

## METHODES D'ANALYSE DE L'URANIUM DANS DES ECHANTILLONS GEOLOGIQUES PAR FLUORESCENCE<sup>1</sup>

par

A. NAVARRE, J.P. LEFIN & F. SONDAG<sup>2</sup>

(2 figures et 5 tableaux)

**RESUME.**- Deux méthodes pour l'analyse de l'Uranium dans les échantillons géologiques ont été développées dans le cadre d'une prospection géochimique du Paléozoïque belge.

Après une digestion des échantillons par acide à chaud, la détermination du contenu en Uranium est faite par fluorométrie dans un flux carbonaté, dans une première méthode après évaporation d'un aliquot de solution et dans une seconde méthode après extraction dans la MIBK.

La limite de détection de la seconde méthode atteint 40 ppb dans les échantillons.

**ABSTRACT.**- Two methods for the analysis of Uranium in geological samples were developed within the framework of a preliminary geochemical prospecting survey of the Belgian Palaeozoic.

Following a hot acid digestion of the samples, the Uranium content was determined by a fluorometric measurement in a carbonated flux, in the first method after the evaporation of an aliquot of solution and in the second after an extraction with MIBK.

The detection limit of the second method reaches 40 ppb in the samples studied.

### INTRODUCTION

Deux méthodes de détermination de la teneur en uranium de roches, de sols et de "stream sediments" ont été développées au Laboratoire de Géochimie de l'Université Catholique de Louvain (Louvain-la-Neuve, Belgique) dans le cadre d'une prospection de tout le Paléozoïque affleurant en Belgique.

Après une attaque triacide des échantillons, le dosage de l'uranium est effectué par fluorométrie en phase solide (flux carbonaté), dans une première méthode après évaporation d'un aliquot de solution et dans une seconde méthode après extraction dans la méthylisobutylcétone (MIBK).

### PREPARATION ET MISE EN SOLUTION DES ECHANTILLONS

Les échantillons, après séchage à 80°C, ont été tamisés à sec, la fraction passant au travers d'un tamis de 80 mesh (177 microns) étant retenue pour l'analyse.

La mise en solution est réalisée par une attaque

triacide (3 ml HCl<sub>cc</sub>, 2 ml HNO<sub>3cc</sub> et 1 ml HF<sub>cc</sub>) à chaud (150°C) sur un gramme d'échantillon. La reprise du résidu sec est faite par 25 ml d'HNO<sub>3</sub> 4N. La solution est centrifugée et le liquide surnageant est filtré (solution A).

### DOSAGE DE L'URANIUM

#### A) PRINCIPE

##### Méthode directe.

La méthode "directe" ne demande aucune séparation chimique préalable : elle consiste en l'évaporation d'un aliquot de la solution A. Cependant, il est nécessaire de doser également le fer et le manganèse, afin de pouvoir corriger l'interférence de ces éléments sur la mesure de l'uranium.

<sup>1</sup> Manuscrit reçu et communication faite le 4 mai 1982.

<sup>2</sup> Laboratoire de géochimie, U.C.L., Place Pasteur, 3 - 1348 Louvain-la-Neuve.

**Méthode par extraction.**

La méthode consiste en l'extraction de l'uranium de la solution A par la méthylisobutylcétone (MIBK) en présence d'une solution de relargage (nitrate d'aluminium et nitrate de tétrapropylammonium (TPAN)). Cette méthode est une adaptation de celle décrite par Maeck *et al.* (1958) et par l'ASTM (1981).

**B) REACTIFS**

- Acide nitrique 4N.
- Solutions d'uranium : solution à 0.1 g/l : dissoudre 0.211 g de nitrate d'uranyle,  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , dans 1000 ml d' $HNO_3$  4N. Par dilutions successives on prépare des solutions standards contenant 10, 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05 et 0.025 mg/l d'uranium.
- Flux : mélanger intimement  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  et NaF dans un rapport 45.5 : 45.5 : 9. Ce mélange doit être conservé dans un flacon en verre et séché à 100°C avant utilisation.

