

8 juin 2015

Ecole Thématique du CNRS-INSU  
"Ressources Minérales : Du Terrain à l'Expérimentation"

# Hydrogène, redox et processus métallogéniques

**Elena F. Bazarkina**

GeoRessources, Nancy  
IGEM RAS, Moscou



# Rôle des processus Redox sur la mobilité des métaux dans la lithosphère

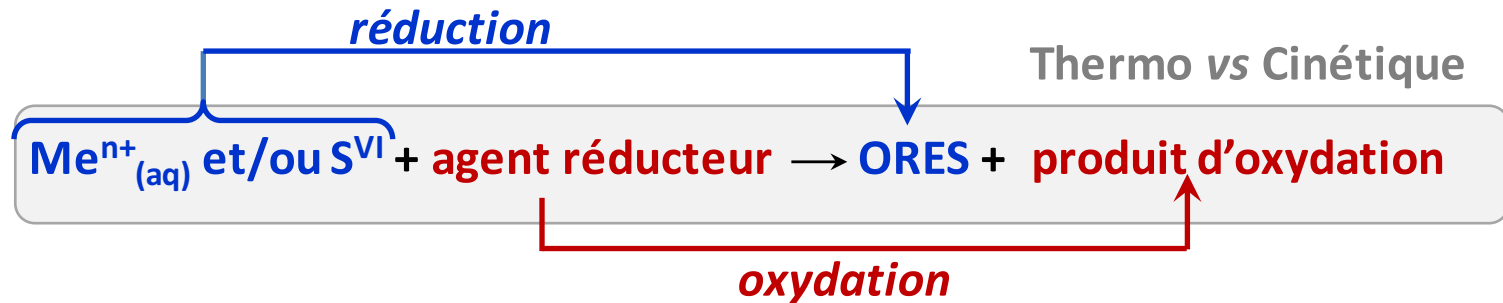
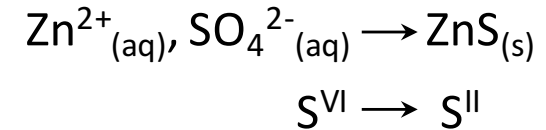
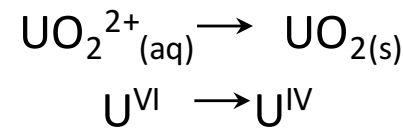
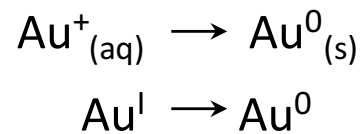
Métaux précieux



Uranium



Sulfures des métaux de base



Réduction = mécanisme majeur de précipitation des métaux (= formation des gisements)

Pour quantifier le transport et la précipitation des métaux dans la croûte terrestre il nous faut connaître **l'état redox des fluides et les agents réducteurs**

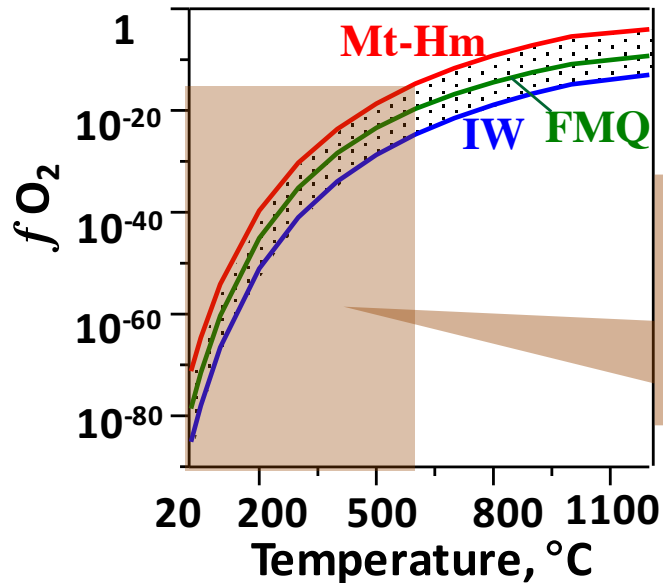
# Redox tamponné par les roches: $fO_2$ ou $fH_2$ ?

fugacité

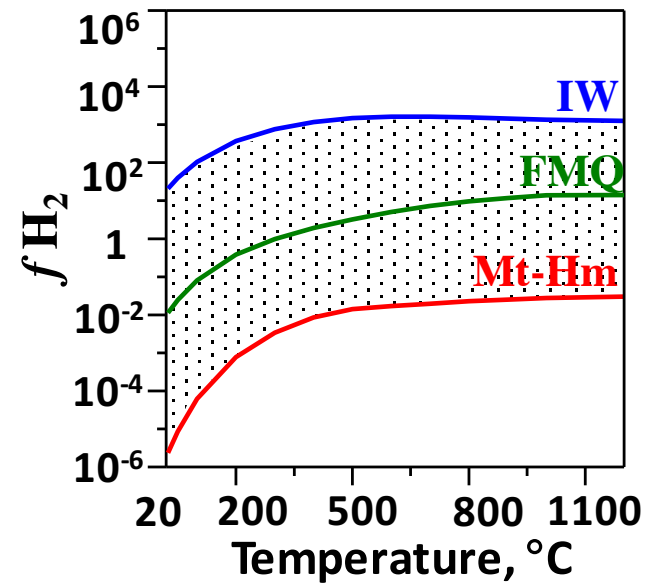
$$fO_2 (\text{gas}) = PO_2 (\text{gas}) \times \phi (\text{gas})$$

pression

coefficient de fugacité  
(1 = comportement idéal)



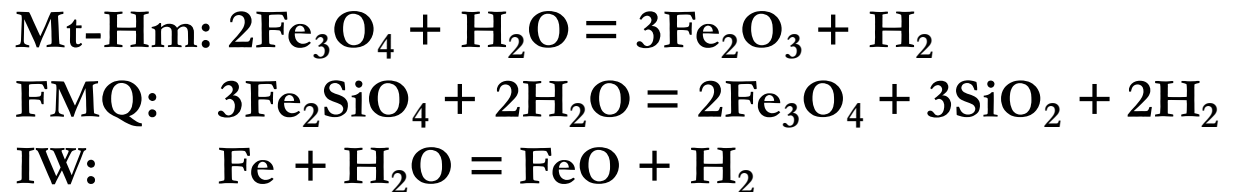
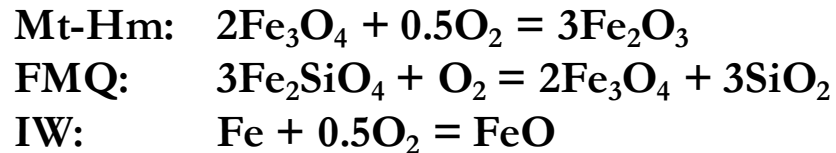
ne peut pas être mesuré!  
 $fO_2$  = paramètre hypothétique



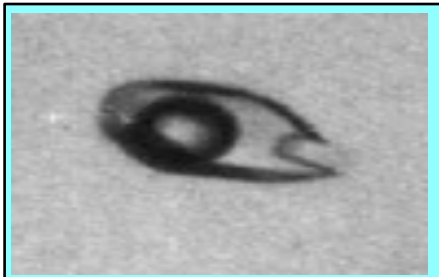
$fH_2$   
= paramètre réel

les fluides =  $H_2O$

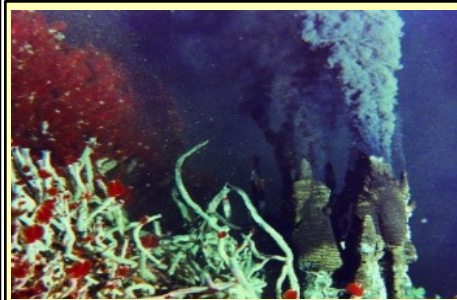
tampons redox:



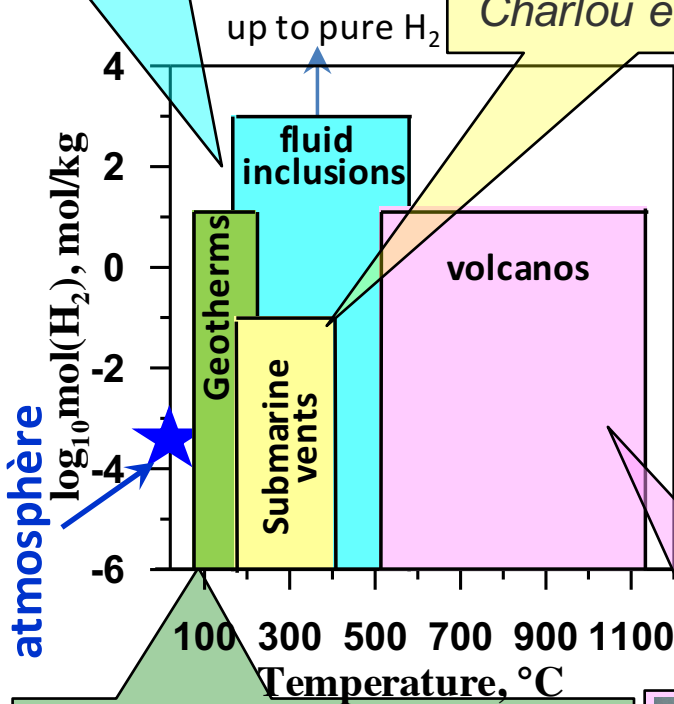
# Hydrogène dans les fluides naturels



Dubessy et al., 1988



Charlou et al., 2002

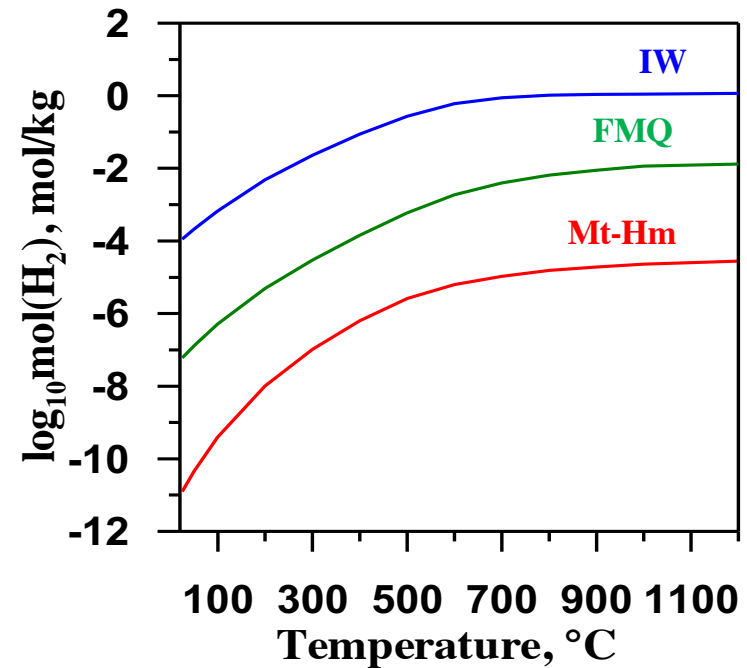
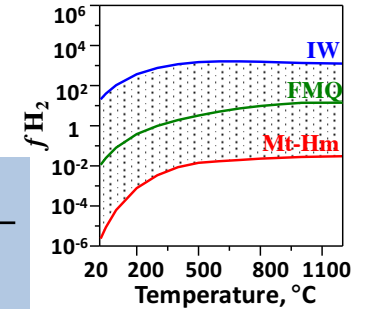


Stefansson & Arnorsson, 2002



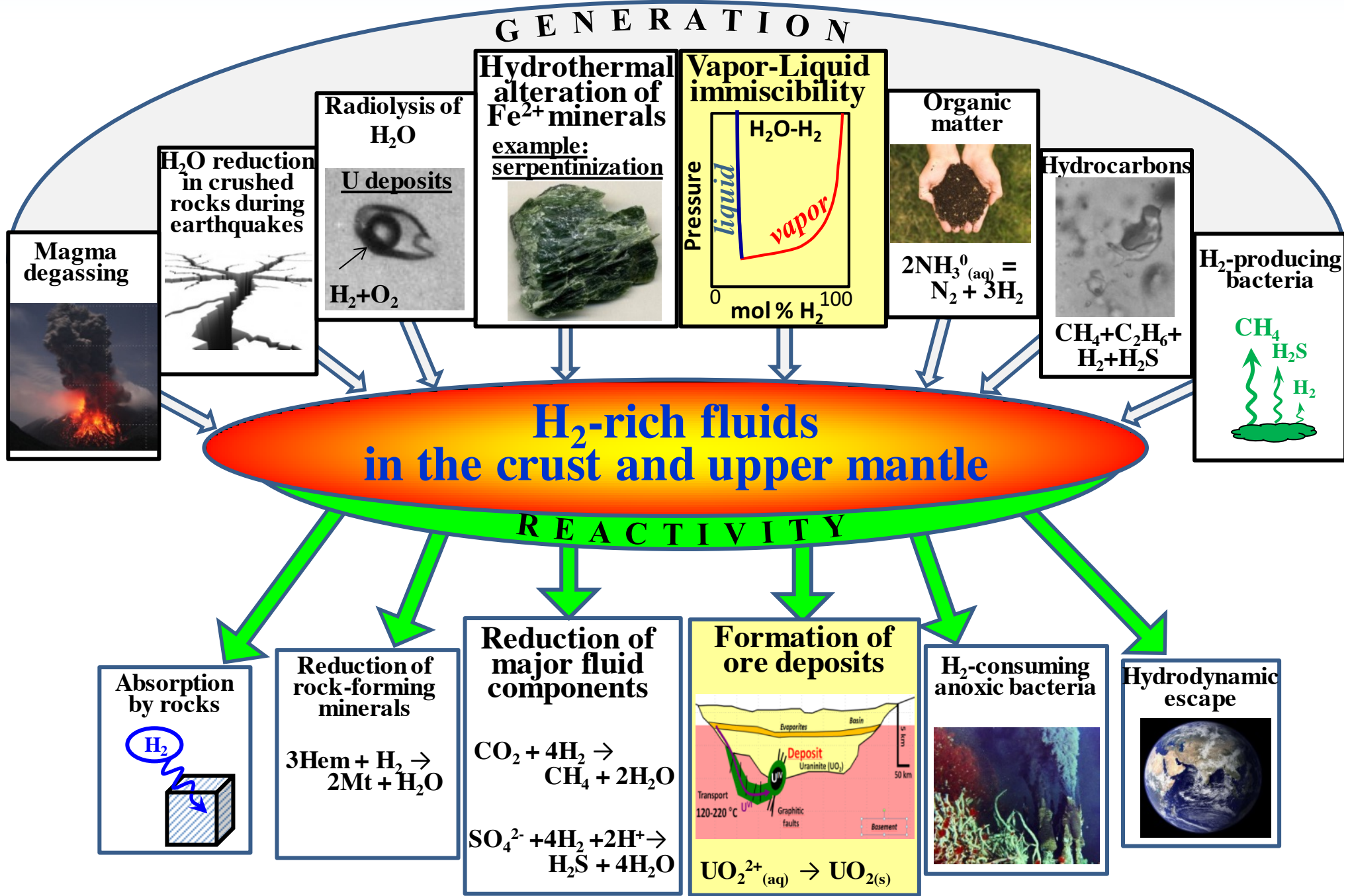
Taran et al., 1995

Loi de Henry:  $\ln K_H(T,P) = \frac{f_{\text{H}_2}}{m_{\text{H}_2}}$   
 (Fernandez-Prini et al., 2003)

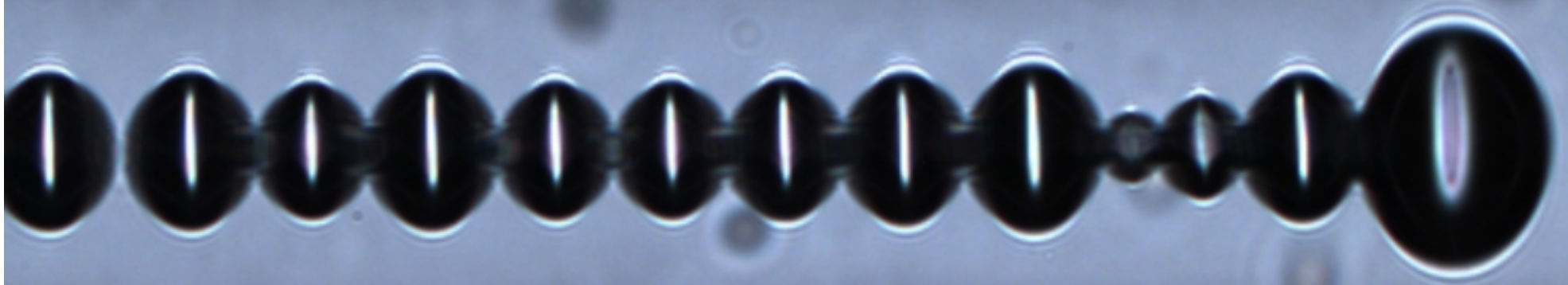


H<sub>2</sub> peut être un agent réducteur important dans la croûte terrestre (?!)

