaux d'anciennes rivières. Les gisements de Rössing et de Trekkopje se localisent en dehors de la carte.

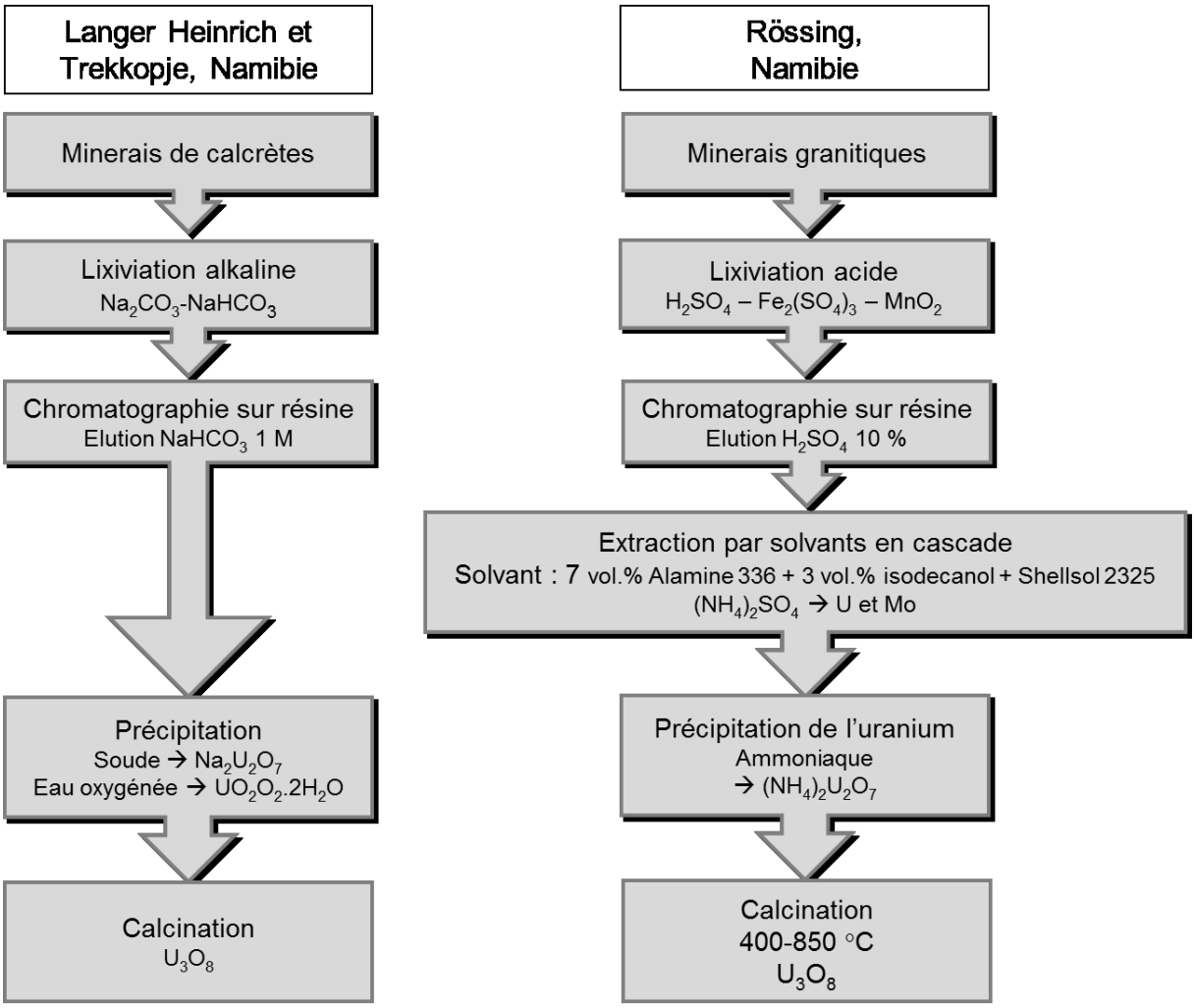

Figure A5 : Schémas de production des concentrés miniers d'uranium dans les usines de traitement de Rössing et Langer Heinrich en Namibie (Seidel, 1993; Sole et al., 2011).

Supplément A3 :

Production des concentrés miniers d'uranium en France

L'usine de Bessines (Limousin) exploitait des gisements d'origine magmatiques localisés principalement sous forme de veines. Les principaux minéraux uranifères sont l'autunite et la gummite en surface, la pechblende et la coffinite en profondeur. La concentration en uranium est inférieure à 3 %. Les minéraux peuvent être associés à des pyrites, marcassites, hématite, blende et galène (AREVA-Bessines, 2004).

La lixiviation était réalisée avec de l'H_2SO_4 et $NaClO_3$ (AREVA-Bessines, 2004). L'extraction par solvant était réalisée avec un solvant composé d'amines tertiaires, d'alcool tridécylique et 93 % de kérosène, suivie d'une desextraction par du sulfate d'ammonium. La précipitation de l'uranium était réalisée avec de l'ammoniaque ($(NH4)_2U_2O_7.6H_2O$) à un pH 8 (Figure A6) (AREVA-Bessines, 2004).

L'usine de traitement du Bosc exploitait des gisements de grès riches en matière organique du bassin Permien de Lodève (Hérault). L'uranium est présent sous forme de pechblende et parfois coffinite et uraninite. Le molybdène est présent sous forme de MoS_2 amorphe (jordisite). Ces minéraux sont associés avec de la pyrite, marcassite, galène, blende et de la stibine (Cadoret, 2013).

Une pré-attaque était réalisée avec de la chaux (CaO) et de l'oxygène gazeux comme oxydant à 140 °C et 6 bar pendant 3 heures (Figure A6). L'attaque était ensuite produite avec une solution riche en carbonate de sodium et de la sidérose (oxydant $FeCO_3$) pendant 6 heures à 140 °C et 6 bar de pression. La solution de lixiviation était ensuite lavée puis reprise avec de l'acide sulfurique pour détruire les carbonates et précipitée avec de la soude. Ce solide était ensuite dissous une nouvelle fois avec de l'acide sulfurique (pH 2,5) et précipité avec de l'eau oxygénée (pH 3). Les effluents produits lors de la précipitation à la soude contenaient beaucoup de molybdène. Ces solutions étaient concentrées par évaporation, acidifiée avec de l'acide sulfurique (pH 2,5). Le sulfure de molybdène était précipité avec l'ajout de sulfhydrate de sodium, dans le but d'être valorisé (Cadoret, 2013).