En outre pour la méthode par extraction :

- Nitrate d'aluminium :  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .
- Hydroxyde d'ammonium concentré (Dté 0.90).
- Solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine : 139 g/l.
- Permanganate de potassium : ( $KMnO_4$ ) : 1.6 g/l.
- Hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAH) à 10 % dans l'eau.
- Solution de relargage TPAN : dissoudre 1050 g de nitrate d'aluminium dans un minimum d'eau en chauffant. Ajouter 67.5 ml de  $NH_4OH$  et 10 ml de la solution de TPAH et diluer à environ 950 ml avec de l'eau, agiter jusqu'à dissolution. Ajouter ensuite 250 ml de MIBK, secouer dans une ampoule à décanter. Laisser reposer jusqu'à séparation des phases, puis filtrer la phase aqueuse à travers un grand entonnoir de Büchner en verre frité de porosité fine, ajouter 10 ml de TPAH à 10 % et diluer à un litre avec de l'eau.

**C) PROCEDURE**

Dans le cas de la méthode par extraction, on procède à cette dernière comme suit :

- Pipeter 1 ml de la solution A et des standards dans différents tubes à essai.
- Ajouter en agitant la solution de  $KMnO_4$  goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'une coloration rose persistante.

- Ajouter en agitant une goutte de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Si la coloration rose persiste, ajouter une autre goutte. Si elle persiste toujours, il faut recommencer avec un nouvel aliquot, la quantité de  $KMnO_4$  ajoutée étant trop importante.
- Ajouter 4 ml de la solution de relargage.
- Pipeter 2 ml de MIBK dans les tubes à essai, boucher et agiter pendant une minute à la main. Laisser reposer jusqu'à séparation des phases.
- Placer 3 g de flux dans des creusets en or fin.
- Pipeter 1 ml de la phase organique dans le creuset contenant le flux. Placer le creuset dans une étuve à 100°C jusqu'à évaporation complète de la phase organique.

Pour la méthode directe, on pipette 0.5 ml de la solution A et des standards dans les creusets en or, on évapore à sec à 100°C et l'on dépose 3 g de flux dans le creuset.

**D) FUSION DU FLUX ET MESURE**

Pour les deux méthodes, l'étape suivante est la fusion du flux. Il est très important d'en contrôler rigoureusement la température et la durée (Samsoni, 1967). On procède comme suit :

- Faire fondre le flux dans un four à moufle à 600°C durant 5 minutes.
- Agiter rapidement le creuset à l'entrée du four.
- Continuer la fusion pendant 5 minutes.
- Laisser refroidir le creuset à l'entrée du four.
- Calibrer le fluorimètre (Modèle JARRELL-ASH GM26) par un blanc et au moins trois standards et effectuer la mesure pour les échantillons après avoir attendu 30 minutes afin que la fluorescence soit bien développée.

Remarque :

Les creusets en or sont nettoyés et conservés dans  $HNO_3$  4N. Ils sont rincés et séchés avant utilisation.

**DISCUSSION****A) METHODE DIRECTE**

La principale limite de cette méthode est l'effet d'extinction ("quenching") dû à certains ions, principalement Fe et Mn, qui diminuent la fluorescence de la pastille.