# H<sub>2</sub> : génération versus réactivité



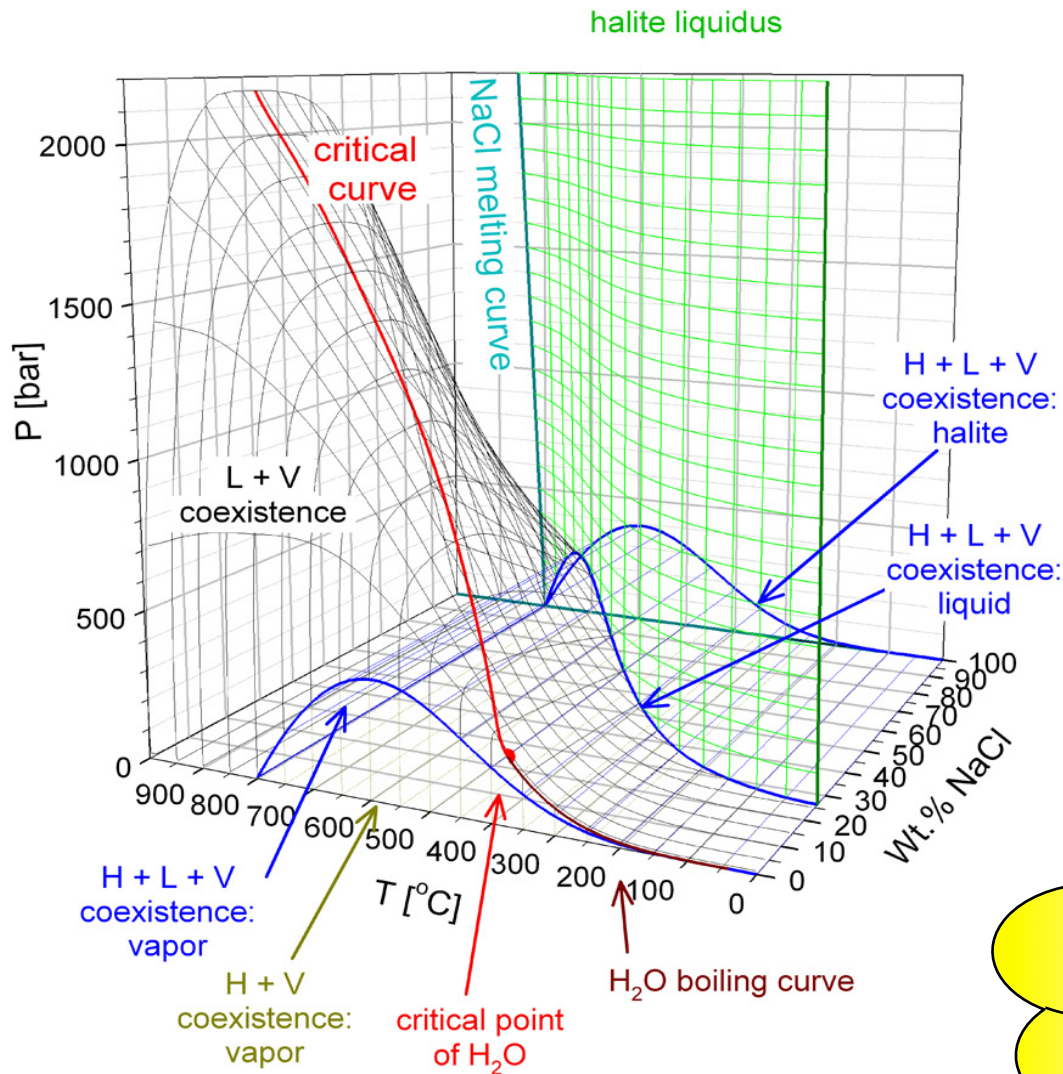
# Hydrogène $H_2$ à l'équilibre liquide-vapeur en conditions hydrothermales



Bazarkina E.F., Dubessy J., Robert P.

# Immiscibilité: phénomène fréquent

phase diagram H<sub>2</sub>O-NaCl



(Driesner & Heinrich, 2005. GCA 71, 4880)

Vapeur

Liquide

Densité

<<

**Volatiles**  
(e.g., H<sub>2</sub>)

>>>

**Mobilité**

>>>>

Piégeage dans  
les inclusions  
fluides

<(?)

Gisements

???

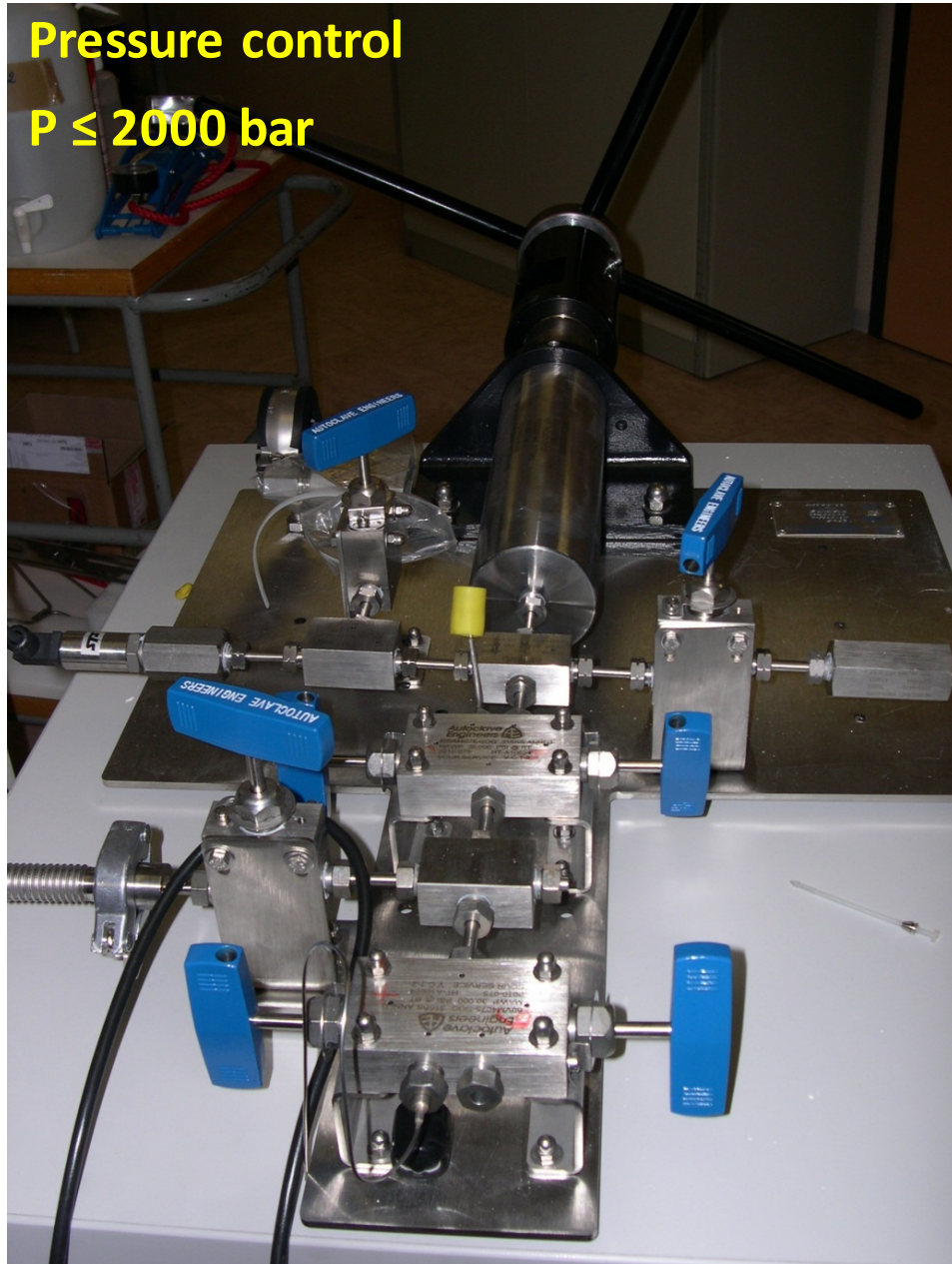
Les phases vapeurs peuvent transporter les agents réducteurs.  
Combien de H<sub>2</sub> contient ces vapeurs???

# L'équilibre liquide-vapeur dans la système H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

## Approche expérimentale

Pressure control

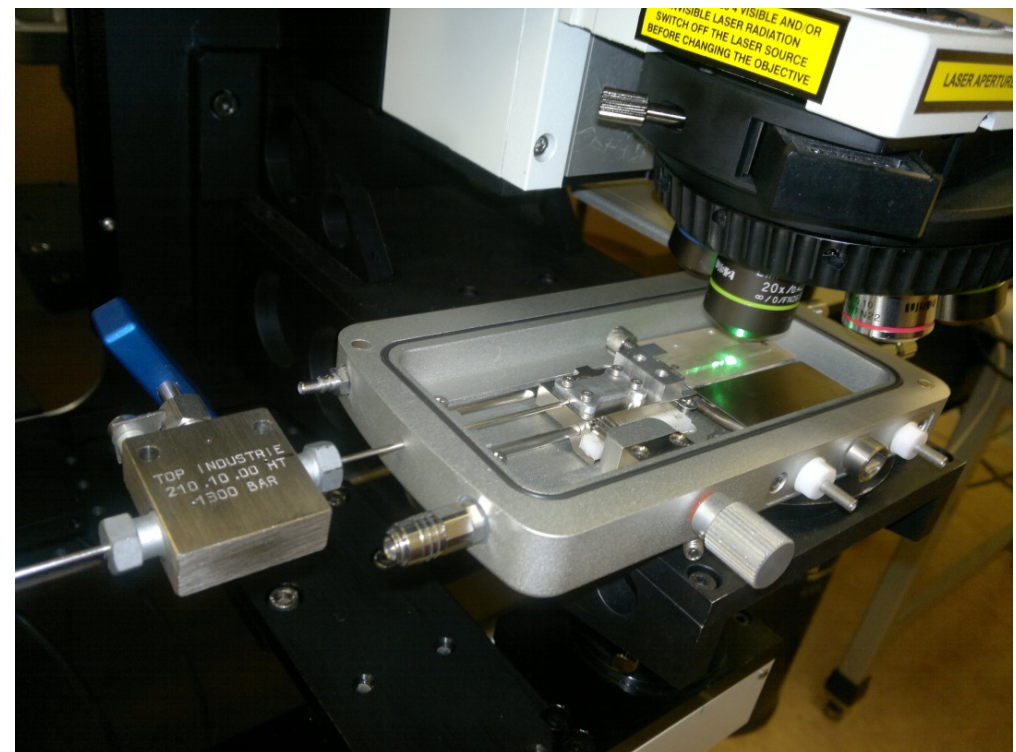
$P \leq 2000$  bar



Heating stage for capillary

$T \leq 500$  °C

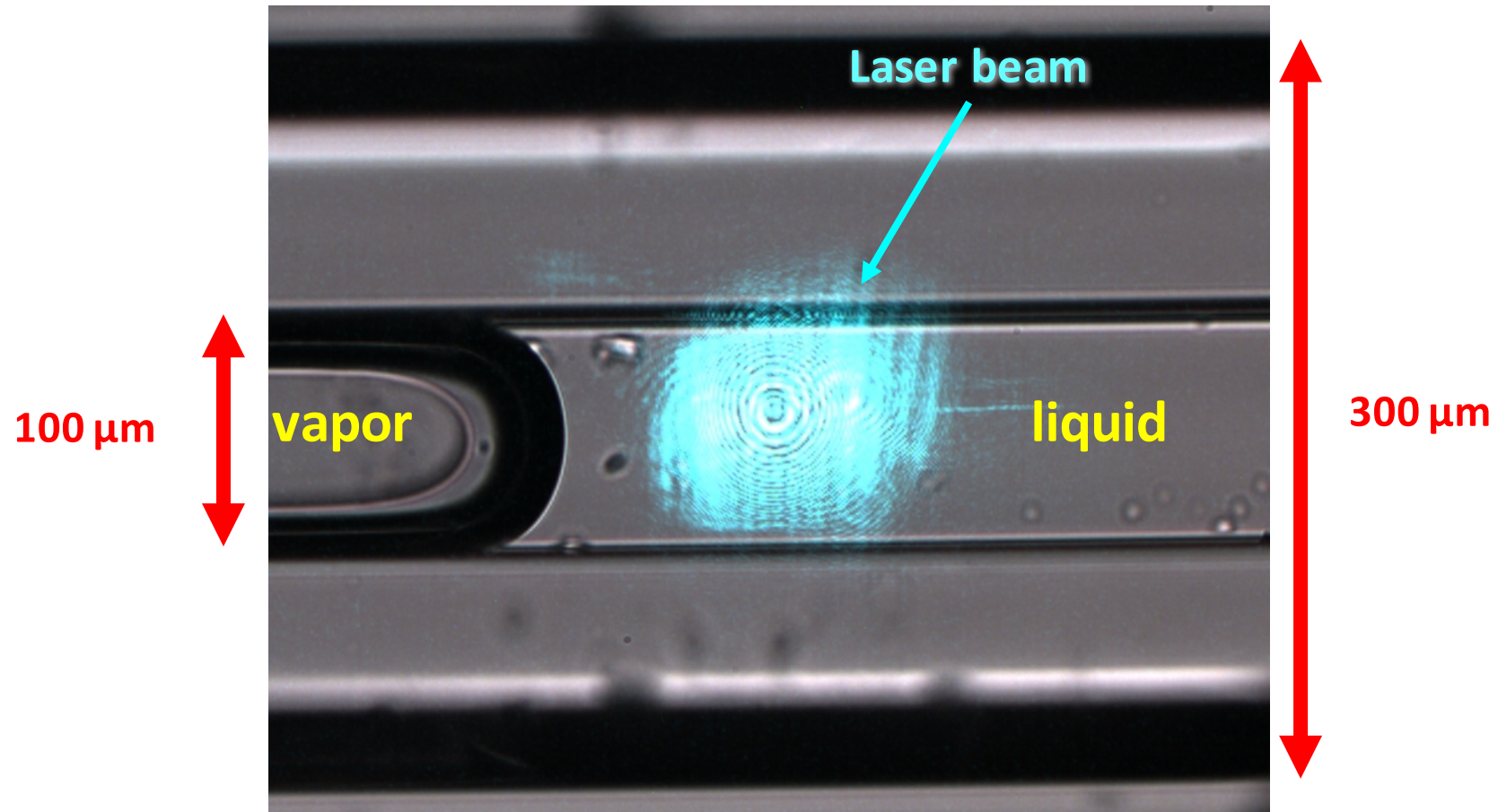
Developed in collaboration with Linkam





Capillaire de silice (® Polymico-Technologies)