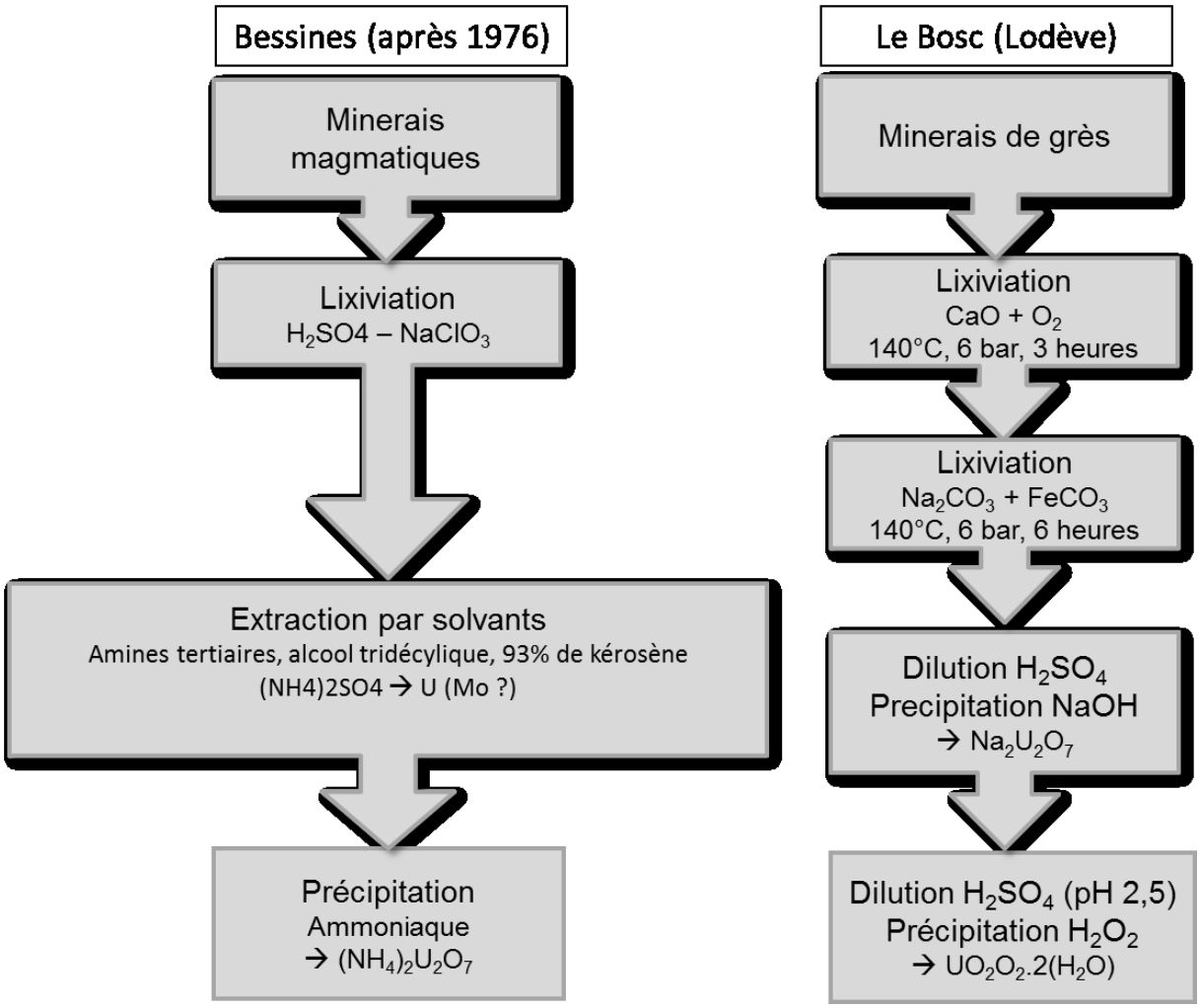

Figure A6 : Schémas de production des concentrés miniers d'uranium dans les usines de traitement de Bessines et Le Bosc (Lodève) en France (AREVA-Bessines, 2004; Cadoret, 2013).

Supplément A4 :

Production des concentrés miniers d'uranium produits en Afrique du Sud

Nufcor (Nuclear Fuel Corporation of South Africa) est une filiale de la société Anglo Gold Ashanti, qui exploite des gisements d'or et de cuivre, dans lesquels l'uranium est exploité comme coproduit (Figure A7). L'usine de Nufcor calcine les concentrés miniers de diuranate d'ammonium sous forme d'U_3O_8 (600 tonnes par an). Ces concentrés miniers proviennent de différentes usines d'Afrique du Sud : Palabora (cuivre), bassins du Witwatersrand et de Vaal River (dont les usines de Ezulwini, Cooke, Sibanye et Buffelsfontein). L'or et l'uranium sont principalement exploités à partir de gisements de conglomérats de galets de quartz d'âge Protérozoïque, aussi considéré comme un paléo-placer. Ils sont également concentrés dans des veines de quartz (Janisch, 1986; Theart et al., 2013; WNA, 2016).