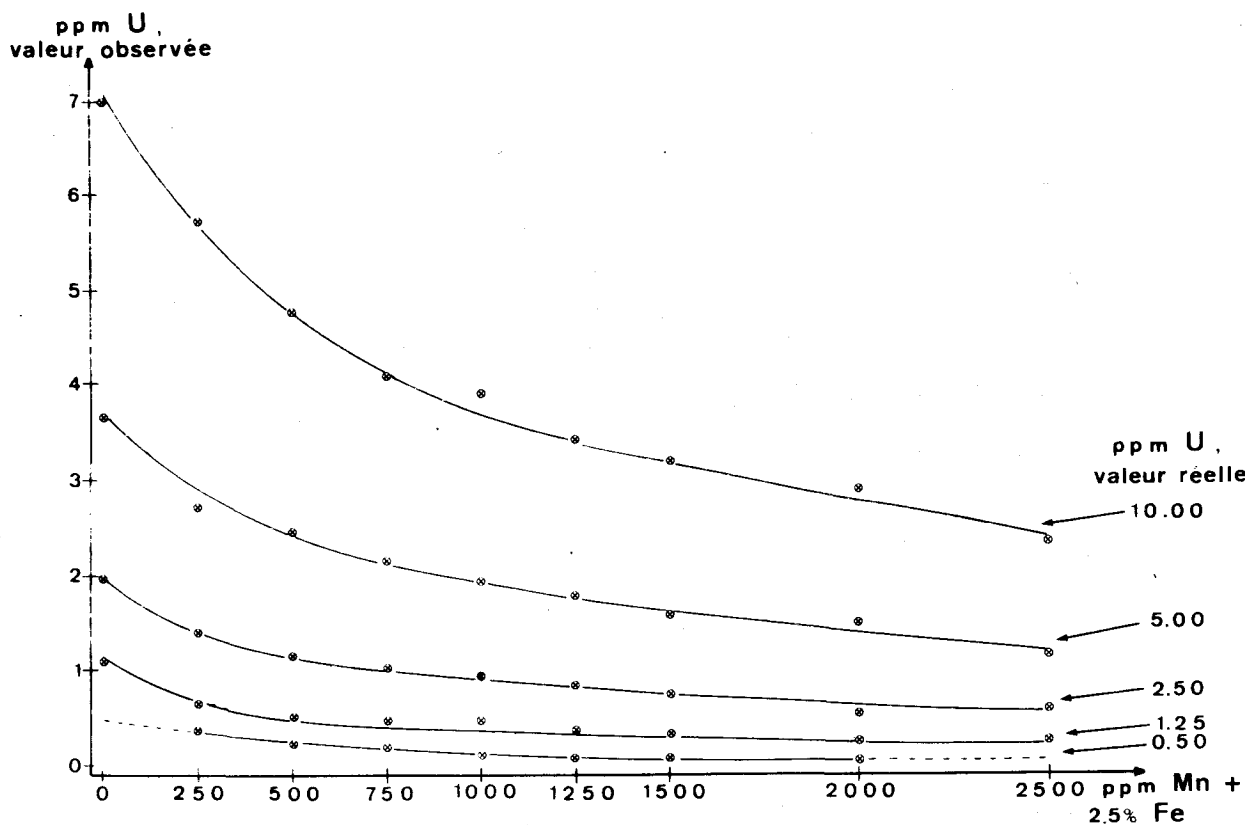


Figure 1.- Interférences du fer et du manganèse en fonction de la teneur en uranium.

L'interaction du Mn et du Fe a été étudiée en fonction des teneurs en U, Mn et Fe rencontrées dans les sols et les "stream sédiments" de Belgique. La figure 1 représente les teneurs observées pour des teneurs réelles de 0.5 à 10 ppm d'uranium en fonction d'une concentration constante en Fe (2.5 %) et croissante en Mn de 0 à 2500 ppm). Le tableau 1 donne le rapport en % des teneurs observées sur les teneurs réelles pour cette concentration en fer tandis que le tableau II donne ce rapport en présence de 1.5 % de fer.

Pour une concentration en fer de 1.5 %, on constate qu'en l'absence de Mn, le rapport U observé/U réel est de 94.8 %, 81.8 %, 80.7 % et 80.1 % pour des concentrations réelles de 1.25, 2.50, 5 et 10 ppm en uranium.

Pour des concentrations croissantes en Mn (de 250 à 1500 ppm) on observe que l'effet du manganèse est prépondérant sur celui du fer et on retrouve des rapports proches de ceux du tableau 1.