Cellule hydrothermale optique

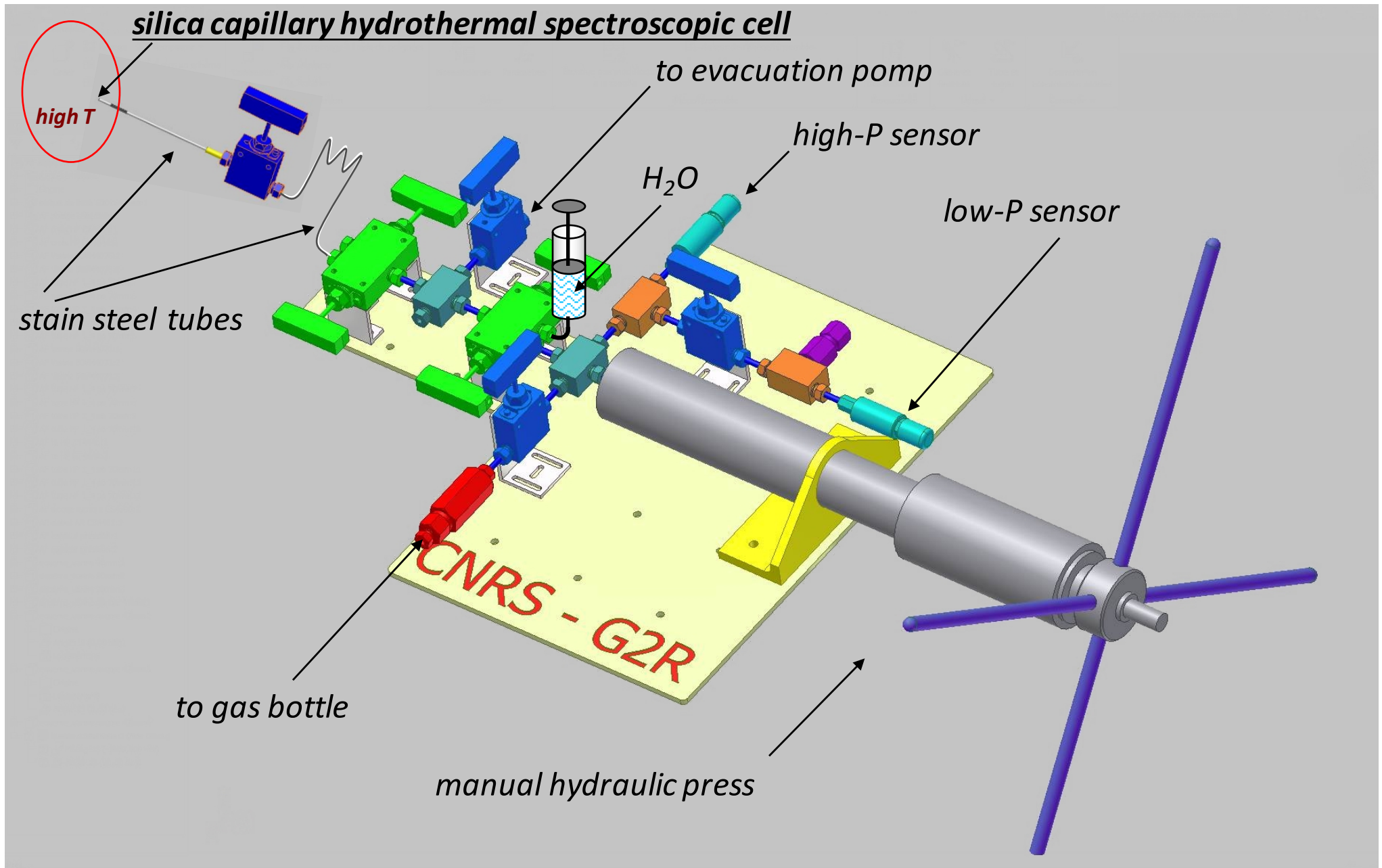


*Pour comparaison le diamètre d'un cheveu est d'~ 80 μm*

***Equilibre des phases en conditions T-P contrôlées***

# Approche expérimentale

## Systeme de pressurisation d' $H_2$ dans le capillaire



# Spectroscopie Raman

nombre quantique rotationnel  
 constant de rotation

constant de Planck  
 moment d'inertie

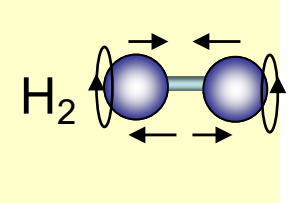
$$E_{\text{rotation}}(J) = B \cdot J \cdot (J + 1); J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad B = \frac{h^2}{8 I^2}$$

$$E_{\text{vibration}}(\nu) = h \cdot \nu_0 \cdot \left( \nu + \frac{1}{2} \right); \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

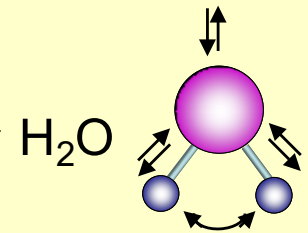
nombre quantique vibrationnel  
 fréquence classique  $f(k, m)$

Vibrations:

\*Rotation  
\*Rovibration



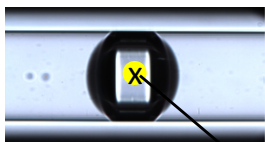
\*Elongation  
\*Déformation



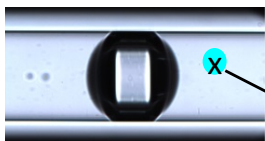
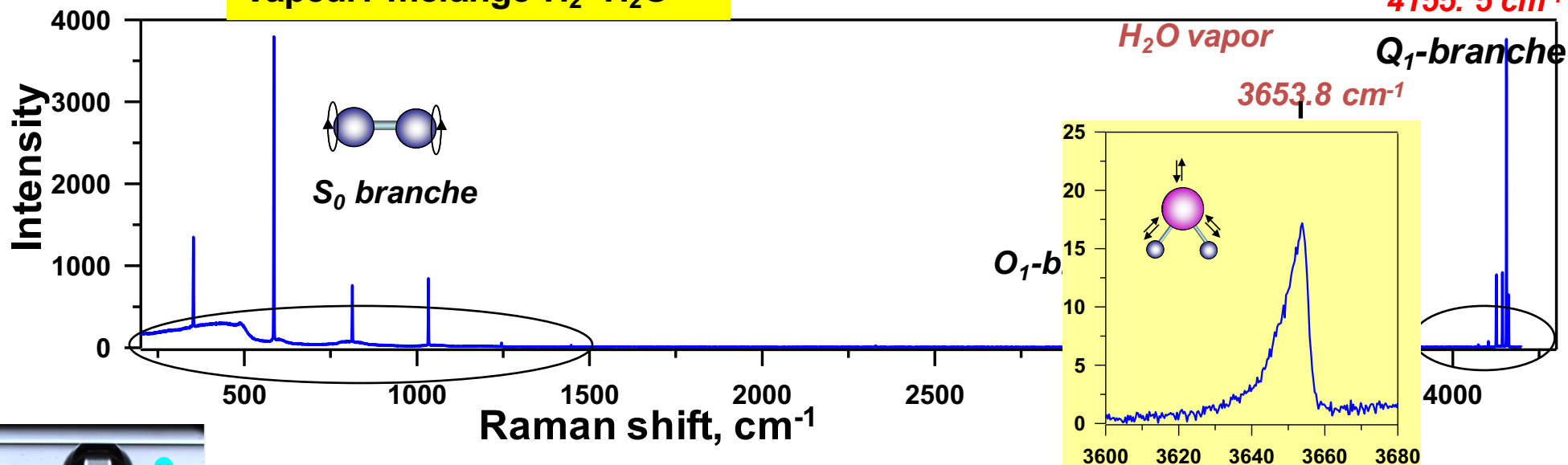
La spectroscopie Raman permet d'étudier *les interactions atomiques (dans les molécules pluri-atomiques, e.g. H<sub>2</sub>)*

# Systeme H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

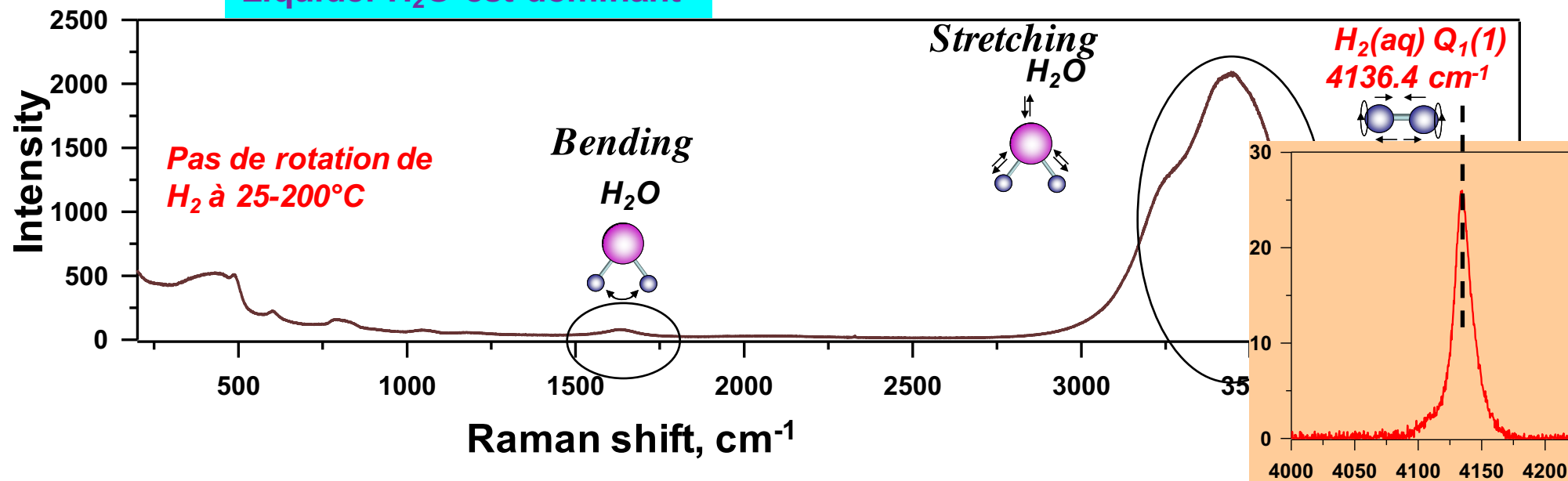
100°C / 50 bar



Vapeur: mélange H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O



Liquide: H<sub>2</sub>O est dominant



# Quantification par spectroscopie RAMAN

application: inclusions fluides

Intensité ~ Concentration\*  
\*section efficace

## Section efficace de diffusion Raman: calcul de composition de gaz

$$Z^{*j,N_2} = Z^{j,N_2} / \left\{ \frac{(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_j)}{(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_{N_2})} \right\}$$

| NuL   | NuN2 | NuL-NuN2 | GAZ | Nuj  | Zj/N2 | NuL-Nuk | correction | Z*j/N2 |
|-------|------|----------|-----|------|-------|---------|------------|--------|
| 19435 | 2331 | 17104    | SO2 | 1150 | 5,51  | 18285   | 1,069      | 5,15   |
| 19435 | 2331 | 17104    | CO2 | 1285 | 0,99  | 18150   | 1,061      | 0,93   |
| 19435 | 2331 | 17104    | CO2 | 1288 | 1,5   | 18147   | 1,061      | 1,41   |
| 19435 | 2331 | 17104    | CO2 | 2143 | 0,99  | 17292   | 1,011      | 0,98   |
| 19435 | 2331 | 17104    | H2S | 2610 | 6,81  | 16825   | 0,984      | 6,92   |
| 19435 | 2331 | 17104    | CH4 | 2917 | 8,7   | 16518   | 0,966      | 9,01   |
| 19435 | 2331 | 17104    | H2O | 3657 | 2,51  | 15778   | 0,922      | 2,72   |
| 19435 | 2331 | 17104    | H2  | 4155 | 2,2   | 15280   | 0,893      | 2,46   |

