

Détermination de l'âge de l'ytthrocrasite de Mitwaba (Katanga) par la méthode au plomb.

I. — Mesures chimiques,

par D. LEDENT ⁽¹⁾, E. PICCIOTTO ⁽²⁾ et G. POULAERT ⁽³⁾,

Université Libre de Bruxelles.

RÉSUMÉ. — *En vue de la mesure de l'âge absolu de l'ytthrocrasite de Mitwaba (Katanga), on a mesuré les concentrations en Pb, U et Th. Les techniques d'analyses sont décrites en détail. On a utilisé principalement les méthodes d'extraction par solvant organique et les mesures colorimétriques et polarographiques. Le Pb et le Th ont été tracés par les radioisotopes Pb-210 et Th-234. Les résultats sont les suivants : $Pb = 0,90 \pm 0,01$ %; $U = 3,3 \pm 0,1$ %; $Th = 7,3 \pm 0,1$ %. Les analyses isotopiques du Pb et l'âge seront discutés dans la seconde partie.*

⁽¹⁾ Laboratoire de Minéralogie.

⁽²⁾ Laboratoire de Physique Nucléaire.

⁽³⁾ Laboratoire de Physique Nucléaire, attachée à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.

A. — INTRODUCTION.

Le minéral radioactif qui a fait l'objet de la détermination d'âge décrite dans cet article provient de Mitwaba, monts Kibara, Katanga (Congo Belge). L'échantillon a été recueilli vers 1936 par M. POULSEN, à l'époque Directeur général de la SERMIKAT, et a été aimablement mis à notre disposition par le Professeur DE MAGNÉE à qui nous devons également les renseignements suivants : le minéral a été trouvé dans un filon associé au petit massif granitique de la rivière Kiswa (affluent de droite du Kalumengongo); l'analyse effectuée au Service Géologique de Costermansville a montré la présence de niobium, tantale, titane, terres rares, uranium et thorium; il a été provisoirement dénommé yttrocrasite en attendant qu'une analyse plus complète permette de préciser sa position dans la famille complexe des titano-niobo-tantalates. Cette yttrocrasite a fait l'objet d'une étude spectrographique par VAN WAMBEKE (1955).

L'yttrocrasite de Mitwaba se trouve dans des filons stannifères contenant quartz, mica blanc, tourmaline et feldspaths, localisés à la périphérie du batholite granitique de Mitwaba. Les filons sont clairement associés au granite, qui lui-même semble syntectonique du plissement kibarien : ils se trouvent, soit dans le granite et dans ce cas pénètrent ou non les couches encaissantes du groupe des Kibara, soit dans les couches des Kibara à faible distance du granite. La minéralisation normale des filons comprend de la cassitérite et divers sulfures : mispickel, blende, galène, bornite, chalcopyrite. L'yttrocrasite a été trouvée en trois ou quatre filons et dans les éluvions en de nombreux points de la concession de Mitwaba.

L'âge de l'yttrocrasite donne une limite supérieure à l'âge du plissement kibarien.

Pour une description géologique de la région des Kibara, nous renvoyons à CAHEN (1954) et surtout au Mémoire d'ADERCA (1956).

Une étude géochronologique préliminaire a été effectuée sur ce minéral par CAHEN et JACOBS (1951) et une analyse isotopique du plomb par GEISS. Bien que trop imprécise pour en tirer des conclusions définitives, cette étude montre que le minéral contient peu de plomb commun et peut convenir à une détermination d'âge. La correction pour la présence de plomb

commun peut être faite avec précision grâce à l'analyse isotopique du plomb des galènes contenues dans les mêmes filons (GEISS, 1954).

B. — MÉTHODE UTILISÉE.

La méthode de détermination d'âge la plus sûre est celle qui est basée sur les rapports Pb-206/U-238, Pb-207/U-235, Pb-207/Pb-208 et, éventuellement, Pb-208/Th-234. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que les causes d'erreurs interférant dans les mesures d'âge, telles que perte de plomb, perte d'uranium, présence de plomb non radiogénique, influent dans des proportions diverses ou même en sens contraire sur les 4 rapports. La concordance des âges calculés à partir des 3 premiers rapports est le meilleur critère de validité du résultat.

Une détermination *complète* par la méthode au plomb nécessite, d'une part, l'analyse chimique de U, Pb et Th ou plus exactement la mesure des rapports Pb/U et Pb/Th, et, d'autre part, l'analyse isotopique du plomb.

Nous donnons ici le résultat des analyses chimiques. Les mesures isotopiques du plomb et la discussion de l'âge font l'objet de la deuxième partie, dans l'article suivant, par le groupe de l'Institut de Physique de Berne.