Il ressort de cette étude que pour des teneurs de 500 ppm de Mn et 2.5 % de Fe (teneurs moyennes d'un échantillon de sol ou de "stream sediment" de

Belgique), on ne retrouve plus qu'environ 50 % de l'uranium existant dans l'échantillon. De plus cette diminution de fluorescence paraît indépendante de la teneur en uranium de l'échantillon. Signalons que Garret & Lynch (1976) présentent des résultats où l'effet du fer est quasi inexistant et celui du manganèse faible pour des concentrations ne dépassant pas 5000 ppm pour une concentration de 30 ppm d'uranium.

Veselsky & Ratsimandresy (1979) trouvent une dépendance semi-logarithmique de la diminution de la fluorescence de l'uranium dans un flux au fluorure par rapport aux concentrations en Fe(III), Cr(III) et Mn(II). Cette loi semi-logarithmique se retrouve dans nos résultats (fig. 1).

Une méthode rapide pour doser l'uranium consiste à utiliser la figure 1 comme abaque. Connaissant les teneurs en Mn, Fe et U "observé", il est possible d'estimer une teneur en uranium proche de la teneur réelle.

**B) METHODE PAR EXTRACTION**

La séparation de l'uranium par la méthylisobu-

Tableau 1

Rapport en  $\%$  des teneurs observées sur les teneurs réelles en uranium en fonction d'une concentration croissante en Mn et constante en Fe (2.5  $\%$ ).

ppm U	ppm Mn + 2.5 $\%$ Fe								
	0	250	500	750	1000	1250	1500	2000	2500
0.50	ND	75.0	49.1	39.7	27.9	16.1	16.1	4.3	ND
1.25	87.5	51.7	42.8	37.0	39.3	29.3	25.5	20.1	20.8
2.50	78.7	56.3	47.5	40.8	37.9	33.5	29.3	21.9	23.3
5.00	78.7	54.7	49.8	42.9	39.2	36.2	31.8	29.8	23.2
10.00	69.8	57.0	47.7	43.1	39.3	34.2	32.2	29.1	23.5

ND = valeur non déterminée.

Tableau 2

Rapport en  $\%$  des teneurs observées sur les teneurs réelles en uranium en fonction d'une concentration croissante en Mn et constante en Fe (1.5  $\%$ ).

ppm U	ppm Mn + 1.5 $\%$ Fe						
	0	250	500	750	1000	1250	1500
1.25	94.8	65.8	48.6	36.5	36.2	25.4	34.7
2.50	81.8	60.1	50.0	38.4	34.5	29.1	32.3
5.00	80.7	61.5	49.1	44.1	40.3	31.2	32.3
10.00	80.1	57.8	54.2	34.7	41.3	40.5	32.0

tylcétone en présence de TPAN évite les effets du "quenching". Maeck *et al.* (1958) ont déterminé que plus de 99.8  $\%$  de l'uranium (VI) est extrait de la solution, la méthylisobutylicétone possédant un rendement supérieur à l'acétate d'éthyle employé le plus généralement comme extractant spécifique de l'uranium. Ces auteurs ont étudié l'extraction par MIBK de 49 cations à différentes concentrations en présence de quantités variables d'uranium ainsi que l'effet de 30 anions sur l'extraction de l'uranium.

Cette méthode a été utilisée pour l'analyse de plus de 10.000 échantillons de "stream sediment".

Sa limite de détection a été déterminée sur une pastille contenant 0.00625  $\mu\text{g}$  d'uranium. Elle vaut 0.00075  $\mu\text{g}$ /pastille, ce qui correspond à 37.5 ppb dans l'échantillon.

La reproductibilité des résultats a été estimée par l'analyse systématique d'un échantillon "test" inclus dans chaque série de mise en solution. Les coefficients de variation sont donnés au tableau 3.