$\nu_{\text{stretching}}$

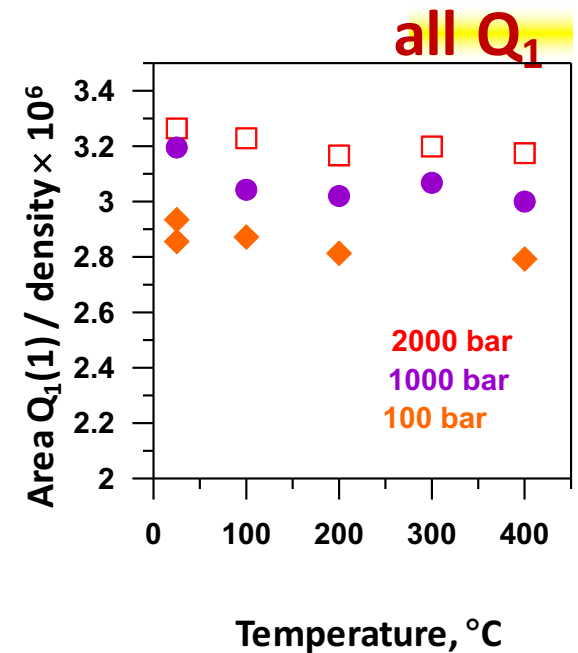
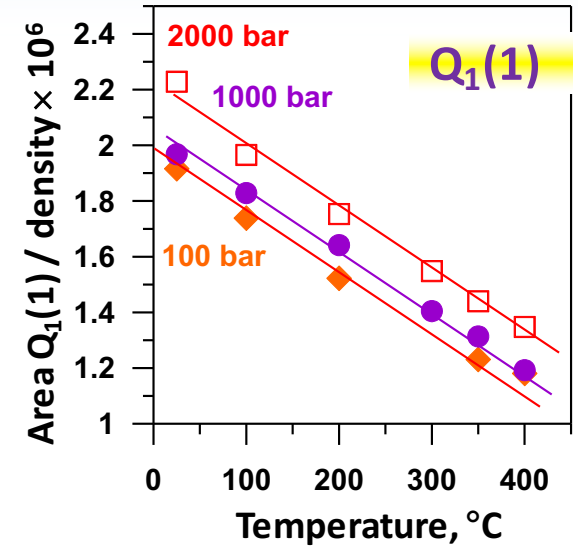
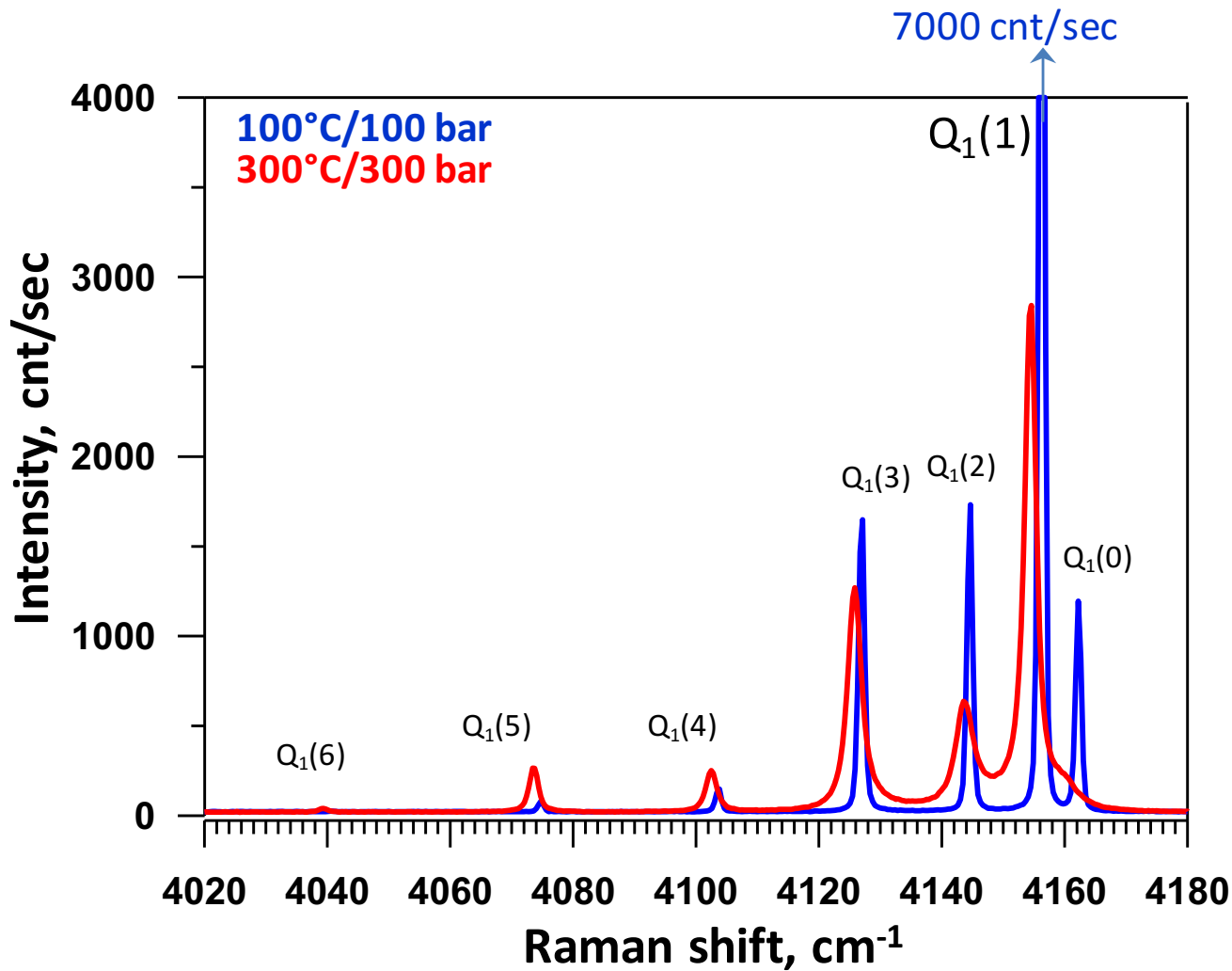
$Q_1(1)$

Contant à  
25-1000°C

H.W. Schrötter, & H.W. Klöckner (1979): Raman scattering cross sections in gases and liquids. Pp 123-166 in: *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids* (A. Weber editor). Topics in Current Physics. Springer-Verlag.

✓ J. Dubessy, M.-C. Caumon, F. Rull (2012). Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and cultural Heritage. European Mineralogical Union, EMU Notes 12.

# Composition de la vapeur: quantification de H<sub>2</sub>



Quantification:

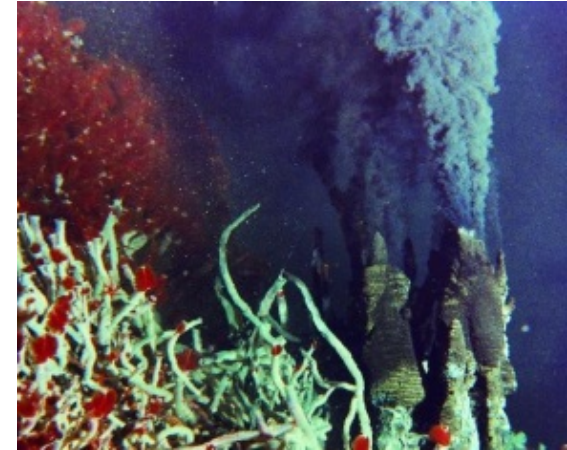
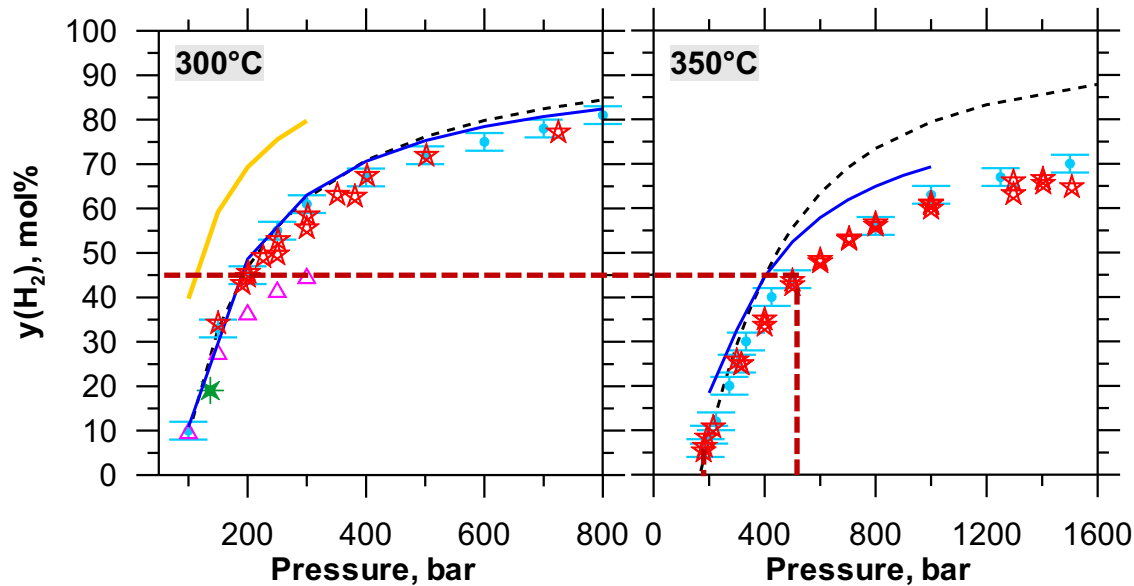
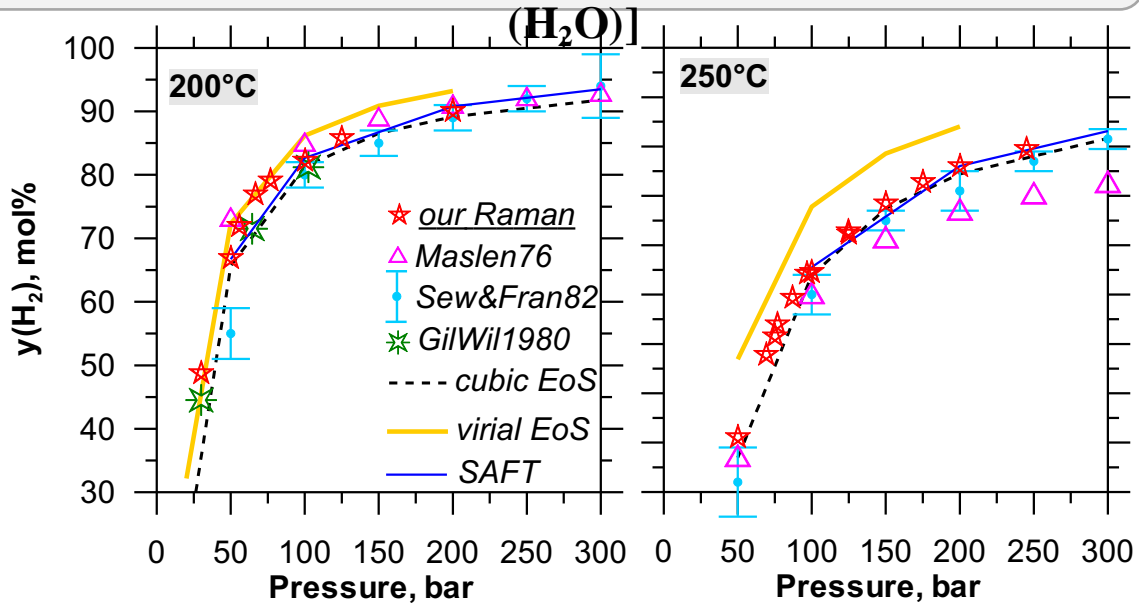
$\Sigma Q_1$

~~Q<sub>1</sub>(1)~~

Quantification de H<sub>2</sub> dans les inclusions fluides: à réviser!

# Vapeurs riches en H<sub>2</sub>

$$y(\text{H}_2) = \frac{\text{Area of all } Q_1(\text{H}_2)}{\text{Area of all } Q_1(\text{H}_2) + \text{Area of } \nu_{\text{stretching}}(\text{H}_2\text{O})} \times 100$$



## Fumeur noir de Rainbow :

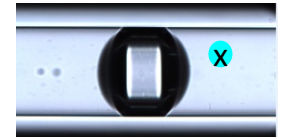
(Charlou et al., 2002, Chem. Geol. 191, 345)

H<sub>2</sub> jusqu'à 16 mmol/kg  
~45% d'H<sub>2</sub> dans en phase gaz

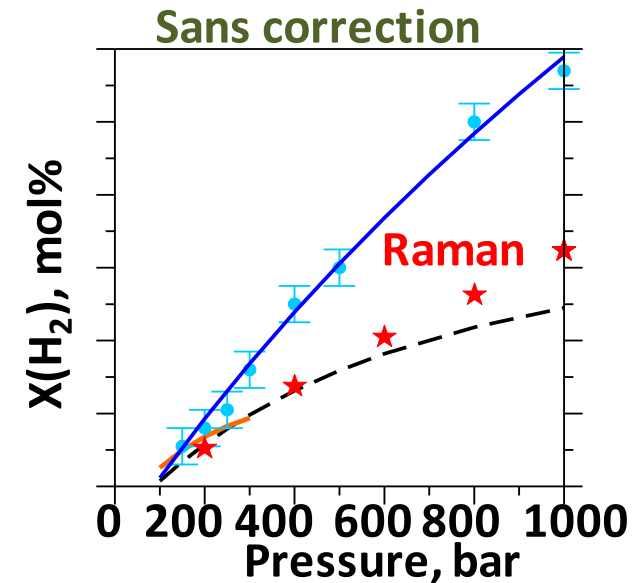
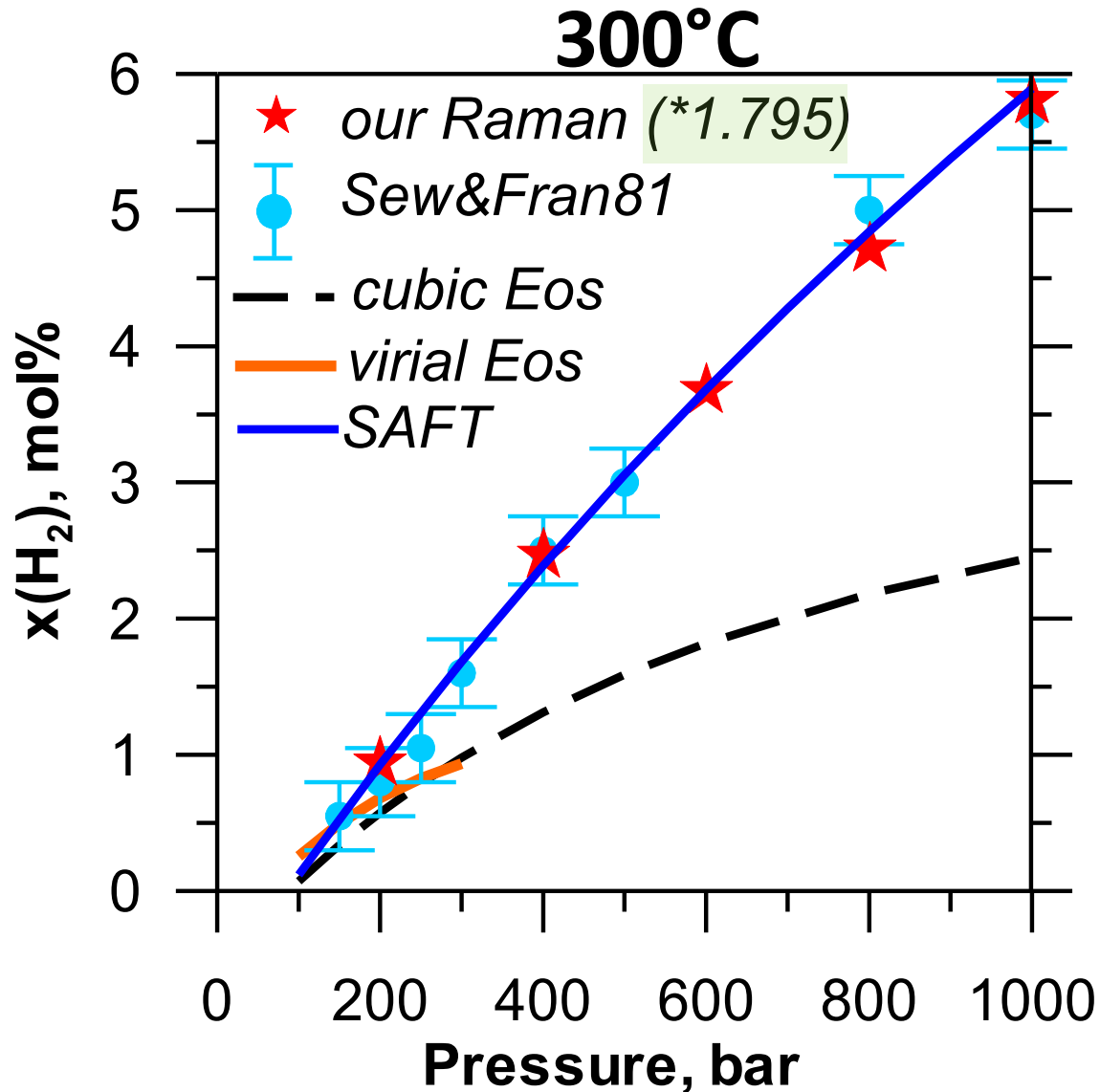
T = 365°C  
Profondeur = 2300m (~230 bar)  
Immiscibilité

L'immiscibilité à grande  
profondeur peut générer des  
vapeurs à plus de 10 mol% d'H<sub>2</sub>!