L'analyse quantitative de l'uranium, du plomb et du thorium avec une précision de l'ordre de 1 % et dans des minéraux complexes contenant du titane, du tantale, du niobium et des terres rares est une opération difficile. Les méthodes d'analyses utilisées ici sont le résultat de plusieurs années de mise au point; aussi nous a-t-il semblé utile de décrire en détail la technique expérimentale suivie.

Les principes généraux suivants paraîtront évidents, mais semblent ne pas être suivis dans un grand nombre d'analyses décrites dans la littérature :

a) Le degré de précision requis pour les déterminations d'âge est largement supérieur à celui des analyses industrielles courantes de minéraux radioactifs.

b) Vu les difficultés analytiques, il est nécessaire de contrôler les résultats en appliquant plusieurs méthodes. Le meilleur contrôle des séparations chimiques nous semble être réalisé par l'emploi de traceurs radioactifs. Nous avons utilisé cette technique pour les analyses du plomb et du thorium.

c) L'analyse de Pb, U et Th doit être effectuée sur *la même solution* pour éviter les hétérogénéités d'échantillonnage. L'âge étant calculé d'après les rapports de concentration de ces 3 éléments, leur concentration absolue dans le minéral importe peu. Le plomb servant à l'analyse isotopique et, éventuellement, à la mesure du RaD et du ThB (HOUTERMANS, 1952) doit également provenir de la même solution.

d) Enfin, cette solution doit être une solution *totale* de l'échantillon, ce qui est souvent difficile à obtenir.

C. — TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.

1. Mesures radioactives.

On a utilisé comme radio-traceurs de Pb et Th, le RaD (Pb-210, $T = 22$ ans) et l'UX₁ (Th-234, $T = 24, 1$ jours). Ils ont été mesurés par l'activité de leur descendant respectif, le RaE et l'UX₂. Toutes les mesures radioactives ont été effectuées sur des solutions à l'aide de compteurs de Geiger à double paroi pour échantillons liquides, d'une capacité de 10 ml. Ce type de compteur garantit une excellente reproductibilité de la géométrie. On a pris les précautions d'usage : les solutions ont été comparées à densité égale et à activité du même ordre de grandeur; la constance du rendement des compteurs a été vérifiée avec des solutions étalons des traceurs. Avec ces précautions, l'erreur expérimentale sur la mesure des radiotraceurs est de 1 % à condition de réduire la fluctuation statistique en dessous de cette valeur en comptant plus de 10.000 impulsions.

On a ajouté une activité suffisante des traceurs pour que l'activité propre de l'échantillon représente moins de 1 % de l'activité ajoutée. Connaissant les rendements des compteurs pour les traceurs et les concentrations approximatives en Th, U et Pb, on peut corriger l'effet de l'activité propre de l'échantillon. L'incertitude sur la contribution de l'activité propre est alors inférieure à 0,1 %.

2. Polarographie.

Les mesures polarographiques de Pb et U ont été effectuées à l'aide d'un polarographe équipé d'un potentiomètre enregistreur. Les solutions inconnues ont été comparées à des étalons de concentration voisine, préparés chaque fois dans les mêmes conditions. La dispersion d'une série de mesures sur la même solution est inférieure à 0,5 %.

3. Colorimétrie.

Les mesures colorimétriques de U et Th ont été effectuées sur un spectrophotomètre Unicam SP 300 avec des cellules de 1 cm de chemin optique. Les solutions inconnues ont été comparées à des étalons préparés dans les mêmes conditions. La dispersion d'une série de mesures sur la même solution est de l'ordre de 1 %.

4. Préparation des étalons.

Uranium. — Deux solutions étalons d'uranium ont été préparées à partir de nitrate d'uranyle purifié par plusieurs extractions à l'éther. La solution I a été préparée en dissolvant un poids connu de U_3O_8 (obtenu par calcination à 900° du nitrate) dans l'acide nitrique et en portant à un volume connu dans un matras calibré.

La solution II a été faite en dissolvant un poids approximatif de nitrate d'uranyle dans l'eau; un volume connu de cette solution a été délivré avec une pipette dans un creuset de platine, évaporé à sec, calciné à 900° jusqu'à constance de poids et pesé comme U_3O_8 . Les titres des deux solutions comparées par colorimétrie au thiocyanate divergent de moins de 0,5 %.

Plomb. — Une solution stock de nitrate de plomb a été préparée et son titre vérifié par deux gravimétries du sulfate de plomb.

Thorium. — Deux solutions de nitrate de thorium ont été préparées à partir de sels de thorium « Specpure » (JOHNSON et MATTHEY), la solution I à partir du nitrate et la solution II à partir d'oxyde solubilisé par fusion au bisulfate de sodium. Les ions sulfates ont été éliminés par plusieurs précipitations des hydroxydes par NH_3 . Le titre des deux solutions a été mesuré sur des parties aliquotes par gravimétrie de ThO_2 , soit par calcination directe à 900° du nitrate, soit par précipitation de l'oxalate suivie de sa calcination à 900° . Toutes les gravimétries concordent à 1 % près. L'écart entre les deux solutions mesurées par colorimétrie au « Toron » (voir chapitre du thorium) est de 3 %.