L'exactitude de la méthode a été contrôlée de 2 manières : en analysant 4 standards internationaux de roches et par la méthode des ajouts dosés appliquée à

Tableau 3.- *Reproductibilité des analyses d'uranium par extraction*

N <sup>o</sup> échantillon	Nombre d'analyses	Moyenne arithmétique $\bar{x}$ (en ppm)	Déviat ion standard $s$ (en ppm)	Coefficient de variation $c = \frac{s \times 100}{\bar{x}}$ %
A 41104	92	0.72	0.11	15.3
A 53015	53	0.82	0.10	12.7
A 56177	40	1.22	0.14	11.6
A 63106	78	1.53	0.18	11.8
A 53019	34	1.54	0.13	8.4
A 50076	30	2.73	0.20	7.3
A 55425	38	3.45	0.19	5.5
A 53211	44	8.74	0.77	8.8

Tableau 4

Analyse de l'uranium sur 4 standards internationaux

Roche standard	Uranium en ppm	
	Valeur publiée	Valeur trouvée
G2 (granite)	2.0(1)	1.74
W1 (diabase)	0.58(2)	0.47
GA (granite)	4.7(3)	3.86
GH (granite)	18.7(3)	17.30

- (1) Flanagan (1976) : recommended value.  
 (2) Flanagan (1976) : average value.  
 (3) Abbey (1980)

4 échantillons utilisés pour les tests de reproductibilité. Les résultats sont présentés respectivement aux tableaux 4 et 5.

### CONCLUSION

La figure 2 montre la comparaison des valeurs obtenues sur 19 échantillons de "stream sediment":

1. par méthode directe sans correction de la valeur observée,
2. avec correction de cette valeur, en fonction du contenu en Fe et Mn,

Tableau 5.- *Test d'exactitude*

	ppm U	
	$\bar{x}$	$x_e$
A 41104	0.72	0.77
A 56177	1.22	1.16
A 63106	1.53	1.91
A 50076	2.73	2.59

$\bar{x}$  : valeur d'après les mesures de reproductibilité. (tableau 3).

$x_e$  : valeur suivant la méthode des ajouts dosés.

3. suivant la méthode par extraction,
4. au Laboratoire de Géochimie de la COGEMA (France), qui utilise également la fluorométrie sur solide mais après séparation chromatographique.

On remarquera que si une anomalie peut être mise en évidence par chacune de ces méthodes, l'attaque triacide suivie d'une extraction en phase organique permet d'obtenir le meilleur contraste entre les valeurs anormales et les teneurs de fond. Cette méthode semble donc bien adaptée à la prospection de l'uranium par géochimie de surface.