# Solubilité de H<sub>2</sub> dans l'eau pure



$$y(\text{H}_2) = \frac{\text{Area of } Q_1(\text{H}_2)}{\text{Area of } Q_1(\text{H}_2) + \text{Area of } \nu_{\text{stretching}}(\text{H}_2\text{O})} \times \text{Corr.Coeff} \times 100$$

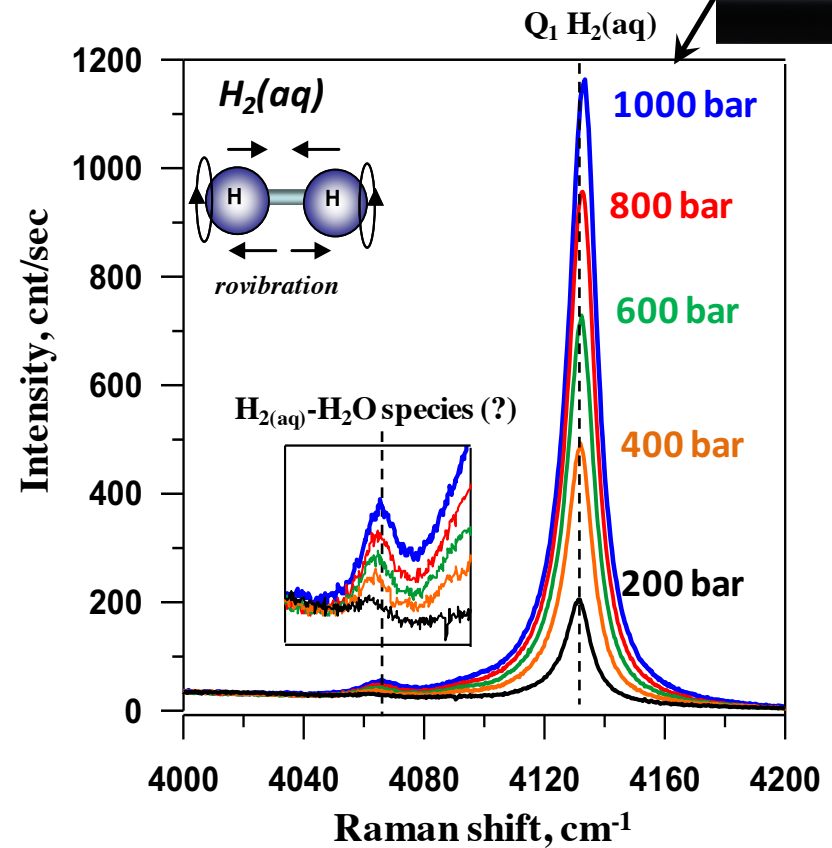
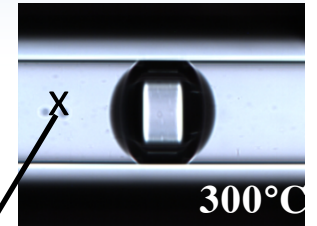
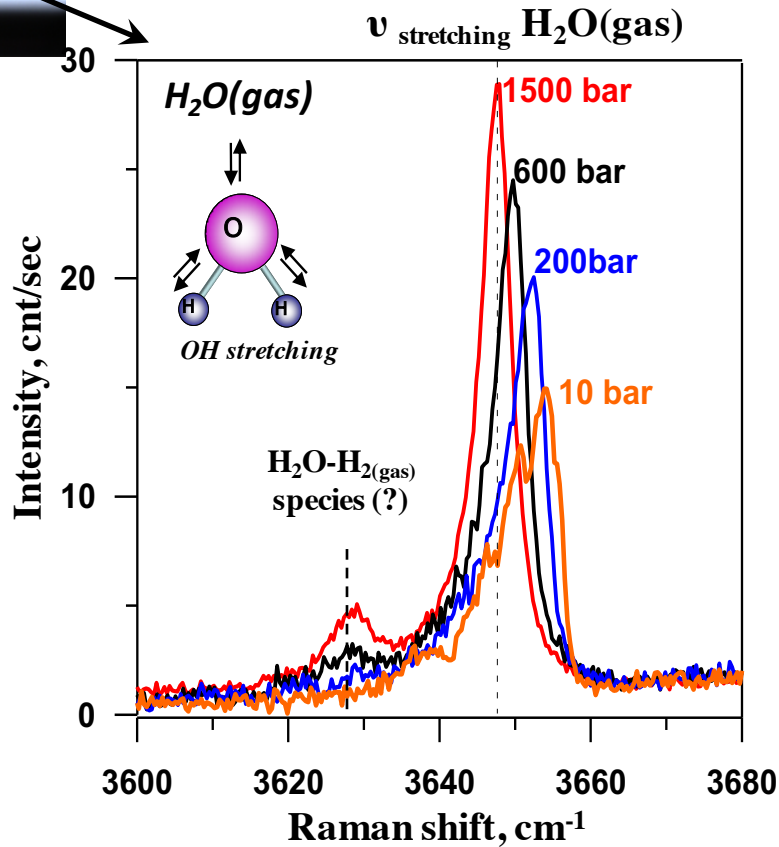
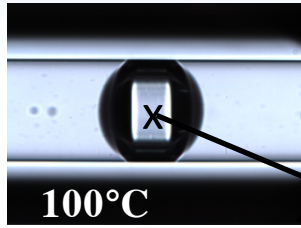


Quantification de la solubilité de H<sub>2</sub> par calibration empirique

Nos données sont en très bon accord avec Seward and Franck (1981)



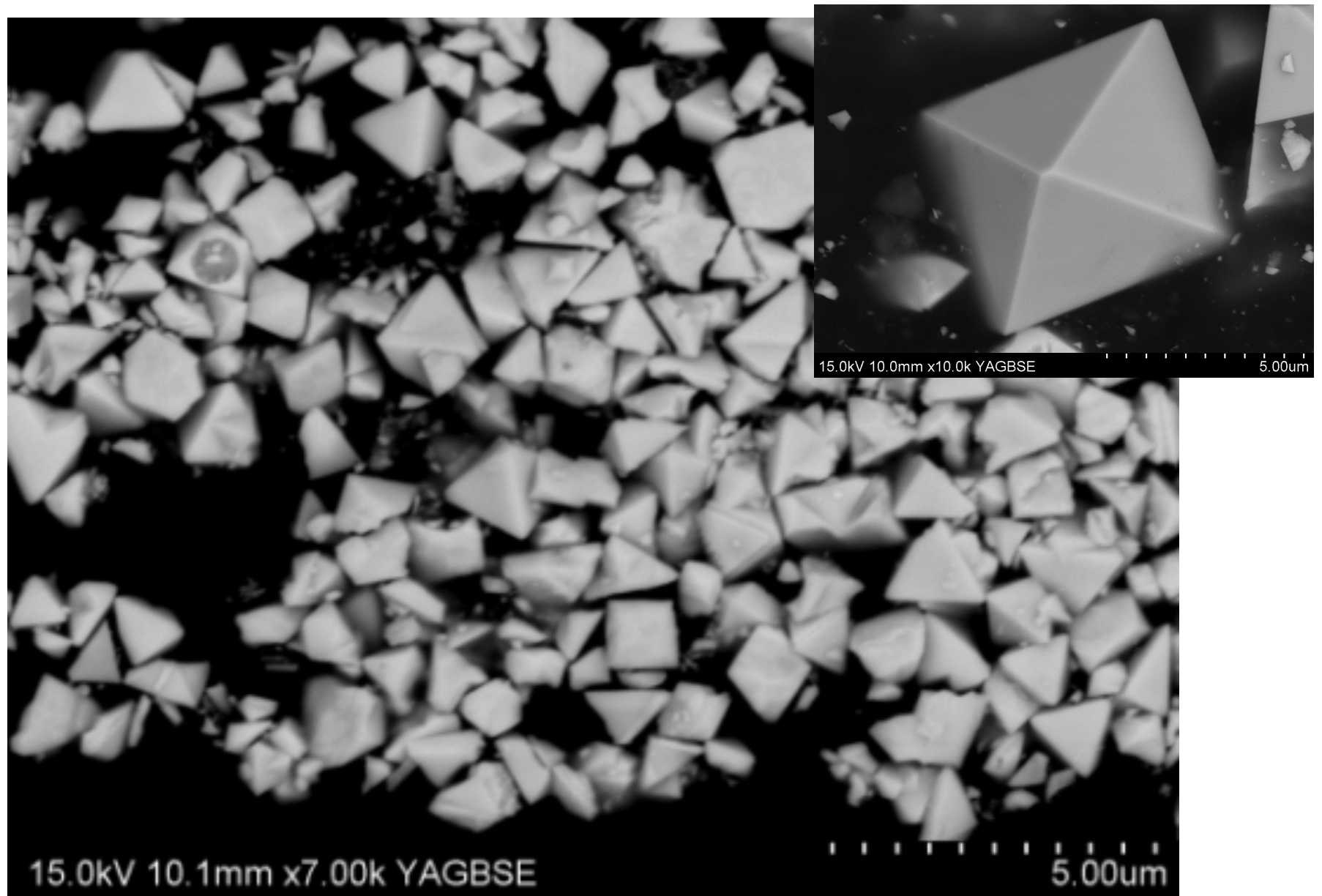
# Les découvertes dans la système $H_2$ - $H_2O$



Quelles sont les propriétés de ces molécules?

Quel est le rôle de ces molécules dans les processus redox dans la croûte terrestre?

**Formation des gisements d'U sous discordance:  
Réduction de l'uranyl ( $U^{6+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ) en uraninite ( $U^{4+}$ ,  $UO_2$ )**

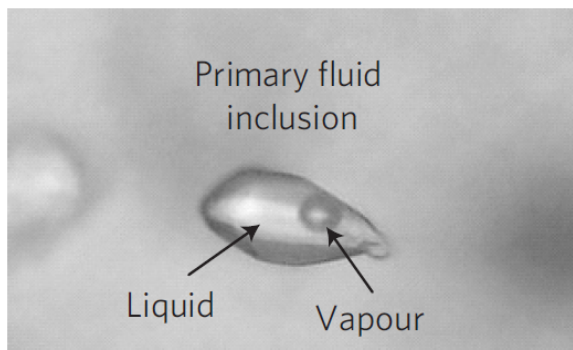
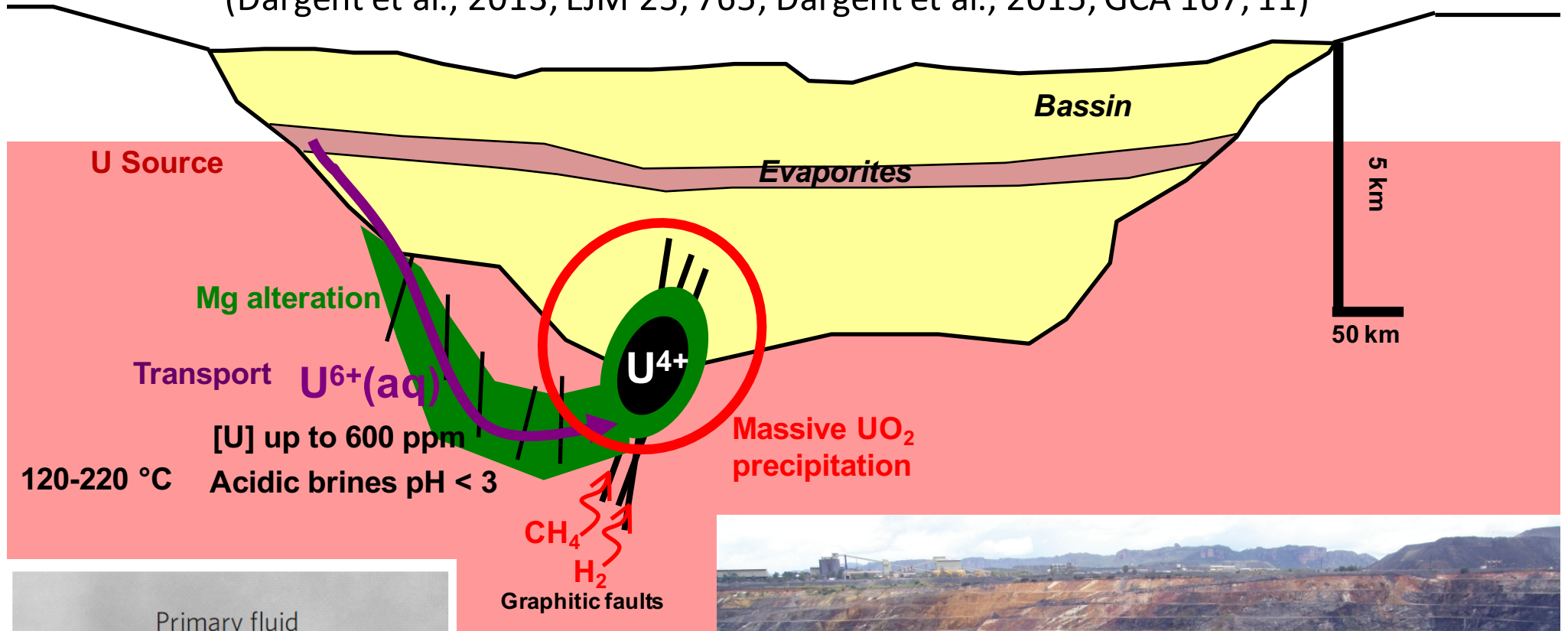


**Dargent M., Truche L., Bazarkina E.F., Dubessy J.**

# Transport/dépôt de l'U en condition hydrothermale

Comment expliquer le caractère massif et extrêmement localisé des gisements d'U sous discordance?  
Comment mieux orienter les recherches de prospection?