5. Correction due à la différence des masses atomiques.

Une légère correction doit être apportée aux résultats des mesures du plomb par polarographie, due à la différence des

compositions isotopiques, et donc des masses atomiques, du plomb de l'échantillon et de celui de l'étalon. D'après les analyses isotopiques, reportées dans l'article suivant, la masse atomique du plomb de l'ytthrocrasite est 206,678. Si on prend 207,21 pour celle du plomb ordinaire, le facteur de correction est 1,0025.

6. Activité propre de l'échantillon.

Lors des calculs de rendement, on a tenu compte de l'activité de l' UX_1 et du RaD présent dans l'échantillon. Notre compteur a été calibré avec des solutions étalons d' UX_1 et de RaD : les rendements respectifs pour ces deux isotopes sont de 10 % et 3 %. Connaissant la teneur approximative en uranium de l'échantillon, il est facile de calculer la correction (qui est toujours inférieure à 0,5 %).

7. Pureté des réactifs.

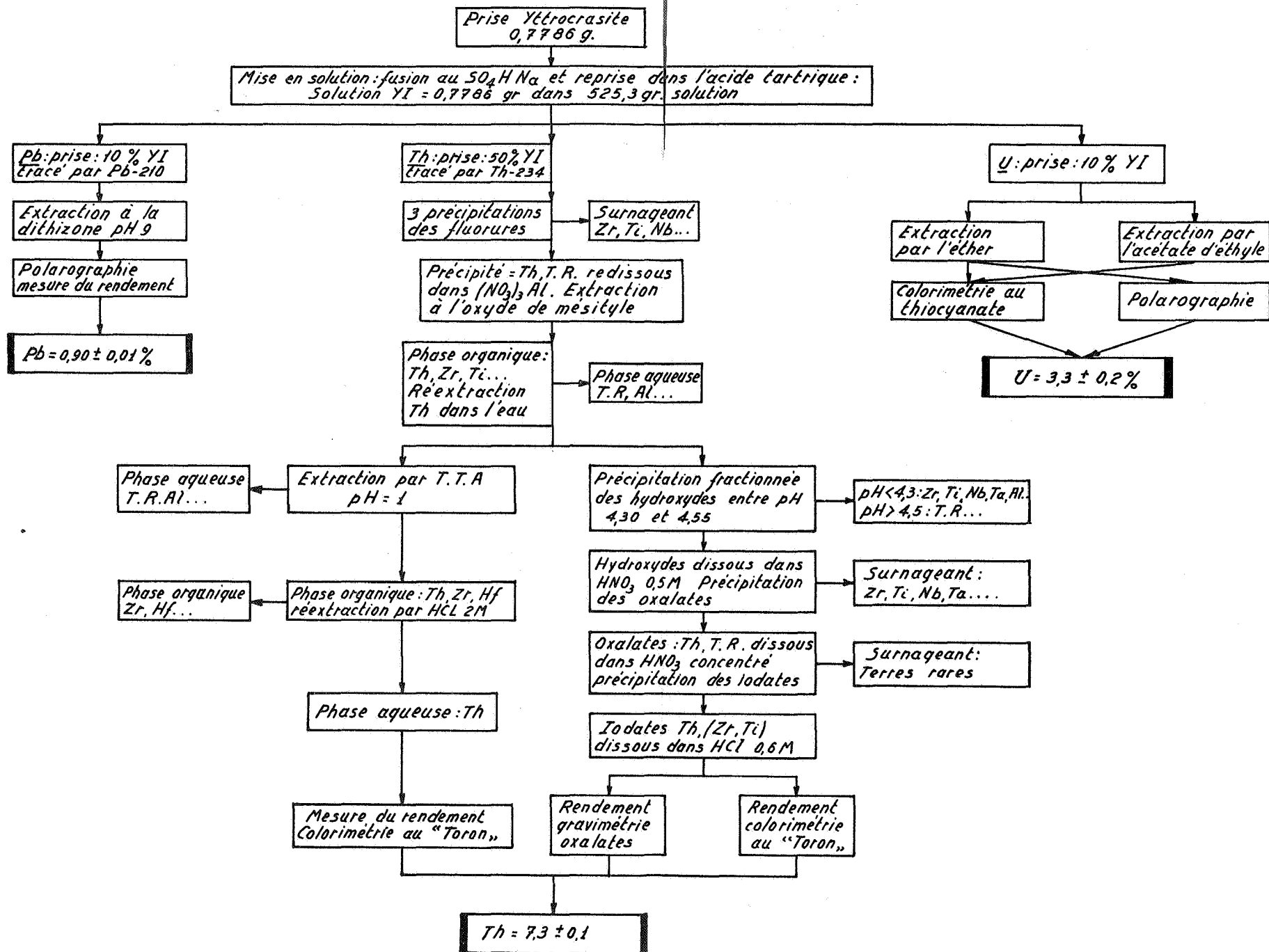
Toutes les analyses ont été effectuées dans des récipients en Pyrex avec des produits purs pour analyse. L'eau a été bidistillée dans un appareil en quartz. Nous tenons pour négligeable la contamination des produits en U et Th. La teneur en Pb des principaux réactifs a, par contre, été vérifiée. La correction due à cette contamination n'est pas entièrement négligeable. Elle est de l'ordre de 0,5 %.