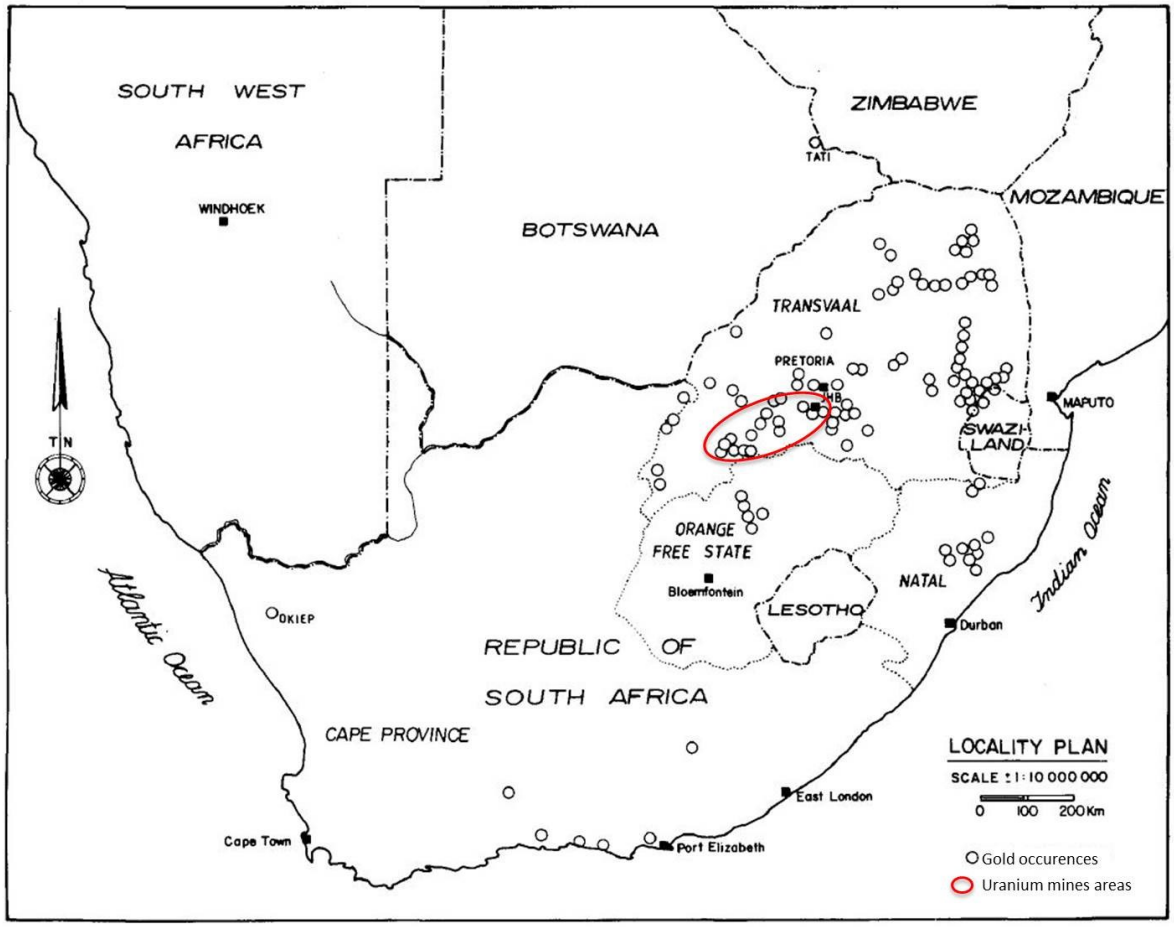

Figure A7 : Localisations des principales mines d'or et d'uranium en Afrique du Sud. Les mines dont l'uranium est extrait comme co-produit de l'or sont dans la zone entourée en rouge.

ANNEXE B

Protocole de broyage des échantillons en sac à gants

Le sac à gants est une alternative à la manipulation d'échantillons en boîte à gants. Il est équipé d'un réservoir et de deux gants, dont le volume est variable selon les modèles. Un sas permet d'éviter les contaminations : il isole le réservoir de l'extérieur, et permet une sortie des échantillons par 'étape'. Il est fermé à l'entrée et à la sortie par des baguettes clipsables. Une encoche est prévue pour l'arrivée de gaz.



Exemple de manipulation dans un sac à gants.

La quantité manipulable sur la paillasse est de 709 mg pour de l'uranium naturel (maximum $1{,}8*10^4$ Bq sachant que l'uranium naturel produit $2{,}54*10^4$ Bq/g). Les échantillons contiennent environ 50 % d'U naturel soit 1,4 g manipulable.

<u>Nettoyage préalable des béchers :</u>

- Rincer les flacons avec de l'éthanol puis laisser sécher.
- Les flacons sont ensuite plongés dans un bain d'HCl à 20 % durant environ 12 h.
- Rincer les flacons avec de l'eau distillée puis laisser sécher.
- Ranger les flacons.

Déterminer un emplacement pour la manipulation en sac à gants : il faut une arrivée d'air comprimé ou d'argon, un espace suffisamment grand pour contenir le sac en hauteur et largueur, une hotte ventilée à proximité. Prévoir une poubelle spécifique pour les déchets uranifère.

<u>Broyage des échantillons d'uranium dans le sac à gants :</u>

- Le manipulateur porte une blouse et une charlotte (pour son confort).
- Fixer le sac (Glovebag X-27-27 – Glas Col) sur la paillasse avec le scotch double face. Le sac à gants est fixé à la base pour éviter qu'il ne bouge (avec le mouvement des mains et du corps de l'opérateur) pendant la manipulation. Il est préférable de le placer sous une hotte d'aspiration ou à flux laminaire.
- Nettoyer, avec un chiffon par ustensile et de l'éthanol
    - Spatules
    - Pince
    - Trimmer

    - Mortiers + pilons (formats petit et moyen)
    - Béchers
    - Ciseaux
- Numéroter et peser les béchers
- Placer l'échantillon dans un sachet zip, le tout dans un bécher.
- La liste des ustensiles à introduire dans le sac est la suivante (attention à ne pas fermer les sachets pour simplifier la manipulation) :
    - 2 paires de gants, avec une taille supérieure à ceux utilisés normalement dans un sachet zip.
    - Béchers numérotés et préalablement pesés (dévisser un peu les bouchons).
    - Ciseaux.
    - Mortiers + pilons dans un sachet zip.
    - Trimmer dans un grand sachet zip.
    - Un sachet zip contenant 10 chiffons : 2 pour la surface, 6 pour nettoyer les ustensiles, 2 en plus (tissu alphalite TX1008 – Texwipe) + deux compte-gouttes en plastique contenant un peu d'éthanol + un grand sachet zip neuf pour le trimmer.
    - Spatules et pinces dans un sachet zip.
    - Un sachet zip pour la poubelle.
- Fixer le sac avec du scotch double face.
- Insérer le matériel dans le sac.
- Fermer le sac en formant un sac, avec deux paires de baguettes clipsables.
- Gonfler le sac avec le gaz choisi (argon dans ce cas, pour avoir une atmosphère inerte).
- Insérer les mains dans les gants. Ouvrir le sachet zip qui contient les deux autres paires et en passer une par-dessus ceux du sac (en prévision qu'ils se percent).
- Ouvrir la poubelle.
- Placer plusieurs chiffons à plat sur le sol du sac. Cela permet de bien voir si il y a dispersion des particules d'échantillons).
- Placer le sac contenant le trimmer au centre, le dézipper. Placer le sac contenant l'échantillon entre les mâchoires, le fixer. Remonter le sac du trimmer et tourner la manette afin de casser l'échantillon. Répéter la manipulation plusieurs fois afin d'obtenir de petits morceaux d'échantillons (pour faciliter le broyage ensuite).
- Placer le mortier au centre et mettre un peu d'éthanol au centre du mortier.
- Prélever les gros morceaux et les mettre dans un bécher prévu à cet effet. Les petits morceaux sont transvasés dans le mortier (couper préalablement la partie zip du sachet avec des ciseaux).
- Broyer jusqu'à obtenir une poudre et attendre l'évaporation de l'éthanol.
- Prélever la poudre et la mettre dans un bécher.
- Nettoyer les ustensiles avec les chiffons imbibés d'éthanol et les remettre dans leurs sacs.
- Nettoyer le trimmer et le replacer dans un sac neuf. Fermer le sac.
- Enlever une main du sac pour aider à ouvrir le sas intérieur. Sortir l'échantillon, les béchers et les ustensiles, en prenant garde à ne jamais ouvrir les deux baguettes en même temps, pour éviter toute contamination vers l'extérieur.
- Fermer le sas intérieur et ouvrir le sas extérieur pour sortir les différents sacs.

- Nettoyer à nouveau les ustensiles et le trimmer avec des chiffons différents imbibés d'éthanol.
- Sceller le sac avec du scotch et faire sortir l'air : i) le déplacer sous une hotte aspirante, ii) avec un chiffon sur la sortie pour capter toutes les poussières d'uranium qui peuvent en sortir (ou avec un filtre).
- Jeter le sac dans la poubelle appropriée.
- Nettoyer les baguettes avec un chiffon imbibé d'éthanol.