(Dargent et al., 2013, EJM 25, 765; Dargent et al., 2015, GCA 167, 11)



$H_2 + O_2$  (radiolyse)  
 $H_2$  (agent réducteur!?)



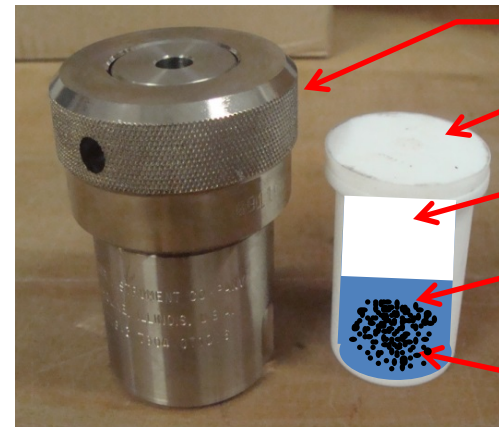
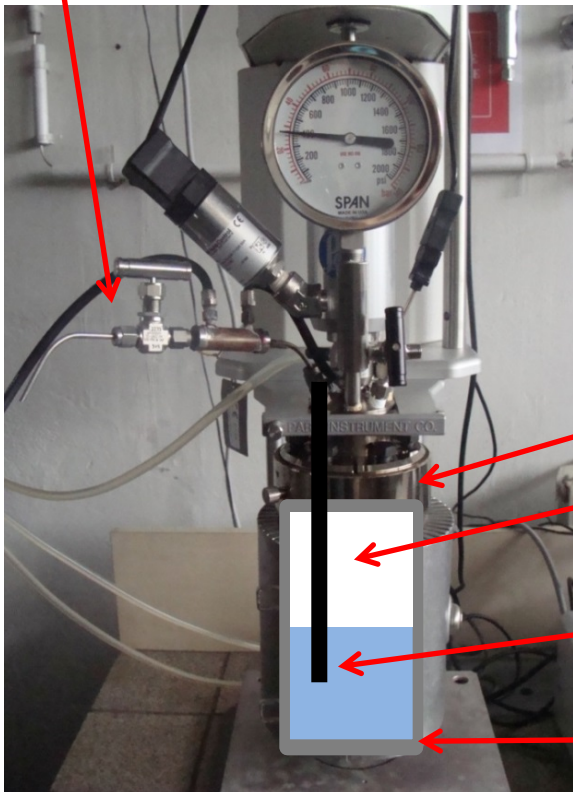
# Cinétique de réduction de l'uranyl en uraninite

## Approche expérimentale



Autoclaves chargés en conditions anoxiques  
(glove box  $[O_2] < 5$  ppm)

Gas injection / sampling



Stainless steel  
Autoclave

Teflon bowl

Vapour phase

Liquid phase

( $10^{-3}$  M  $UO_2Cl_2$ , 0,1 M HCl, 1 LiCl)

**1g graphite carbone**  
( $\sim 100 \mu m$ )

[U] en solution analysé par ICP-OES:  
prélèvements au cours du temps

Oven

Vapor phase  **$CH_4$ ,  $H_2$**

Liquid phase

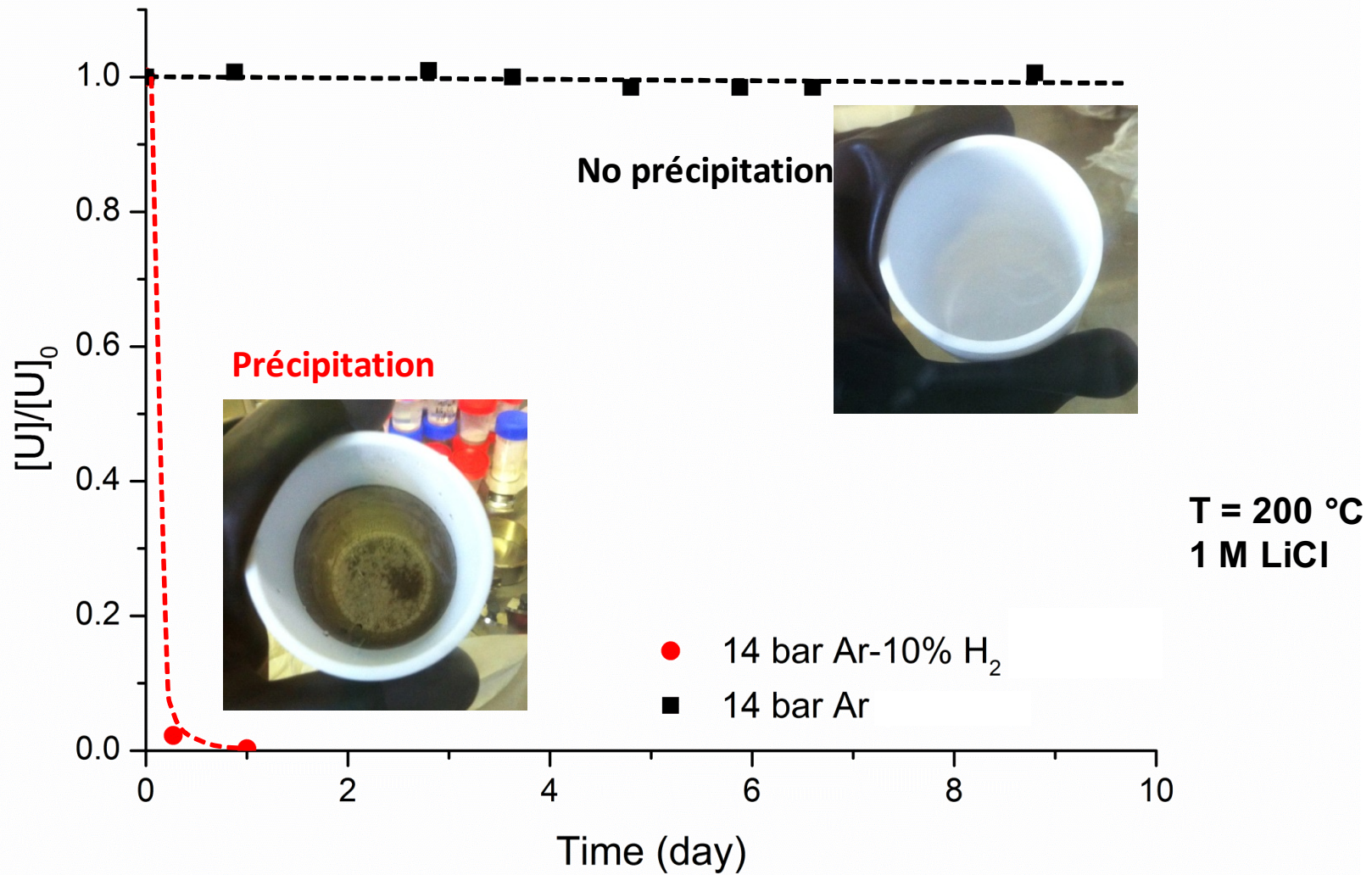
( $10^{-3}$  M  $UO_2Cl_2$ , 0,1M HCl + LiCl +  **$FeCl_2$** )

Teflon bowl in Ti  
autoclave



**Mesure des vitesses de  
réduction**

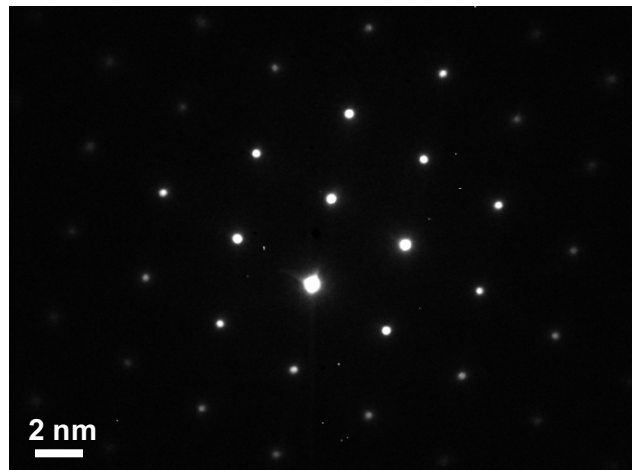
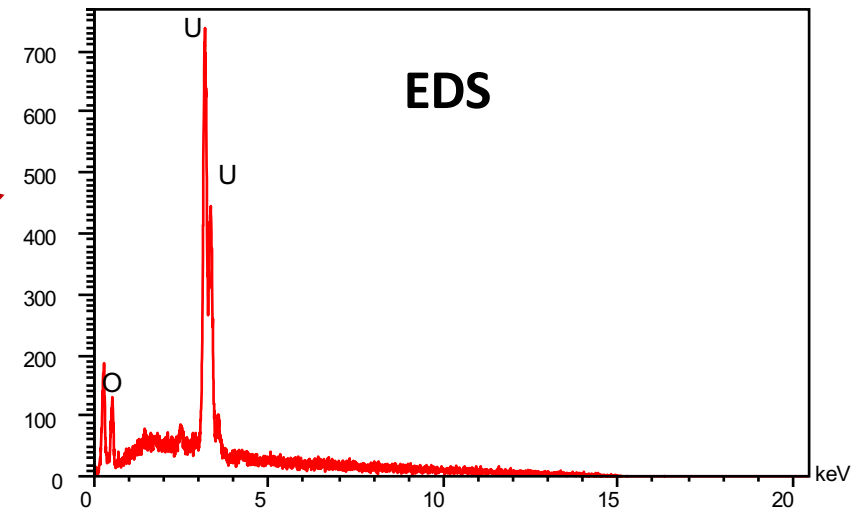
# Précipitation de l'uraninite ( $\text{UO}_2$ )



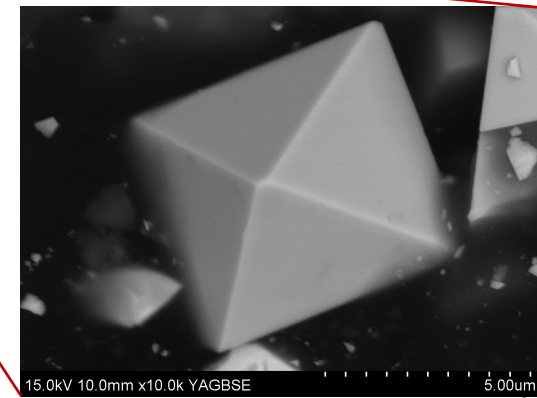
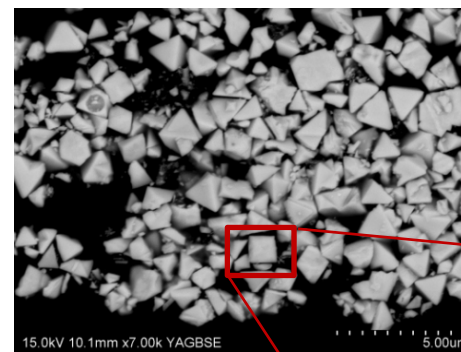
# Précipitation de l'uraninite ( $\text{UO}_2$ )



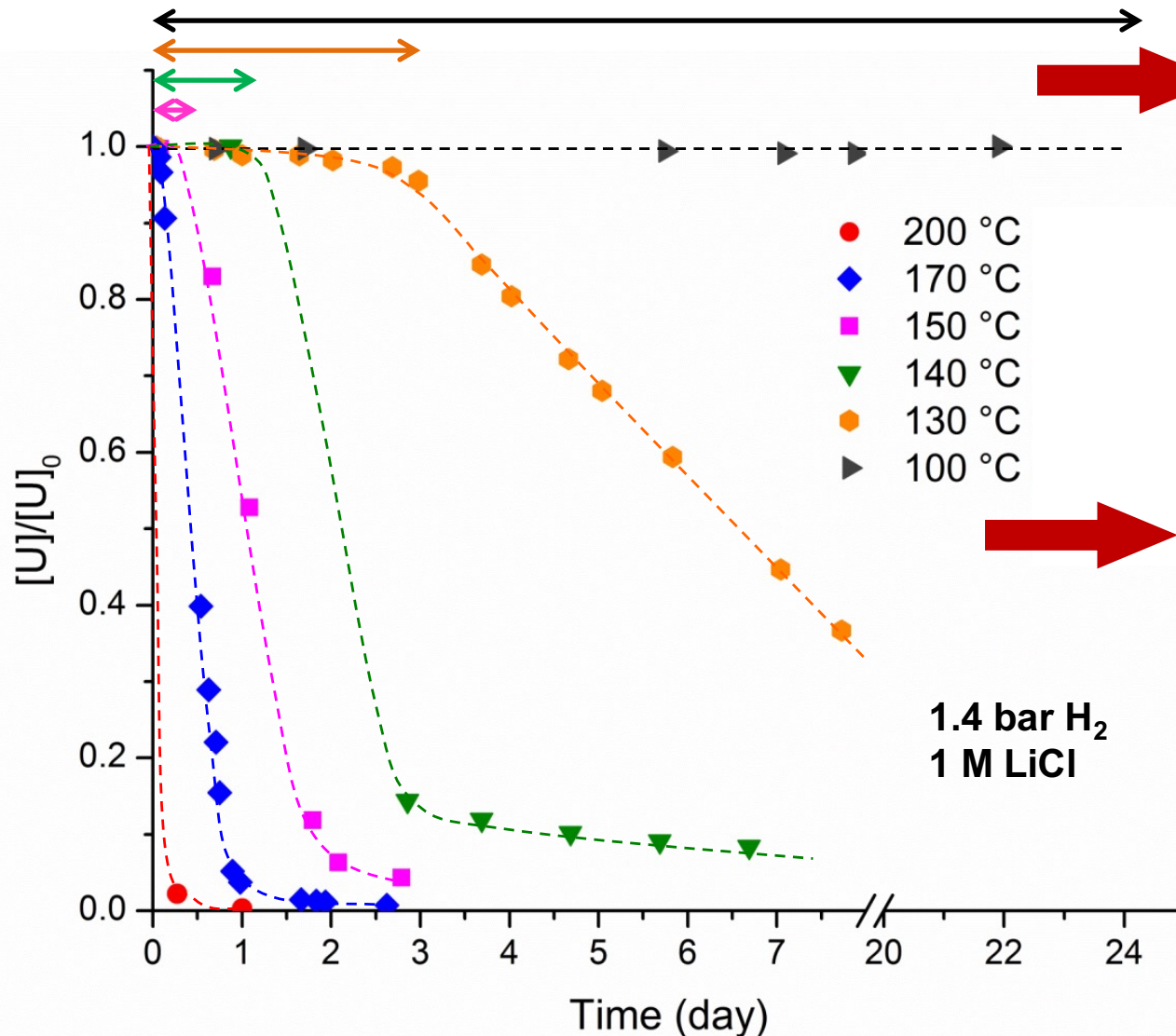
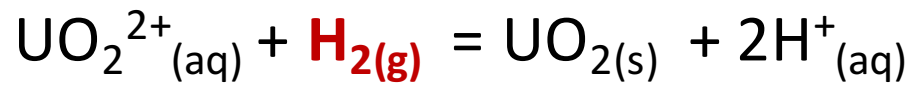
**Uraninite  
precipitated**