D. — MARCHÉ DE L'ANALYSE.

1. Mise en solution totale.

L'échantillon est concassé en fragments de l'ordre du millimètre. On trie sous microscope binoculaire les fragments ne présentant pas d'altération. La fraction triée est finement pulvérisée et séchée à 110°. Après 12 heures de séchage, la perte de poids a été de 0,3 %. On a pesé une prise de 0,7786 g.

La mise en solution s'effectue par fusion au bisulfate de sodium, suivie d'une dissolution dans l'acide tartrique (SCHOELLER et POWELL, 1955) qui complexe fortement tous les cations présents.



La prise est mélangée à 8 g de bisulfate de sodium et fondue dans un creuset de platine; le mélange est maintenu en fusion pendant 45 minutes. Le gâteau de fusion est repris, à chaud, par une solution d'acide tartrique à 10 % et amené à pH 5 par addition d'ammoniaque. Il faut diluer suffisamment pour éviter la précipitation du tartrate d'ammonium. Si la dissolution du gâteau de fusion n'est pas totale, on soumet le résidu à une nouvelle fusion. Le volume total est porté à 500 ml avec de l'eau. On obtient ainsi une solution totale de la prise. Conservée en frigidaire, cette solution est restée stable pendant 1 mois. Nous la dénommons dans la suite : solution YI.

Cette solution est divisée par pesée en 3 fractions. Son activité naturelle, mesurée dans notre compteur à liquide, est de 0,2 impulsion par seconde et par ml.

2. Dosage du plomb.

Le plomb est dosé sur une partie aliquote représentant 10 % de la solution globale (solution YPbI). Il est tracé par le RaD (Pb-210), séparé par extraction à la dithizone et mesuré par polarographie (HOLMES et SMALES, 1948). Le RaD émet des rayons β de trop faible énergie pour être mesuré dans nos compteurs : il est mesuré par l'activité de son descendant le RaE (Bi-210, $T = 5$ jours).

Préparation du radio-traceur. — La solution de RaD est préparée à partir du dépôt actif contenu dans une ampoule de verre dans laquelle on a laissé décroître quelques millicuries de radon pendant 40 jours. L'ampoule est brisée dans un bécher contenant 10 ml d'acide nitrique à 10 %; les débris de verre sont séparés par centrifugation et lavés deux fois avec 10 ml d'acide nitrique à 10 %. L'extraction du RaD est incomplète dans ces conditions, mais nous n'avons pas effectué une dissolution plus énergique pour éviter l'attaque du verre qui pourrait introduire du plomb inactif avec le traceur. Un volume connu de la solution de traceur est ajouté à la solution YPbI. L'activité ajoutée en RaD + RaE est cent fois supérieure à l'activité propre de la solution YI.

A une partie aliquote de la solution de traceur, on ajoute quelques milligrammes de plomb et de bismuth sous forme de nitrate. Cette solution servira d'étalon pour la mesure du rendement au cas où la solution initiale se serait montrée instable.

La solution YPbI est divisée en 3 parties : l'une d'elles est conservée jusqu'à la fin des opérations pour la mesure du rendement, les deux autres servent aux analyses A et B.

Extraction du plomb. — A 25 ml de YPbI, représentant environ 20 mg d'ytthrocrasite, on ajoute 5 ml d'une solution de chlorhydrate d'hydrazine à 2 % pour réduire Fe^{+++} et on amène à pH 9 à l'aide d'ammoniaque. On extrait le plomb par plusieurs fractions de 5 ml d'une solution contenant 0,5 g de dithizone par litre de chloroforme jusqu'à persistance de la teinte verte de la dithizone. La solution aqueuse est lavée avec du chloroforme pur qui est joint aux fractions de dithizone. La solution chloroformique est agitée avec un volume égal de solution de NO_3H à 1 %. Le plomb repasse dans la phase aqueuse. Celle-ci est lavée avec du chloroforme pur pour la débarrasser des traces de dithizone; elle est ensuite évaporée à sec dans une capsule de quartz. On ajoute 2 ml de NO_3H concentré et 2 ml d'acide perchlorique pour détruire les traces de matières organiques qui interfèrent dans le dosage polarographique. On amène à sec jusqu'à disparition des vapeurs blanches d'acide perchlorique. Le résidu est ensuite repris deux fois à sec par 2 ml d'eau.