ANNEXE C

Interférences polyatomiques sur les masses du molybdène

Tableau C-1 : Interférences polyatomiques sur la masse 92 du Molybdène.
Les interférences sur fond vert sont composées de deux éléments, et les interférences sur fond blanc sont composées de trois éléments. Elles sont classées en fonction de certains éléments.

Masse 92								
Mg	$^{26}Mg^{34}S^{32}S$	0.004	Ca	$^{40}Ca^{40}Ar^{12}C$	0.955	Fe	$^{56}Fe^{36}Ar$	0.003
	$^{24}Mg^{36}Ar^{32}S$	0.003		$^{44}Ca^{32}S^{16}O$	0.020			
	$^{24}Mg(^{34}S)_2$	0.001		$^{40}Ca^{36}Ar^{16}O$	0.003	Co	$^{59}Co^{33}S$	0.008
				$^{48}Ca^{32}S^{12}C$	0.002			
Al	$^{27}Al^{34}S^{31}P$	0.043		$^{44}Ca^{34}S^{14}N$	0.001	Ni	$^{60}Ni(^{16}O)_2$	0.261
	$^{27}Al^{33}S^{32}S$	0.007		$^{40}Ca^{38}Ar^{14}N$	0.001		$^{60}Ni^{32}S$	0.249
							$^{62}Ni^{16}O^{14}N$	0.036
Ar	$^{40}Ar^{40}Ar^{12}C$	0.981	Ti	$^{48}Ti^{32}S^{12}C$	0.692		$^{58}Ni^{34}S$	0.029
				$^{46}Ti^{32}S^{14}N$	0.078		$^{61}Ni^{31}P$	0.011
K	$^{39}K^{40}Ar^{13}C$	0.010		$^{47}Ti^{31}P^{14}N$	0.074		$^{64}Ni(^{14}N)_2$	0.009
				$^{49}Ti^{31}P^{12}C$	0.054		$^{64}Ni^{16}O^{12}C$	0.009
Cr	$^{52}Cr^{40}Ar$	0.835		$^{48}Ti^{31}P^{13}C$	0.008		$^{58}Ni^{18}O^{16}O$	0.001
				$^{46}Ti^{34}S^{12}C$	0.004		$^{60}Ni^{18}O^{14}N$	0.001
Cu	$^{63}Cu^{16}O^{13}C$	0.007		$^{47}Ti^{32}S^{13}C$	0.001			
	$^{65}Cu^{14}N^{13}C$	0.003		$^{47}Ti^{33}S^{12}C$	0.001			
	$^{63}Cu^{15}N^{14}N$	0.003						
	$^{65}Cu^{15}N^{12}C$	0.001						

Tableau C-2 : Interférences polyatomiques sur la masse 94 du Molybdène.
Les interférences sur fond vert sont composées de deux éléments, et les interférences sur fond blanc sont composées de trois éléments. Elles sont classées en fonction de certains éléments.

Masse 94								
Al	$^{27}Al^{36}Ar^{31}P$	0.003	Ca	$^{40}Ca^{40}Ar^{14}N$	0.962	Cr	$^{50}Cr^{32}S^{12}C$	0.041
				$^{42}Ca^{40}Ar^{12}C$	0.006		$^{54}Cr^{40}Ar$	0.024
Zn	$^{64}Zn^{16}O^{14}N$	0.483		$^{48}Ca^{32}S^{14}N$	0.002			
	$^{66}Zn(^{14}N)_2$	0.277		$^{44}Ca^{34}S^{16}O$	0.001	Fe	$^{56}Fe^{38}Ar$	0.001
	$^{66}Zn^{16}O^{12}C$	0.275		$^{40}Ca^{38}Ar^{16}O$	0.001			
	$^{68}Zn^{14}N^{12}C$	0.185				Ni	$^{62}Ni(^{16}O)_2$	0.036
	$^{70}Zn(^{12}C)2$	0.006	Ti	$^{48}Ti^{32}S^{14}N$	0.697		$^{62}Ni^{32}S$	0.035
	$^{64}ZN^{18}O^{12}C$	0.001		$^{46}Ti^{32}S^{16}O$	0.078		$^{60}Ni^{34}S$	0.011
				$^{47}Ti^{31}P^{16}O$	0.074		$^{64}Ni^{16}O^{14}N$	0.009
K	$^{39}K^{40}Ar^{15}N$	0.003		$^{49}Ti^{31}P^{14}N$	0.054		$^{58}Ni^{36}Ar$	0.002
	$^{41}K^{40}Ar^{13}C$	0.001		$^{50}Ti^{32}S^{12}C$	0.049		$^{60}Ni^{18}O^{16}O$	0.001
				$^{48}Ti^{34}S^{12}C$	0.031			
V	$^{51}V^{31}P^{12}C$	0.987		$^{46}Ti^{34}S^{14}N$	0.004	Cu	$^{63}Cu^{31}P$	0.692
	$^{50}V^{32}S^{12}C$	0.002		$^{48}Ti^{31}P^{15}N$	0.003		$^{65}Cu^{16}O^{13}C$	0.003
				$^{47}Ti^{33}S^{14}N$	0.001		$^{63}Cu^{16}O^{15}N$	0.003
S	$^{32}S(^{31}P)_2$	0.949		$^{50}Ti^{31}P^{13}C$	0.001		$^{65}Cu^{15}N^{14}N$	0.001
				$^{49}Ti^{32}S^{13}C$	0.001			

Tableau C-3 : Interférences polyatomiques sur la masse 95 du Molybdène.
Les interférences sur fond vert sont composées de deux éléments, et les interférences sur fond blanc sont composées de trois éléments. Elles sont classées en fonction de certains éléments.