**TEM – diffraction X**



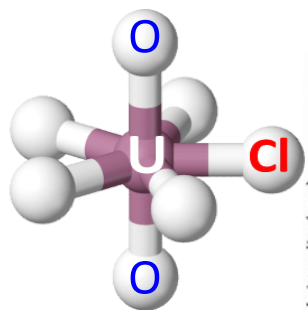
# Réduction de l'uranyl en $\text{UO}_2$ : effet de la température



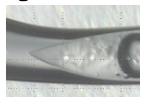
→ Période d'activation  
nucléation

→ - Loi cinétique d'ordre  
zero vis-à-vis de l' $\text{U}^{6+}$   
- Vitesse de réaction  
augmente avec T

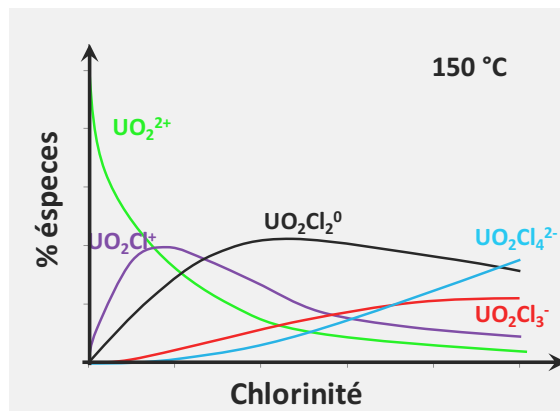
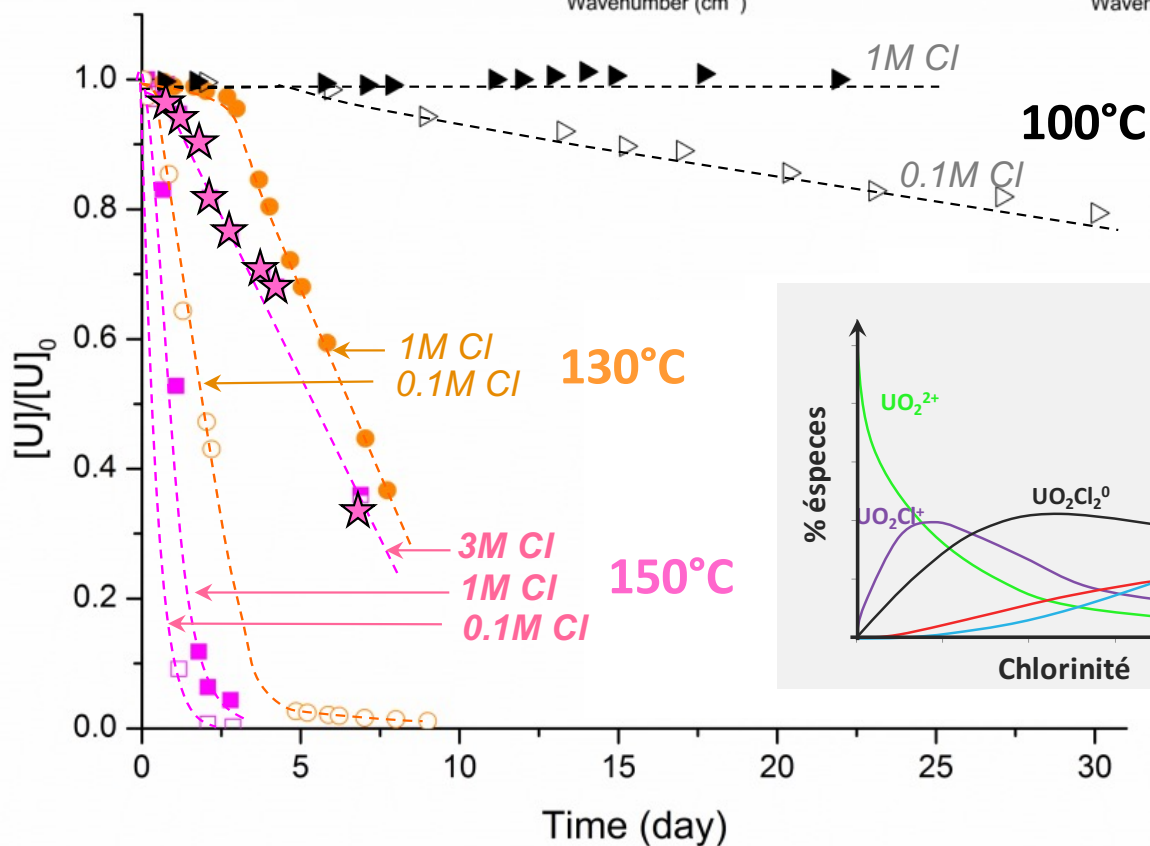
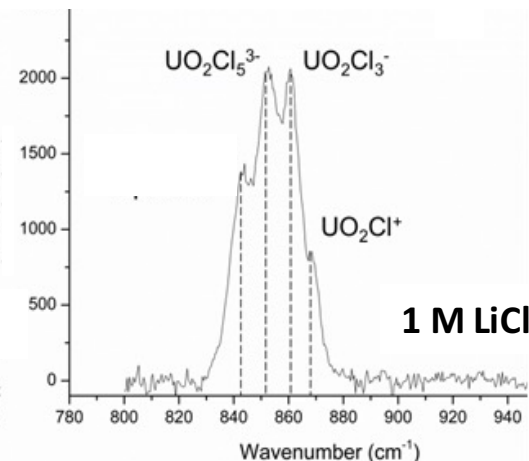
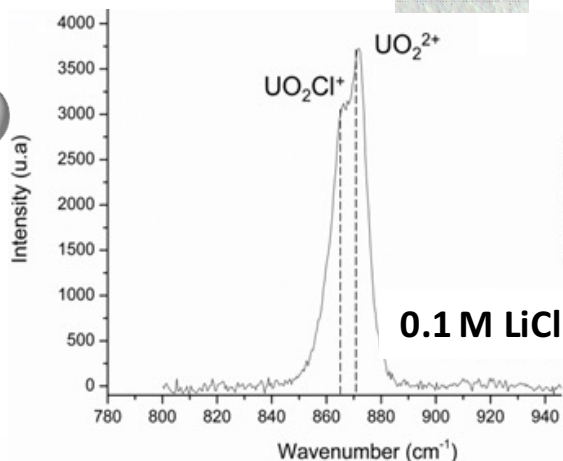
# Spéciation de l'uranyl en solution vs cinétique de la réduction



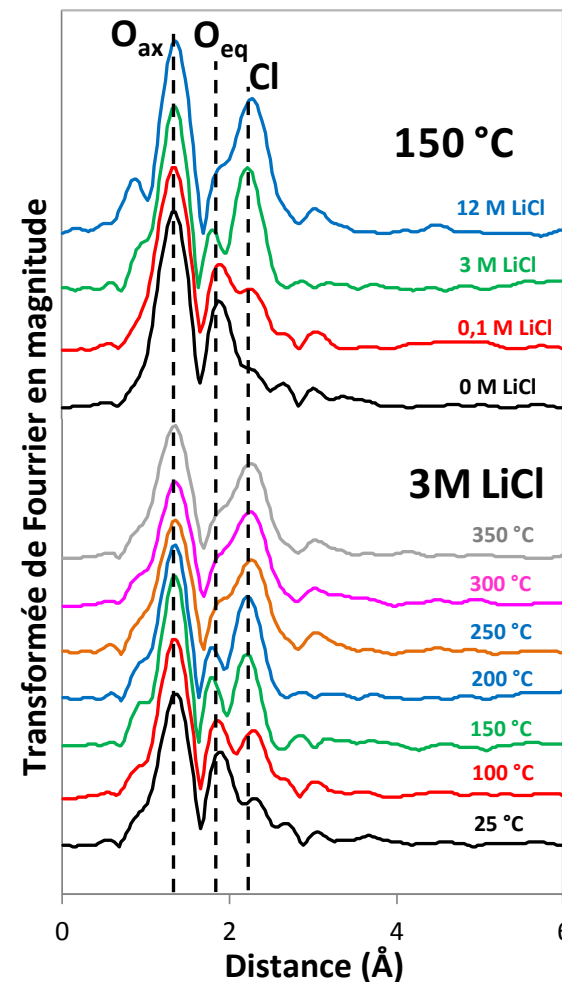
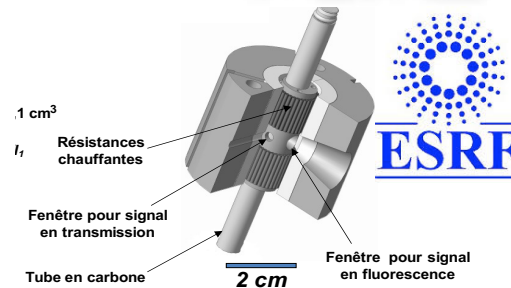
Raman



150 °C

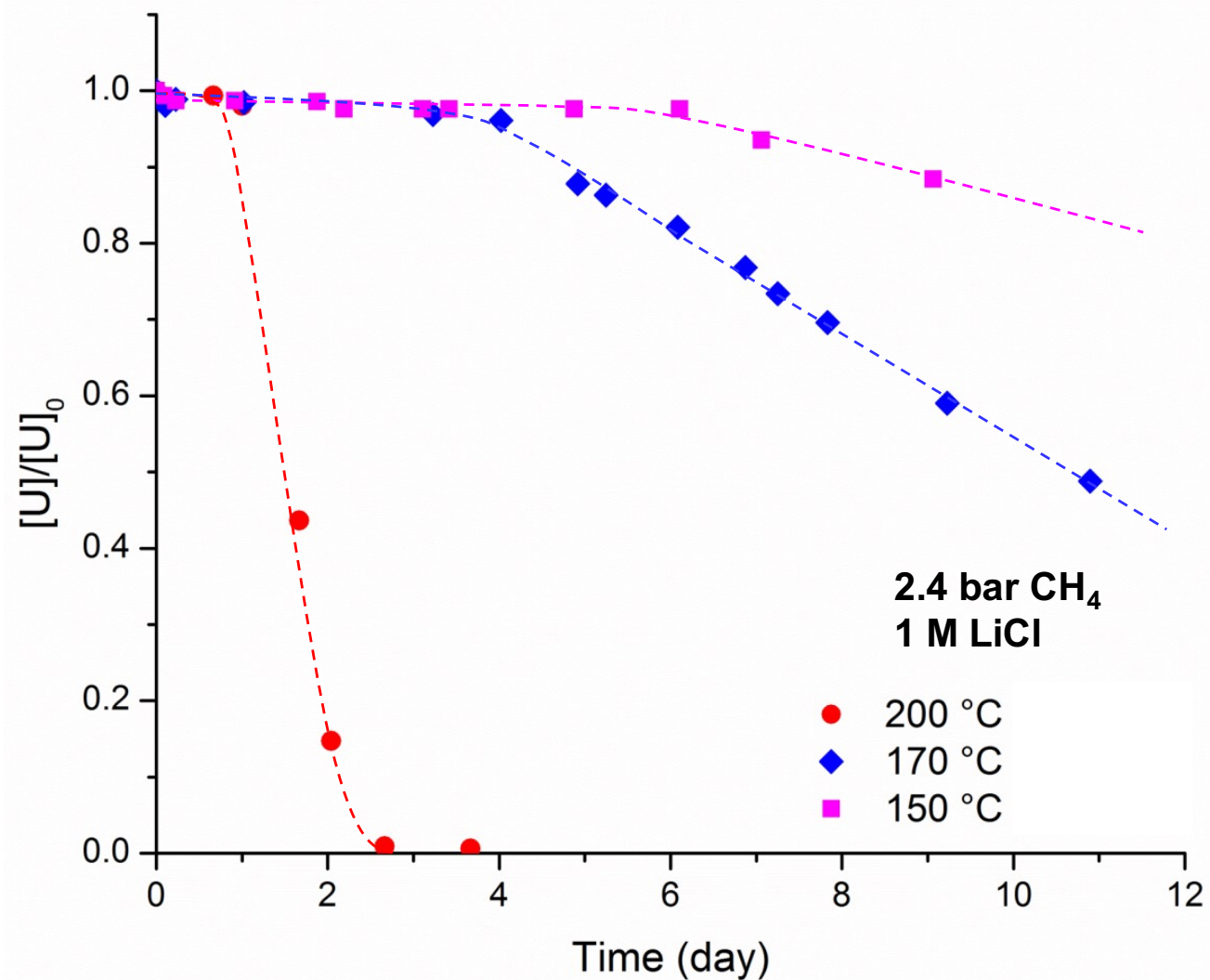
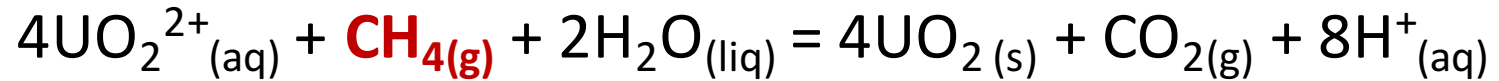
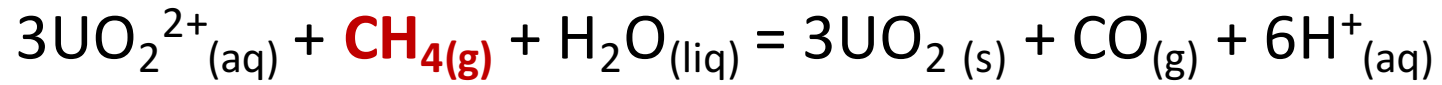