Polarographie du plomb. — Le résidu de nitrate de plomb est repris et amené à 5 ml dans un matras par l'électrolyte support (O, 1 N en HCl et O, 1 N en KCl). Dans le matras, on ajoute préalablement 0,5 ml d'une solution à 1 ‰ de gélatine pour la suppression des maxima des ondes polarographiques.

Rendement. — L'activité des solutions a été mesurée après 50 jours, temps pour lequel l'équilibre entre RaE et RaD est rétabli à 99,9 %. Rendement des extractions à la dithizone :

Solution A = 90,1 %;

Solution B = 87,7 %;

Malgré les précautions prises, la perte de plomb est de l'ordre de 10 % et n'aurait pas été détectée sans l'emploi d'un radio-traceur.

Concentration en plomb. — En tenant compte des rendements, on obtient pour la concentration en plomb dans l'ytthrocrasite :

Essai A	=	0,895	%;
Essai B	=	0,902	%;
Moyenne	=	0,898	%;

Après correction pour la différence des masses atomiques ($-0,25$ %), la contamination due aux réactifs ($-0,3$ %) et l'activité propre de la solution ($+0,6$ %), on obtient :

$$\text{Pb} = 0,90 \pm 0,01 \text{ \%}.$$

3. Dosage du thorium.

Le thorium est tracé par le Th-234 (UX_1). Après les différents processus de purification décrits plus bas, il est mesuré par gravimétrie des oxalates et par spectrophotométrie du complexe coloré formé avec le sel de sodium de l'acide arsonophényl-azo-naphtol sulfonique (nom commercial « Toron ») (KUZNETZOV, 1944; THOMASON, PERRY, BYERLY, 1949; CLINCH, 1956).

Préparation du radio-traceur. — Le Th-234 est extrait à l'équilibre de 12 g d'uranium, à l'état de nitrate d'uranyle, dissous dans 50 ml. On ajoute 50 mg de FeCl_3 . On précipite les hydroxydes par l'ammoniaque et on redissout l'uranium en ajoutant 50 g de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$. L' UX_1 accompagne $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce dernier est redissous dans NO_3H . On répète trois fois la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en présence de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$. Le dernier précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est redissous dans HCl ; FeCl_3 est extrait par l'éther en milieu HCl , 8 M dans une ampoule à décanter, en 3 extractions successives.

On obtient ainsi, rapidement, une solution de Th-234 contenant des traces de Fe et U qui ne gênent pas dans la suite des opérations.

Le rendement est d'environ 50 %.

Séparation du thorium. — Comme on le voit dans le tableau de l'analyse, la teneur en thorium a été déterminée par trois voies différentes détaillées ci-dessous. On trouvera dans le tableau II les résultats obtenus par les différentes méthodes.

a) *Précipitations des fluorures.* — A la solution tartrique de départ, à pH 5 (volume total : 300 ml), on ajoute 10 mg de

lanthane, sous forme de nitrate, préalablement purifié du Th par extraction au thenoyl-trifluorure-acétone (T.T.A.) (CALVIN et REID) à pH 1. On précipite ensuite les fluorures dans un bécher en polyéthylène, par addition de 20 ml de HF à 40 %. On laisse reposer une nuit. Le précipité est séparé par centrifugation dans des tubes en téflon et, après lavage à l'eau, redissous dans 5 ml d'une solution tiède, saturée en nitrate d'aluminium et contenant 7 % d'acide nitrique. La solution est diluée et les fluorures reprécipités. Ce processus est répété trois fois. Le rendement en thorium a été de 70 %. Ce stade sépare le Th et les terres rares de Zr, Hf, Ti, Nb, Ta, U et Fe.

b) *Extraction par l'oxyde de mésityle* (LEVINE et GRIMALDI, 1950). — Le dernier précipité de fluorures est dissous dans 40 ml de la solution saturée en nitrate d'aluminium. Cette solution est extraite trois fois par un volume égal d'oxyde de mésityle, en agitant une minute dans une ampoule à décanter. Les phases organiques sont réextraites trois fois par 10 ml d'eau. Le rendement total de cette extraction a été pratiquement de 100 %. Cette opération est destinée à séparer le thorium des terres rares, de l'yttrium, du scandium et du plomb.

A partir de ce stade, la solution est divisée en deux parties inégales qui sont traitées séparément (solutions A et B).

c) *Solution A. — Extraction au T.T.A. et colorimétrie par le Toron.* — La solution A contient approximativement 1 mg de Th dans 10 ml. Cette solution est amenée à pH 1 et extraite par 10 ml d'une solution benzénique 0,25 M en T.T.A. Le thorium est réextrait par HCl 2 M. Le rendement de cette extraction a été de 97 %.