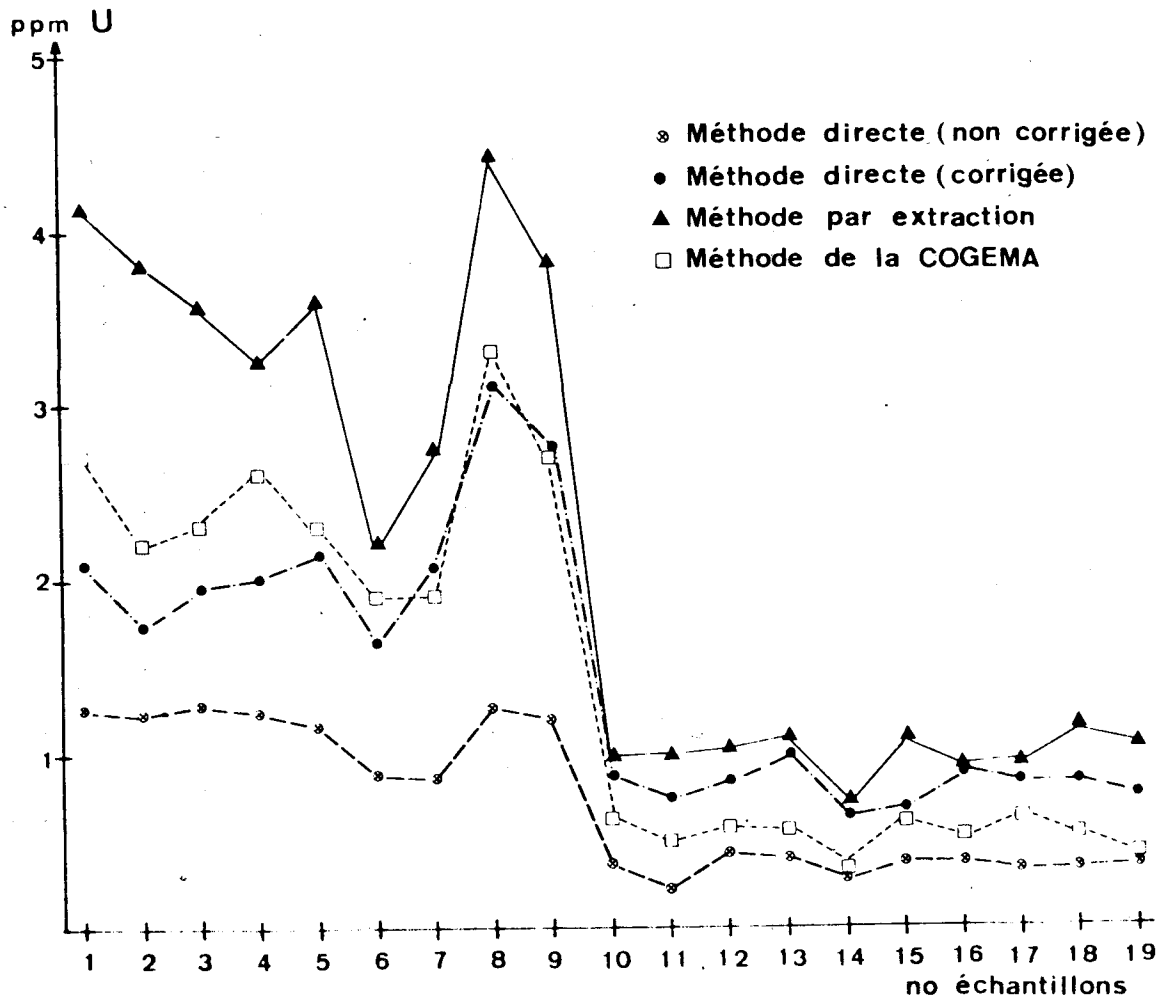


Figure 2.- Comparaison des teneurs en uranium obtenues par les différentes méthodes d'analyses.

### REMERCIEMENTS

Cette étude a pu être réalisée grâce à l'appui de la Commission des Communautés Européennes et du Service Géologique de Belgique que nous tenons à remercier ici.

### BIBLIOGRAPHIE

1981 Annual Book of ASTM Standards. Part 31.

ABBEY, S., 1980. Studies on "Standard samples" for use on the general analysis of silicate rocks and minerals. Part 6 : 1979 edition of "usable" values. Geol. Surv. Can., Paper 80-14, 30 pp.

FLANAGAN, F.J., 1976. 1972 compilation of data on USGS standards. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 840 : 131-183.

GARRET, L.G. & LYNCH, J.J., 1976. A comparison of neutron versus fluorometric analysis in large scale geochemical exploration for Uranium. Proc. Symp. IAEA, Vienna, 29 March - 2 April : 321-334.

MAECK, W.J., BOOMAN, G.L., ELLIOTT, M.C. & REIN, J.E., 1958. Separation of uranium from diverse ions. Anal. Chem., 30 (12) : 1902-1907.

SAMSONI, Z., 1967. Investigation of factors affecting the accuracy and sensitivity of fluorometric determination of uranium. Mikrochim. Acta., 88 : 88-97.

VESELSKY, J.C. & RATSIMANDRESY, Y., 1979. An investigation of quenching effects in the direct fluorometric determination of uranium in minerals. Anal. Chim. Acta., 104 : 345-353.

WARD, F.N. & BONDAR, W.F., 1979. Analytical methodology on the search for metallic ores. In MOOD, P.J., (Editor) Geophysics and Geochemistry in the Search for Metallic Ores. Geol. Surv. Can., Econ. Geol. Rep., 31 : 365-383.