EXAFS

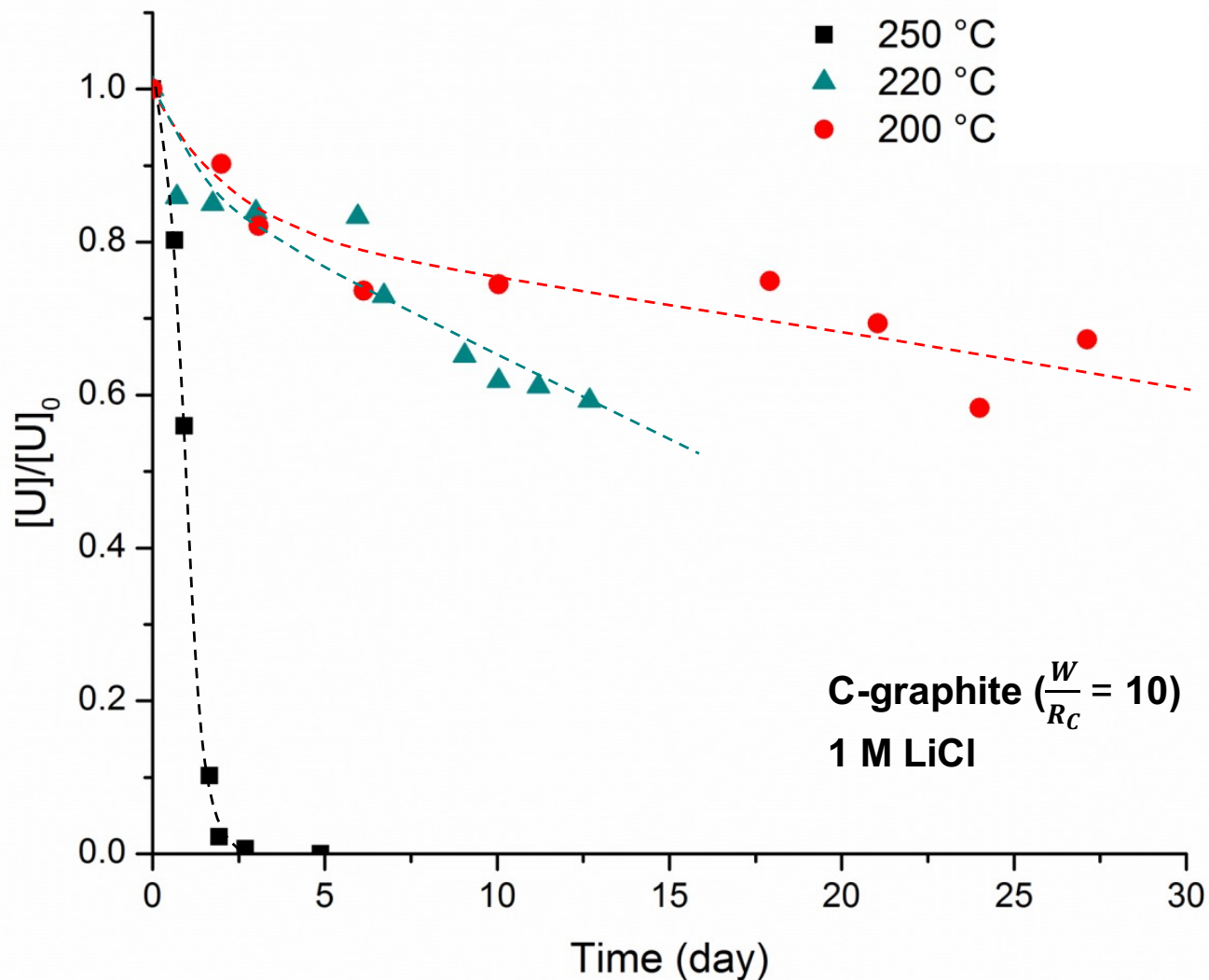
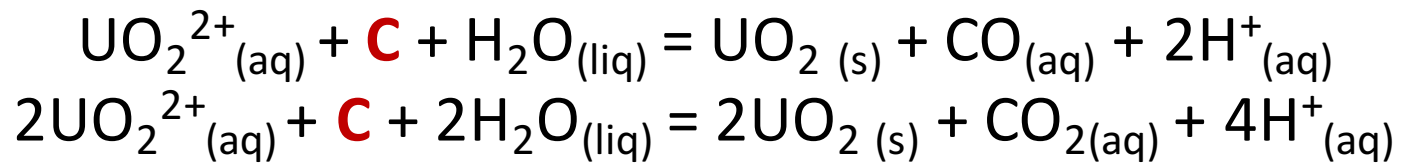




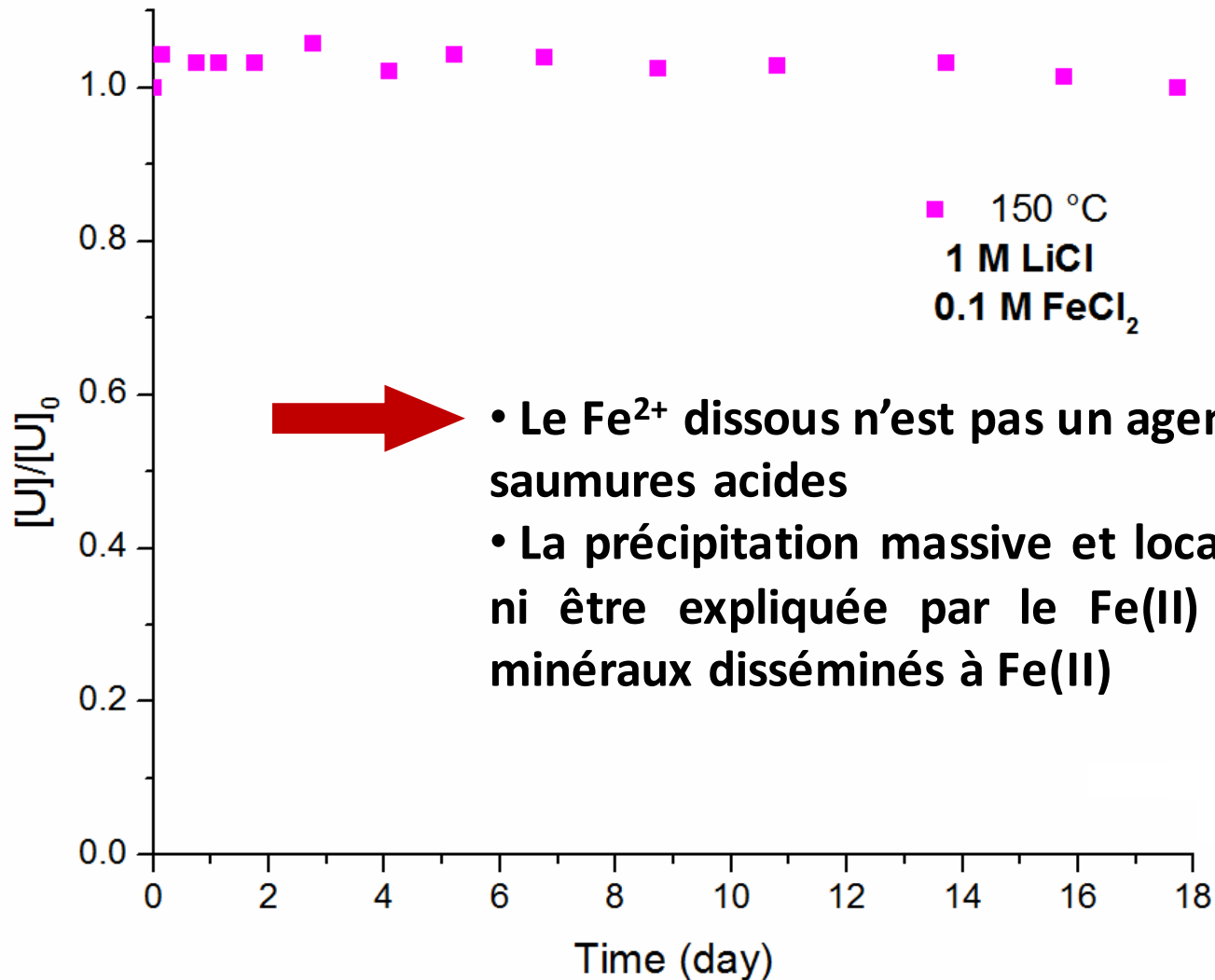
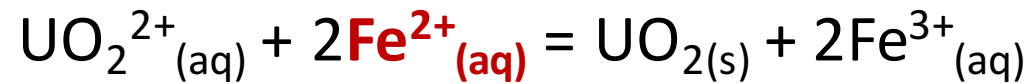
# Réduction de uranyl en $\text{UO}_2$ par $\text{CH}_4$



# Réduction de uranyl en $\text{UO}_2$ par C-graphite

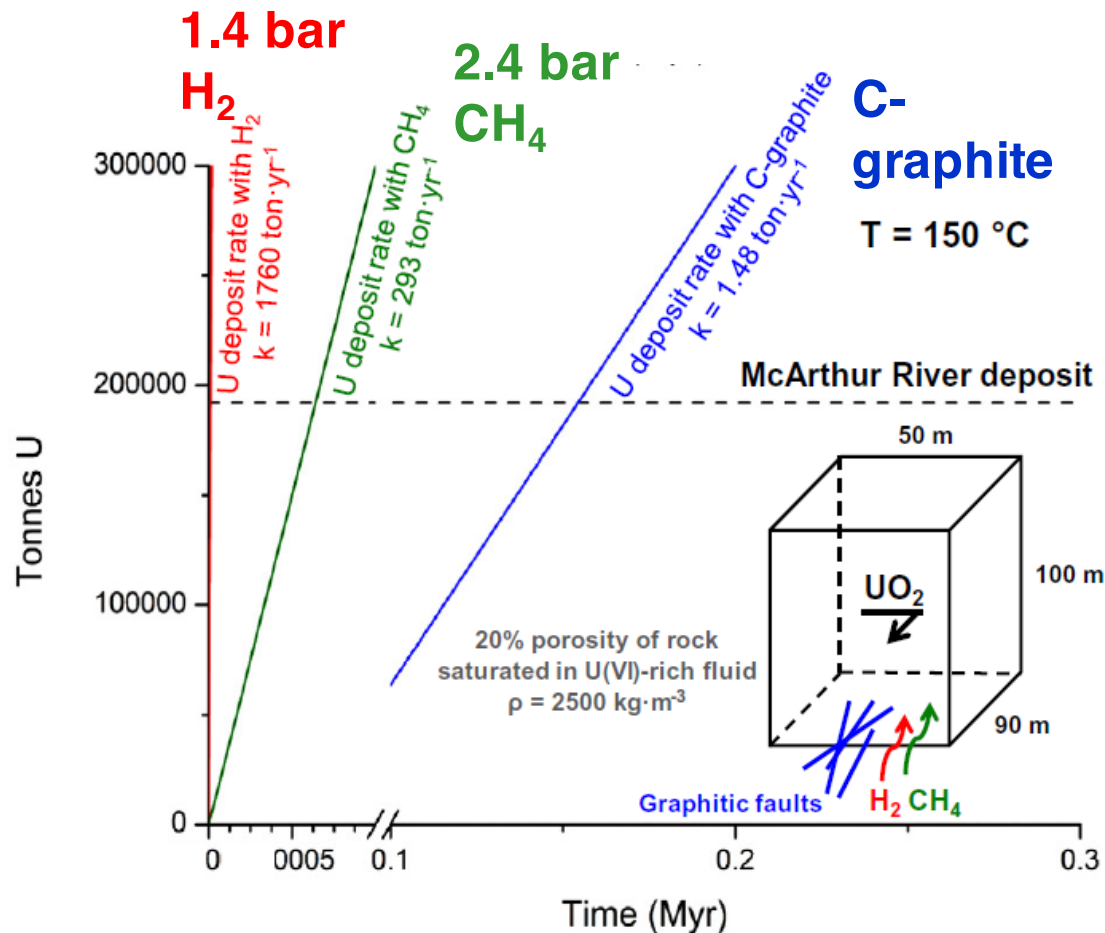


# Réduction de uranyl en $\text{UO}_2$ par $\text{Fe}(\text{II})$



- Le  $\text{Fe}^{2+}$  dissous n'est pas un agent réducteur dans les saumures acides
- La précipitation massive et localisée d' $\text{UO}_2$  ne peut ni être expliquée par le  $\text{Fe}(\text{II})$  dissous, ni par les minéraux disséminés à  $\text{Fe}(\text{II})$

# Réduction de uraninite: L'exemple de McArthur River (Athabaska, Canada)



Modèle simplifié  
(agents réducteurs en excès):

**192 kt U**

**1.4 bar H<sub>2</sub>: 10 ans (!)**

**2.4 bar CH<sub>4</sub>: 650 ans**

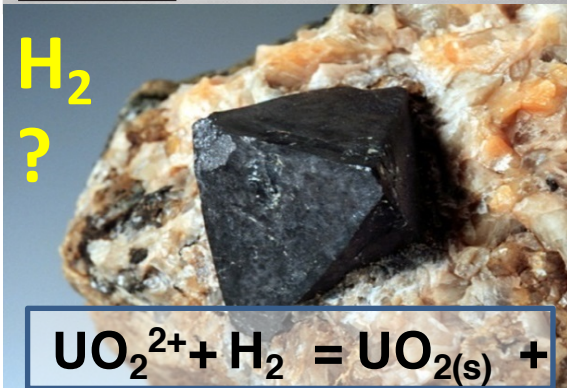
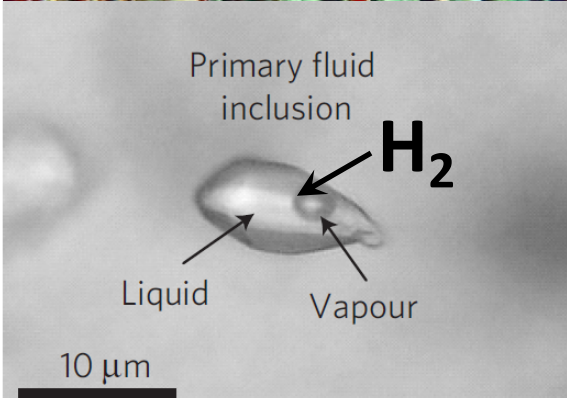
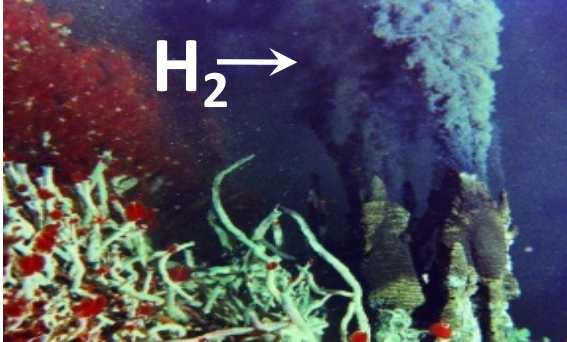
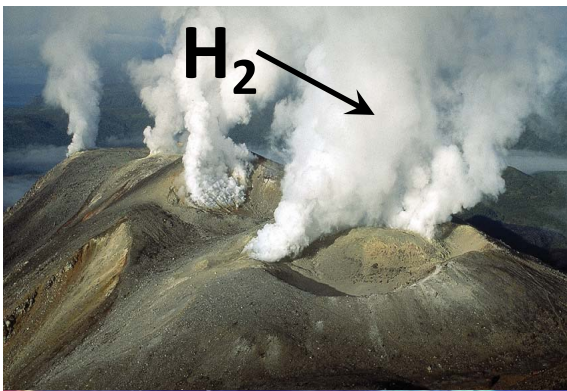
**C-graphite: 130 000 ans**

*McArthur: 0.1-1 Myr*

Rôle des agents réducteurs mobiles: précipitation de l'U de façon massive et hyper localisée → applicable à d'autres métaux

Relation entre spéciation de l'U et vitesse de réduction

Nouveau guide de prospection → gaz réduits



**MERCI POUR VOTRE  
ATTENTION**

**Des questions?**

**Hydrogène, redox et  
processus métalogéniques**

**Elena F. Bazarkina**