Ce stade est destiné à purifier le thorium des dernières traces d'autres éléments, notamment des terres rares et du zirconium (HAGEMAN, 1950; BRONAUGH et SUTTLE, 1953), ce dernier causant la seule interférence sérieuse dans la colorimétrie.

La solution chlorhydrique est portée à sec. Le résidu traité par 5 ml d'acide perchlorique est chauffé jusqu'à disparition des vapeurs blanches pour détruire les traces de T.T.A. et de benzène. Le résidu est repris par quelques ml d'HCl 0,6 M. On prélève 1 ml de cette solution, auquel on ajoute 1 ml de la solution de Toron (0,1 g de Toron par 100 ml d'eau) et on porte à 10 ml avec HCl 0,6 M.

La fraction du thorium total contenue dans ces 10 ml est mesurée par l'activité β de l'UX₁. La quantité de thorium présent est déterminée par colorimétrie.

La densité optique de la solution, à la longueur d'onde de 545 m μ , est comparée à celle d'un étalon de concentration voisine préparé en même temps (résultat A).

La coloration est stable, au moins pendant 2 heures. Pour s'assurer de l'absence d'éléments interférants dans la colorimétrie, on a soumis cette fraction à plusieurs extractions fractionnées au T.T.A., les rendements variables étant obtenus en changeant légèrement les conditions de pH. Les résultats des colorimétries sur les diverses fractions sont donnés au tableau II (résultats A₂ et A₃).

d) *Solution B. — Précipitations des hydroxydes, de l'oxalate et de l'iodate.* — La solution B représente la majeure partie de l'extrait à l'oxyde de mésityle; elle contient environ 10 mg de Th. La solution est évaporée à sec, en présence de NO₃H et ClO₄H, et le résidu calciné à 300° pour détruire les restes d'oxyde de mésityle. Le résidu est dissous dans NO₃H à 20 % à chaud et la solution portée à 50 ml.

Précipitation fractionnée des hydroxydes. — Une première purification est effectuée en recueillant les hydroxydes précipitant entre pH 4,3 et 4,5 (BUTTLAR et ISAAC, 1951). On sait, en effet, que les hydroxydes de Nb, Ta, Ti, et Zr précipitent à pH inférieur à celui du début de la précipitation de l'hydroxyde de thorium alors que les terres rares commencent à précipiter lorsque la précipitation du Th est pratiquement complète. On élève progressivement le pH par addition d'ammoniaque dilué en contrôlant l'activité de la solution. Jusqu'à pH 4,3 cette activité reste constante, malgré la formation d'un léger précipité. A ce moment, ce précipité est séparé par centrifugation. Son activité β montre que seulement 1,5 % du Th total s'y trouve.

De pH 4,30 à pH 4,55 se forme un précipité abondant correspondant à une chute brusque de l'activité β en solution; ce précipité contient, après ébullition de la solution, 70 % du thorium. La précipitation du Th n'est pas poussée plus loin pour entraîner le moins possible d'hydroxydes de terres rares.

Précipitation de l'oxalate et de l'iodate. — Le précipité gélatineux de Th(OH)₄ est séparé par centrifugation,

lavé plusieurs fois à l'eau et redissous dans 5 ml de NO_3H à 5 %. Le pH est ajusté à 1,5 par addition d'ammoniaque. On ajoute, à l'ébullition, un volume égal d'une solution d'acide oxalique contenant 18 g d'acide par 100 ml. On centrifuge, on lave l'oxalate et on le redissout dans un mélange d'acides sulfurique et perchlorique concentrés. Une petite fraction de cette solution est évaporée à sec, le résidu repris par HCl 0,6 M et soumis à une colorimétrie par le Toron (résultat B_2 , tableau II).

L'hydroxyde est précipité plusieurs fois pour éliminer les ions sulfates qui risquent d'interférer dans la colorimétrie et le dernier précipité est repris par NO_3H , 1 M. Une partie aliquote est soumise à une nouvelle colorimétrie par le Toron (résultat B_3), qui montre que les sulfates n'ont pas interféré dans la mesure B_2 . Avec le reste de la solution, on précipite l'iodate en ajoutant une solution d'iodate de potassium (15 g IO_4K dans 100 ml de NO_3H à 30 %).

L'iodate est centrifugé, lavé et redissous dans NO_3H concentré. La solution est évaporée à sec, le résidu repris par HCl 0,6 M et porté à 10 ml. On prélève 1 ml sur lequel on mesure le Th (résultat B_4).

Sur le reste, on reprécipite l'oxalate; le précipité est centrifugé, lavé et dissous dans NO_3H concentré. L'activité β est mesurée sur une partie aliquote, le reste est transféré dans un microcreuset de platine, calciné à 950° et pesé comme ThO_2 (résultat B_5).