Masse 95								
Mg	$^{24}Mg^{40}Ar^{31}P$	0.787	Ca	$^{40}Ca^{40}Ar^{15}N$	0.004	Cr	$^{52}Cr^{31}P^{12}C$	0.829
				$^{48}Ca^{31}P^{16}O$	0.002		$^{50}Cr^{31}P^{14}N$	0.043
Al	$^{27}Al^{36}Ar^{32}S$	0.003		$^{43}Ca^{40}Ar^{12}C$	0.001			
	$^{27}Al(^{34}S)_2$	0.002				Mn	$^{55}Mn^{40}Ar$	0.996
			Ti	$^{48}Ti^{31}P^{16}O$	0.735			
Zn	$^{64}Zn^{31}P$	0.486		$^{47}Ti^{32}S^{16}O$	0.070	Co	$^{59}Co^{36}Ar$	0.003
	$^{67}Zn(^{14}N)_2$	0.041		$^{50}Ti^{31}P^{14}N$	0.052			
	$^{67}Zn^{16}O^{12}C$	0.040		$^{49}Ti^{32}S^{14}N$	0.051	Ni	$^{64}Ni^{31}P$	0.009
	$^{66}Zn^{16}O^{13}C$	0.003		$^{48}Ti^{33}S^{14}N$	0.006			
	$^{68}Zn^{14}N^{13}C$	0.002		$^{47}Ti^{34}S^{14}N$	0.003	Cu	$^{63}Cu(^{16}O)_2$	0.688
	$^{64}Zn^{16}O^{15}N$	0.002		$^{48}Ti^{32}S^{15}N$	0.003		$^{63}Cu^{32}S$	0.657
	$^{66}Zn^{15}N^{14}N$	0.001		$^{49}Ti^{34}S^{12}C$	0.002		$^{65}Cu^{16}O^{14}N$	0.306
	$^{68}Zn^{15}N^{12}C$	0.001		$^{46}Ti^{33}S^{16}O$	0.001		$^{63}Cu^{18}O^{14}N$	0.001
				$^{50}Ti^{32}S^{13}C$	0.001		$^{65}Cu^{18}O^{12}C$	0.001
V	$^{51}V^{32}S^{12}C$	0.937						
	$^{51}V^{31}P^{13}C$	0.011	S	$^{32}S^{32}S^{31}P$	0.901	K	$^{39}K^{40}Ar^{16}O$	0.927
	$^{50}V^{31}P^{14}N$	0.002		$^{33}S(^{31}P)_2$	0.008		$^{41}K^{40}Ar^{14}N$	0.067

Tableau C-4 : Interférences polyatomiques sur la masse 96 du Molybdène.
Les interférences sur fond vert sont composées de deux éléments, et les interférences sur fond blanc sont composées de trois éléments. Elles sont classées en fonction de certains éléments.

Masse 96								
Mg	$^{24}Mg^{40}Ar^{32}S$	0.747	Ca	$^{40}Ca^{40}Ar^{16}O$	0.963	Cr	$^{52}Cr^{32}S^{12}C$	0.787
	$^{25}Mg^{40}Ar^{31}P$	0.100		$^{44}Ca^{40}Ar^{12}C$	0.021		$^{53}Cr^{31}P^{12}C$	0.094
				$^{42}Ca^{40}Ar^{14}N$	0.006		$^{50}Cr^{32}S^{14}N$	0.041
Al	$^{27}Al^{38}Ar^{31}P$	0.001		$^{48}Ca^{32}S^{16}O$	0.002		$^{52}Cr^{31}P^{13}C$	0.009
							$^{50}Cr^{34}S^{12}C$	0.002
Sr	$^{84}Sr^{12}C$	0.006	Ti	$^{48}Ti^{32}S^{16}O$	0.698			
				$^{49}Ti^{31}P^{16}O$	0.054	Fe	$^{56}Fe^{40}Ar$	0.914
S	$(^{32}S)_3$	0.855		$^{50}Ti^{32}S^{14}N$	0.049			
	$^{34}S(^{31}P)_2$	0.043		$^{48}Ti^{34}S^{14}N$	0.032	Ni	$^{64}Ni(^{16}O)2$	0.009
	$^{33}S^{32}S^{31}P$	0.007		$^{46}Ti^{34}S^{16}O$	0.004		$^{62}Ni^{34}S$	0.002
				$^{48}Ti^{36}Ar^{12}C$	0.002		$^{60}Ni^{36}Ar$	0.001
Zn	$^{64}Zn(^{16}O)_2$	0.484		$^{50}Ti^{34}S^{12}C$	0.002			
	$^{64}Zn^{32}S$	0.462		$^{47}Ti^{33}S^{16}O$	0.001	Cu	$^{65}Cu^{31}P$	0.308
	$^{66}Zn^{16}O^{14}N$	0.277					$^{63}Cu^{33}S$	0.005
	$^{68}Zn(^{14}N)_2$	0.186	V	$^{51}V^{31}P^{14}N$	0.994		$^{65}Cu^{16}O^{15}N$	0.001
	$^{68}Zn^{16}O^{12}C$	0.185		$^{51}V^{32}S^{13}C$	0.010			
	$^{70}Zn^{14}N^{12}C$	0.006		$^{51}V^{33}S^{12}C$	0.007			
	$^{64}Zn^{18}O^{14}N$	0.001		$^{50}V^{32}S^{14}N$	0.002			
	$^{66}Zn^{18}O^{12}C$	0.001						

Tableau C-5 : Interférences polyatomiques sur la masse 97 du Molybdène.
Les interférences sur fond vert sont composées de deux éléments, et les interférences sur fond blanc sont composées de trois éléments. Elles sont classées en fonction de certains éléments.

Masse 97								
Mg	$^{26}Mg^{40}Ar^{31}P$	0.110	Ti	$^{50}Ti^{31}P^{16}O$	0.052	Fe	$^{54}Fe^{31}P^{12}C$	0.058
	$^{25}Mg^{40}Ar^{32}S$	0.095		$^{49}Ti^{32}S^{16}O$	0.051		$^{57}Fe^{40}Ar$	0.021
	$^{24}Mg^{40}Ar^{33}S$	0.006		$^{48}Ti^{33}S^{16}O$	0.006			
				$^{47}Ti^{34}S^{16}O$	0.003	Cu	$^{65}Cu(^{16}O)_2$	0.307
Al	$^{27}Al^{38}Ar^{32}S$	0.001		$^{49}Ti^{34}S^{14}N$	0.002		$^{65}Cu^{32}S$	0.293
				$^{48}Ti^{31}P^{18}O$	0.002		$^{63}Cu^{34}S$	0.030
K	$^{41}K^{40}Ar^{16}O$	0.067					$^{63}Cu^{18}O^{16}O$	0.001
	$^{39}K^{40}Ar^{18}O$	0.002	V	$^{51}V^{32}S^{14}N$	0.943		$^{65}Cu^{18}O^{14}N$	0.001
				$^{51}V^{34}S^{12}C$	0.042			
Ca	$^{43}Ca^{40}Ar^{14}N$	0.001		$^{51}V^{31}P^{15}N$	0.004	Zn	$^{66}Zn^{31}P$	0.279
				$^{50}V^{31}P^{16}O$	0.002		$^{67}Zn^{16}O^{14}N$	0.041
S	$^{34}S^{32}S^{31}P$	0.041					$^{64}Zn^{33}S$	0.004
	$^{33}S(^{32}S)_2$	0.007	Cr	$^{52}Cr^{31}P^{14}N$	0.835		$^{68}Zn^{16}O^{13}C$	0.002
				$^{53}Cr^{32}S^{12}C$	0.089		$^{66}Zn^{16}O^{15}N$	0.001
				$^{50}Cr^{31}P^{16}O$	0.043		$^{68Z}N^{15}N^{14}N$	0.001
				$^{54}Cr^{31}P^{12}C$	0.023			
				$^{52}Cr^{32}S^{13}C$	0.009	Rb	$^{85}Rb^{12}C$	0.714
				$^{52}Cr^{33}S^{12}C$	0.006			
				$^{53}Cr^{31}P^{13}C$	0.001			

Tableau C-6 : Interférences polyatomiques sur la masse 98 du Molybdène.
Les interférences sur fond vert sont composées de deux éléments, et les interférences sur fond blanc sont composées de trois éléments. Elles sont classées en fonction de certains éléments.