Les résultats de toutes les mesures du thorium sont rassemblés au tableau II. L'essai A qui a été effectué sur moins d'un mg donne des résultats dont la moyenne est de 5 % inférieure à celle de l'essai B. Nous donnons plus de poids à l'essai B qui donne des résultats très concordants et qui a été conduit sur des quantités plus importantes de thorium.

4. Dosage de l'uranium.

L'uranium a été séparé par deux méthodes différentes : l'extraction par l'éther et l'extraction par l'acétate d'éthyle. Il a été mesuré par colorimétrie au thiocyanate d'ammonium et par polarographie. Les quatre résultats obtenus sont donnés au tableau III.

En l'absence de radio-traceur de l'uranium, les méthodes ont été contrôlées en ajoutant une quantité connue d'uranium à des prises de la solution initiale.

TABLEAU II.
Résultats des mesures du thorium.

	mg Th dans 10 ml solution finale	Fraction Th total dans 10 ml solution finale	Concentration en % de Th dans l'échantillon
<i>Essai A</i>			
A ₁ (T.T.A. ₁)	61,7	$2,41 \cdot 10^{-3}$	6,82
A ₂ (T.T.A. 5 %)	30,7	$1,07 \cdot 10^{-3}$	7,56
A ₃ (T.T.A. 95 %)	36,8	$1,50 \cdot 10^{-3}$	6,46
<i>Essai B</i>			
B ₂ (oxalate 1) colorimétrie ..	81,4	$2,99 \cdot 10^{-3}$	7,18
B ₃ (oxalate 2) colorimétrie ..	38,2	$1,43 \cdot 10^{-3}$	7,05
B ₄ (iodate) colorimétrie. ...	71,1	$2,50 \cdot 10^{-3}$	7,49
	35,1	$1,25 \cdot 10^{-3}$	7,40
B ₅ (gravimétrie)	$40,5 \cdot 10^3$	$1,49 \cdot 10^{-1}$	7,25

Moyenne Essai A : $7,0 \pm 0,4$ %.

Moyenne Essai B : $7,3 \pm 0,1$ %.

$$\text{Th} = 7,3 \pm 0,1 \text{ \%}$$

Séparation de l'uranium. — L'uranium est dosé sur des parties aliquotes de 5 à 25 ml de la solution YI, renfermant de 0,2 à 1 mg d'U. Afin de détruire le complexe tartrique et de faire passer l'uranium à l'état de nitrate, la prise est chauffée à reflux avec 30 ml de NO_3H pendant quelques heures. L'acide nitrique est distillé et le résidu des nitrates repris par 50 ml d'une solution 2 M en NO_3H saturée, soit en NO_3NH_4 pour l'extraction à l'éther, soit en $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ pour l'extraction à l'acétate d'éthyle.

Extraction par l'éther. — On suit la méthode décrite par RODDEN et WARF (1950). L'extraction continue est effectuée pendant 8 heures dans un appareil pour extraction liquide-

liquide (Pyrex n° 172.450). Au cours de l'opération, on contrôle, par fluorimétrie, la teneur en U de la phase étherée en contact avec la solution. Après 8 heures d'extraction, la quantité totale d'U encore présente dans la phase étherée est inférieure à 10^{-7} g.

L'éther recueilli dans le ballon est chassé par distillation en présence de 10 ml d'eau. La solution est neutralisée par NH_4OH , portée à sec et calcinée dans une capsule de quartz. Le résidu est repris deux fois par quelques ml d'acides nitrique et perchlorique concentrés pour détruire les matières organiques interférant dans la polarographie.

Extraction par l'acétate d'éthyle (GRIMALDI et LEVINE, 1950). — Après destruction de l'acide tartrique par NO_3H , les nitrates sont repris par 20 ml d'une solution contenant 7 ml de NO_3H fumant et 95 g de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ par 100 ml de solution. On agite dans une ampoule à décanter avec 20 ml d'acétate d'éthyle pendant une minute.

On a utilisé les deux procédés suivants :

- a) Prélèvement d'une partie aliquote de la phase organique;
- b) Séparation de la totalité de la phase organique.

Dans le procédé a), il faut :

- 1° Que le volume d'acétate d'éthyle soit exactement connu;
- 2° Que le volume relatif des deux phases ne varie pas au cours de l'extraction;
- 3° Prélever un volume connu de la phase organique pure.

Après décantation des 2 phases, on laisse s'écouler la phase aqueuse et le début de la phase organique. On remplit ensuite un matras de 10 ml avec l'acétate d'éthyle filtré à travers un papier filtre pour retenir les éventuelles gouttelettes de la phase aqueuse. Le papier, l'entonnoir et le matras doivent être exempts de toute trace d'eau dans laquelle l'uranium repasserait complètement.

Ce procédé est très rapide, mais les conditions citées plus haut sont difficiles à observer à cause de l'évaporation de l'acétate d'éthyle et de la difficulté de mesurer exactement son volume.