Masse 98								
Mg	$^{26}Mg^{40}Ar^{32}S$	0.104	Ti	$^{46}Ti^{40}Ar^{12}C$	0.081	Mn	$^{55}Mn^{31}P^{12}C$	0.989
	$^{24}Mg^{40}Ar^{34}S$	0.034		$^{50}Ti^{32}S^{16}O$	0.049			
	$^{25}Mg^{40}Ar^{33}S$	0.001		$^{48}Ti^{34}S^{16}O$	0.032	Fe	$^{54}Fe^{32}S^{12}C$	0.055
				$^{48}Ti^{36}Ar^{14}N$	0.002		$^{58}Fe^{40}Ar$	0.003
Al	$^{27}Al^{40}Ar^{31}P$	0.996		$^{50}Ti^{34}S^{14}N$	0.002		$^{54}Fe^{31}P^{13}C$	0.001
				$^{48}Ti^{32}S^{18}O$	0.001			
Ca	$^{44}Ca^{40}Ar^{14}N$	0.021				Ni	$^{58}Ni^{40}Ar$	0.678
	$^{42}Ca^{40}Ar^{16}O$	0.006	V	$^{51}V^{31}P^{16}O$	0.995			
	$^{40}Ca^{40}Ar^{18}O$	0.002		$^{51}V^{33}S^{14}N$	0.008	Zn	$^{66}Zn(^{16}O)_2$	0.278
				$^{51}V^{32}S^{15}N$	0.003		$^{66}Zn^{32}S$	0.265
S	$^{34}S(^{32}S)_2$	0.039		$^{50}V^{32}S^{16}O$	0.002		$^{68}Zn^{16}O^{14}N$	0.186
							$^{67}Zn^{31}P$	0.041
			Cr	$^{52}Cr^{32}S^{14}N$	0.792		$^{64}Zn^{34}S$	0.021
				$^{53}Cr^{31}P^{14}N$	0.095		$^{70}Zn(^{14}N)_2$	0.006
				$^{50}Cr^{32}S^{16}O$	0.041		$^{70}Zn^{16}O^{12}C$	0.006
				$^{52}Cr^{34}S^{12}C$	0.036		$^{64}Zn^{18}O^{16}O$	0.001
				$^{54}Cr^{32}S^{12}C$	0.022		$^{66}Zn^{18}O^{14}N$	0.001
				$^{52}Cr^{31}P^{15}N$	0.003			
				$^{50}Cr^{34}S^{14}N$	0.002	Rb	$^{85}Rb^{13}C$	0.008
				$^{53}Cr^{32}S^{13}C$	0.001			
				$^{53}Cr^{33}S^{12}C$	0.001	Sr	$^{86}Sr^{12}C$	0.098

Tableau C-7 : Interférences polyatomiques sur la masse 100 du Molybdène.
Les interférences sur fond vert sont composées de deux éléments, et les interférences sur fond blanc sont composées de trois éléments. Elles sont classées en fonction de certains éléments.

Masse 100								
Mg	$^{26}Mg^{40}Ar^{34}S$	0.005	V	$^{51}V^{33}S^{16}O$	0.008	Fe	$^{56}Fe^{32}S^{12}C$	0.862
	$^{24}Mg^{36}Ar^{40}Ar$	0.003		$^{51}V^{31}P^{18}O$	0.002		$^{54}Fe^{32}S^{14}N$	0.055
							$^{57}Fe^{31}P^{12}C$	0.021
Al	$^{27}Al^{40}Ar^{33}S$	0.008	Cr	$^{52}Cr^{32}S^{16}O$	0.793		$^{56}Fe^{31}P^{13}C$	0.010
				$^{53}Cr^{31}P^{16}O$	0.095		$^{54}Fe^{34}S^{12}C$	0.002
Ca	$^{44}Ca^{40}Ar^{16}O$	0.021		$^{52}Cr^{34}S^{14}N$	0.036			
	$^{48}Ca^{40}Ar^{12}C$	0.002		$^{54}Cr^{32}S^{14}N$	0.022	Zn	$^{68}Zn(^{16}O)_2$	0.187
				$^{52}Cr^{36}Ar^{12}C$	0.003		$^{68}Zn^{32}S$	0.178
Ti	$^{48}Ti^{40}Ar^{12}C$	0.726		$^{50}Cr^{34}S^{16}O$	0.002		$^{66}Zn^{34}S$	0.012
	$^{46}Ti^{40}Ar^{14}N$	0.082		$^{54}Cr^{34}S^{12}C$	0.001		$^{70}Zn^{16}O^{14}N$	0.006
	$^{48}Ti^{36}Ar^{16}O$	0.002		$^{53}Cr^{33}S^{14}N$	0.001		$^{66}Zn^{18}O^{16}O$	0.001
	$^{50}Ti^{34}S^{16}O$	0.002						
	$^{47}Ti^{40}Ar^{13}C$	0.001	Mn	$^{55}Mn^{31}P^{14}N$	0.996	Rb	$^{87}Rb^{13}C$	0.003
				$^{55}Mn^{32}S^{13}C$	0.010		$^{85}Rb^{15}N$	0.003
S	$^{32}S(^{34}S)_2$	0.002		$^{55}Mn^{33}S^{12}C$	0.008			
						Sr	$^{88}Sr^{12}C$	0.817
							$^{86}Sr^{14}N$	0.098
							$^{87}Sr^{14}N$	0.070
							$^{84}Sr^{16}O$	0.006
							$^{87}Sr^{13}C$	0.001

ANNEXE D

Calculs de bilan de masse et propagation des erreurs

Le calcul de bilan de masse est utilisé plusieurs fois dans cette étude pour déterminer la composition isotopique en molybdène : i) du solvant lors de l'extraction par solvant, ii) du précipité lors des expériences de précipitation.

L'échantillon initial possède un fractionnement isotopique du molybdène $\delta^{98}Mo_{initial}$. Au cours de ces expériences, l'échantillon initial est partagé dans deux phases A et B, avec des fractions différentes fMo_A et fMo_B et des fractionnements isotopiques du molybdène $\delta^{98}Mo_A$ et $\delta^{98}Mo_B$ respectifs.

$$\delta^{98}Mo_{initial} = (\delta^{98}Mo_A \times fMo_A) + (\delta^{98}Mo_B \times fMo_B) \quad (1)$$

La variation $\triangle^{98}Mo$ entre la phase A et B s'écrit tel que :

$$\triangle^{98}Mo = \delta^{98}Mo_A - \delta^{98}Mo_B \quad (2)$$

Et $$fMo_A + fMo_B = 1 \quad (3)$$

On peut alors réécrire l'équation 1 pour obtenir la valeur de $\delta^{98}Mo_B$:

$$\delta^{98}Mo_B = \frac{\delta^{98}Mo_{initial} - (\delta^{98}Mo_A \times fMo_A)}{1 - fMo_A} \quad (4)$$

Ou $$\delta^{98}Mo_B = \delta^{98}Mo_{initial} - \triangle^{98}Mo \times (1 - fMo_B) \quad (5)$$

L'erreur associée à l'équation 4 ($d\delta^{98}Mo_B$) peut être calculée par propagation des erreurs de chaque terme. Nous avons utilisés la méthode des dérivées partielles :

$$d\delta^{98}Mo_B = \delta^{98}Mo_B \times \left(\frac{d\delta^{98}Mo_{initial}}{\delta^{98}Mo_{initial}} - \frac{d\delta^{98}Mo_A}{\delta^{98}Mo_A} - \frac{dfMo_A}{fMo_A} - \frac{dfMo_B}{fMo_B}\right) \quad (6)$$

Liste des figures

Figures		Pages
Figure I-1	Schéma simplifié de l'amont du cycle du combustible nucléaire, montrant les principales étapes de purification et de mise en forme de l'uranium.	3
Figure I-2	Concentrés miniers de différentes natures cristallo-chimiques et couleurs.	5
Figure II-1	La formation des gisements d'uranium en fonction de la teneur en oxygène depuis 3,8 Ga.	14
Figure II-2	Localisation des principaux gisements d'uranium le long du cycle géologique général.	15
Figure II-3	Distribution des complexes d'uranyle en fonction du pH dans le système F, SO_4^{2-}, PO_4^{2-}, CO_3^{2-} et U (Langmuir, 1978).	18
Figure II-4	Cycle du combustible nucléaire, montrant les principales étapes de purification de l'uranium et les caractéristiques du molybdène.	23
Figure II-5	Illustration schématique des étapes du traitement des minerais d'uranium (Edwards and Olivier, 2000 ; Lunt et al., 2007 ; South Australia Chamber of Mines and Energy).	25
Figure II-6	Exemple du traitement du minerai d'uranium de la mine de Cigar Lake à l'usine de McClean Lake, au Canada (AREVA, 2013).	26
Figure II-7	Les différents procédés de raffinage de l'oxyde d'uranium et de sa conversion en UF_6. Modifié depuis Bertin et al. (2011).	33
Figure II-8	Diagramme de phase de l'UF_6 (Bertin et al., 2011).	34
Figure II-9	Représentation schématique d'un roll-front et des minéralisations associées. Modifié depuis Carpenter (1998).	38
Figure III-10	Photographie de l'échantillon Niger_COM_TP013 dans la mine d'Ebba Nord au Niger. Modifié depuis Pons (2015).	38
Figure II-11	Composition isotopique du molybdène dans certains réservoirs terrestres.	40
Figure III-1	Photographies macroscopiques et microscopiques de quelques minéraux d'uranium de cette étude.	52
Figure III-2	Photographies de certains échantillons du Niger.	53
Figure III-3	Broyage des échantillons dans un sac à gants (Glovebag X-27-27 – Glas Col).	53
Figure III-4	Concentrés miniers de différentes natures cristallo-chimiques et couleurs.	56
Figure III-5	Coefficients de distribution des éléments chimiques présentés dans l'ordre de la classification périodique en fonction de la concentration en HCl (Kraus et Nelson, 1955).	60
Figure III-6	Coefficients de distribution des éléments chimiques présentés dans l'ordre de la classification périodique en fonction de la concentration en HNO_3 (Faris et Buchanan, 1964).	61
Figure III-7	Illustration de la résine AG 1-X8, 100-200 mesh chargée dans une colonne de 2 ml (à gauche), et de la résine TRU-Spec, 100-150 µm chargée dans une colonne de 1 ml (à droite).	62
Figure III-8	Protocole initial de purification du molybdène sur une résine anionique AG 1-X8, 100-200 mesh, de 2 ml.	64
Figure III-9	Protocole intermédiaire de purification du Mo (1).	67
Figure III-10	Protocole intermédiaire de purification du Mo (2).	67
Figure III-11	Tests d'élimination du W de la fraction purifiée de Mo.	68
Figure III-12	Courbes d'élution du molybdène à différentes concentrations d'HNO_3 et d'HF.	70
Figure III-13	Protocole final de purification du molybdène sur la résine anionique AG 1-X8, 100-200 mesh (2ml).	71

Figure III-14	Tests de calibration de la purification du molybdène sur la résine Eichrom TRU Spec, 100-150 µm.	77
Figure III-15	Protocole final de purification du Mo sur la résine Eichrom TRU Spec, 100-150 µm (1 ml).	78
Figure III-16	Instrumentation pour les analyses multi-élémentaires : Agilent 7500 CX (gauche) et Thermo Scientific Element 2 (droite), à l'ENS de Lyon.	82
Figure III-17	Thermo Scientific Neptune Plus MC-ICP-MS.	84
Figure III-18	Niveau des interférences sur les masses du Mo dans la solution de lavage HNO3 0,05, après optimisation du signal.	85
Figure III-19	Visualisation de la focalisation des faisceaux d'ions sur chaque cage de Faraday.	86
Figure III-20	Analyses isotopiques de solutions standards de molybdène (NIST-SRM-3134 et 'Mo' Alpha Aesar) à 10, 30 et 50 ng/ml.	87
Figure III-21	Variations des rapports $\delta^{X/95}$Mo, où x est la masse isotopique en abscisse, en fonction de certains éléments interférents.	89
Figure III-22	Variations des rapports $\delta^{X/95}$Mo, où x est la masse isotopique en abscisse, en fonction de certains éléments interférents.	90
Figure III-23	Elution curves of Mo, U, Fe, Zr, Ru and W for (a) the anionic resin AG1-X8, 100-200 mesh and (b) the cationic TRU-Spec resin.	103
Figure III-24	Reproducibility of the δ^{98}Mo measurements for the double-spiked NIST-SRM-3134 solution for nine sessions.	104
Figure III-25	δ^{98}Mo (the error (2 SE) is smaller than the symbol size) relative to the NIST-SRM-3134 for the ENS-Lyon Mo standard solution, geological standards (igneous rocks, bauxite) and uranium reference materials (uranium ore concentrates): U_3O_8 (open square), magnesium- and sodium-diuranate (grey square).	105
Figure IV-1	Yields for U, Mo and Fe in leaching solutions as a function of time during leaching of a granitic uranium ore for different experimental conditions.	125
Figure IV-2	Molybdenum isotope compositions of solutions as a function of Mo yield during leaching of a granitic uranium ore for different experimental conditions.	126
Figure IV-3	Two-Mo reservoir model for δ^{98}Mo evolution of the MIN D granite during leaching experiments.	132
Figure IV-4	Model curves calculated with Model I: f_{Mo} in leaching solution versus time.	139
Figure IV-5	Model curves calculated with Model I: δ^{98}Mo versus f_{Mo} in leaching solution.	140
Figure IV-6	Model curves calculated with Model I: δ^{98}Mo versus time.	141
Figure IV-7	Plot of the pFe + 3pOH versus pSO4 + 2pH for our data (except for tests with water and H_2O_2).	143
Figure IV-8	Model II with polymerization.	144
Figure V-1	Mo/U ratios in uranium ores from this study.	166
Figure V-2	Mo/Mo_{crust} ratios in uranium minerals and ores.	167
Figure V-3	Mo isotope compositions in some uranium ores, with known localizations.	167
Figure V-4	δ^{98}Mo (‰) variations in uranium minerals (square symbol) and their gangues (round symbol).	169
Figure V-5	Mo isotope variations for uranium ore concentrates.	170
Figure V-6	Schematic diagrams illustrating the solvent extraction experiments.	171
Figure V-7	Results of Mo isotope fractionation during NH_4OH precipitation showing the Mo isotope composition of residual solutions (square symbols) as a function of the fraction of Mo remaining in solution.	172
Figure V-8	Comparison between uranium ores and uranium ore concentrates of same mills.	177
Figure V-9:	Schematic diagram illustrating countercurrent solvent extraction industrial processes.	179

Figure A1 :	Localisation géologique des mines d'uranium exploitées par la COMINAK et la SOMAÏR sur un log stratigraphique (à gauche) et sur une carte géologique (à droite).	212
Figure A2	Schémas de production des concentrés miniers d'uranium dans les usines de traitement de la COMINAK et SOMAÏR au Niger (Seidel, 1993).	213
Figure A3	Carte géologique de la région de Rössing en Namibie.	215
Figure A4	Carte géologique de la région de Langer Heinrich en Namibie.	216
Figure A5	Schémas de production des concentrés miniers d'uranium dans les usines de traitement de Rössing et Langer Heinrich en Namibie	217
Figure A6	Schémas de production des concentrés miniers d'uranium dans les usines de traitement de Bessines et Le Bosc (Lodève) en France	219
Figure A7	Localisations des principales mines d'or et d'uranium en Afrique du Sud. Les	220

Liste des tableaux

Tableaux		Pages
Tableau II-1	Principaux minéraux contenant de l'uranium (IV) et (VI).	17
Tableau II-2	Classification génétique des gisements d'uranium (Cuney, 2009).	21
Tableau II-3	Spécifications des concentrés d'uranium définis par la norme internationale ASTM C967 (limite de rejet)	32
Tableau II-4	Concentration en µg/gU des impuretés admissibles dans le composé UF_6.	34
Tableau II-5	Enrichissement en ^{235}U utilisé dans les réacteurs de puissance et les armes nucléaires, d'après Alexandre and Quaegebeur (2009).	36
Tableau II-6	Caractéristiques de quelques minéraux de molybdène et leurs comportements lors de la lixiviation (Gupta, 1992; Krivovichev and Plasil, 2013).	37
Tableau III-1	Minéraux d'uranium analysés dans cette étude.	50
Tableau III-2	Nature des minerais d'uranium de cette étude.	51
Tableau III-3	Caractéristiques des échantillons de concentrés miniers d'uranium.	57
Tableau III-4	Protocole de séparation initial du Mo sur un volume de 2 ml de résine AG 1-X8, 100-200 mesh (Le Boudec, 2013).	64
Tableau III-5	Liste des isotopes du molybdène et de leurs interférences. Modifié d'après Malinovsky et al. (2005) et Annexe C.	65
Tableau III-6	Mesures des interférences dans la fraction purifiée de molybdène, après un double passage sur la résine AG 1-X8, 100-200 mesh (2ml).	72
Tableau III-7	Mesures des interférences dans la fraction purifiée de molybdène après un simple passage sur la résine AG 1-X8, 100-200 mesh (2ml) suivie d'une purification sur une résine cationique AG 50-X8 200-400 mesh (3,5 ml).	72
Tableau III-8	Coefficients de distribution en fonction de la concentration en HNO_3 sur la résine TRU Spec (Huff and Huff, 1993).	74
Tableau III-9	Coefficients de distribution en fonction de la concentration en HCl sur la résine TRU Spec (Huff and Huff, 1993).	75
Tableau III-10	Degrés de purification de la fraction de Mo* pour des échantillons de natures variées (solutions multi-élémentaires, basalte, concentré minier d'uranium), pour le choix du protocole final.	79
Tableau III-11	Protocole de purification du Mo développé dans cette étude (Migeon et al., 2015).	80
Tableau III-12	Configuration des cages de Faraday sur le Neptune Plus pour l'analyse isotopique du molybdène, avec les abondances de Mo, Zr et Ru.	84
Tableau III-13	Réglages des flux d'argon et d'azote sur un Neptune Plus MC-ICP-MS pour les mesures des rapports isotopiques du Mo.	86
Table III-14	Mo data for samples and standards.	95
Table III-15	Mo purification scheme	98
Table III-16	Cup configuration on the Neptune Plus for the Mo isotope analysis, with Mo, Zr and Ru abundances.	99
Table III-17	Mo fractionation in BHVO-2 basalt sample.	106
Table IV-1	Major and trace element concentrations in uranium ore MIN D.	119
Table IV-2	Leaching conditions for the different tests in this study.	119
Table IV-3	Results of the leaching experiments.	122
Table IV-4	Input parameters used for models I.	137
Table IV-5	Input parameters used for models II.	138
Table V-1	Characteristics, Mo concentrations and isotope ratios of uranium minerals and associated gangues.	156
Table V-2	Composition and origin of the uranium ores.	157

Table V-3	Characteristics, U and Mo concentrations, Mo isotope ratios of uranium ore concentrates.	158
Table V-4	Mo yields and Mo isotope fractionation for the extraction process during solvent extraction.	163
Table V-5	Mo yields and Mo isotope fractionation for the back-extraction process during solvent extraction.	164
Table V-6	Precipitation experiments: pH, U, Fe, Mo concentrations and δ^{98}Mo in solution, calculated Fraction of Mo precipitated and associated δ^{98}Mo.	165
Tableau C-1	Interférences polyatomiques sur la masse 92 du Molybdène.	226
Tableau C-2	Interférences polyatomiques sur la masse 94 du Molybdène.	227
Tableau C-3	Interférences polyatomiques sur la masse 95 du Molybdène.	228
Tableau C-4	Interférences polyatomiques sur la masse 96 du Molybdène.	229
Tableau C-5	Interférences polyatomiques sur la masse 97 du Molybdène.	230
Tableau C-6	Interférences polyatomiques sur la masse 98 du Molybdène.	231
Tableau C-7	Interférences polyatomiques sur la masse 100 du Molybdène.	232