Le procédé *b*) nous semble plus précis. Pour récupérer la totalité de la phase organique, on centrifuge le liquide immédiatement après l'agitation. L'acétate d'éthyle surnageant est prélevé à la pipette. L'ampoule à décanter est rincée avec de l'acétate d'éthyle qui est transféré dans le tube de la centrifugeuse. On centrifuge à nouveau et on pipette la phase organique. Les fractions d'acétate d'éthyle sont réunies et évaporées à sec, le résidu est repris par les acides perchlorique et nitrique, puis par l'eau et ramené à sec.

Polarographie de l'uranium. — Pour la polarographie, l'uranium a été repris dans le milieu suivant : acide oxalique 0,5 M, acide sulfurique 1 M, acide chlorhydrique 0,03 M, gélatine 0,01 % (LEGGE, 1954).

La plus grande attention doit être apportée à l'élimination de l'oxygène et des matières organiques.

Pour des raisons que nous n'avons pas essayé d'approfondir, la polarographie n'a pas donné de résultats satisfaisants lorsqu'elle suit l'extraction à l'acétate d'éthyle.

La concentration en U dans les solutions polarographiées était de l'ordre de 10^{-4} g U/ml.

Colorimétrie de l'uranium. — La colorimétrie au thiocyanate d'ammonium a donné des résultats satisfaisants après les 2 méthodes d'extraction de l'U décrites plus haut.

Nous avons choisi la méthode décrite par RODDEN et WARF (1950). L'uranium est repris dans quelques ml d'une solution renfermant 10 g de SnCl_2 , 61 g de thiocyanate d'ammonium et 10 ml d'HCl concentré par 100 ml de solution.

La densité optique est mesurée immédiatement à 374 $m\mu$ et comparée à celles d'étalons de concentrations voisines.

Les concentrations en U de ces solutions étaient de l'ordre de 10^{-5} g/ml.

Contrôle des extractions. — A deux prises de la solution YI, on a ajouté une quantité connue d'uranium. Les solutions obtenues ont été soumises aux procédés d'analyse décrits plus haut. En cas de pertes au cours des extractions, la quantité d'uranium mesurée sur ces solutions doit être inférieure à la somme de l'U ajouté et de l'U prévu d'après les résultats du tableau IV. Les résultats des contrôles sont donnés au tableau III.

TABLEAU III.

Essai	Méthode	U présent en supposant U=3,29 %	U ajouté	U attendu en supposant U=3,29 %	U trouvé
U ₂	Extraction éther Colorimétrie	1,280 mg	1,099 mg	2,380 mg	2,333 mg
	Polarographie	Id.	Id.	Id.	2,326 mg
U ₄	Extraction acétate d'éthyle (b) Colorimétrie	0,508 mg	0,476 mg	0,984 mg	1,065 mg

L'examen des résultats montre que les écarts entre deux mesures peuvent dépasser 10 %, mais ces écarts semblent être distribués au hasard, sans tendance systématique.

Nous prenons comme erreur sur la moyenne des résultats de l'uranium l'écart quadratique, soit 3 %.

TABLEAU IV.

Résultats des mesures d'uranium.

Essai	Prise en mg de l'échantillon	Méthode d'extraction	Méthode de mesure	Concentration en U dans l'échantillon
U ₁	38,8	Éther	Colorimétrie	3,02 %
			Polarographie	3,42 %
U ₂	17,3	Acétate d'éthyle procédé a	Colorimétrie	3,49 %
U ₅	8,45	Acétate d'éthyle procédé b	Colorimétrie	3,22 %

$$U = 3,3 \pm 0,1 \%$$

CONCLUSIONS.

En conclusion, l'analyse chimique de l'ytthrocrasite ne présentant pas d'altération visible conduit aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} \text{Pb} &= 0,90 \pm 0,01 \text{ \%}; \\ \text{U} &= 3,3 \pm 0,1 \text{ \%}; \\ \text{Th} &= 7,3 \pm 0,1 \text{ \%}. \end{aligned}$$

En utilisant les techniques d'extraction par solvant organique et des mesures colorimétriques et polarographiques, cette analyse peut être effectuée sur quelques milligrammes d'échantillon.

L'emploi de traceurs radioactifs est très utile pour l'analyse de Pb et nous paraît absolument indispensable dans l'analyse de Th en présence de zirconium, titane et terres rares. Alors que pour le Pb et le Th, on dispose de radio-isotopes commodes et faciles à préparer, il est difficile d'obtenir un bon traceur pour l'U. Ses isotopes à vie courte sont généralement des émetteurs α dont la mesure est peu commode et sont des noyaux fissionables, ce qui les rend très difficile à obtenir même en quantité minime.

Il nous semble sans intérêt de calculer l'âge de l'ytthrocrasite à partir du rapport chimique Pb/U + Th. Cet âge ne serait exact que si les conditions suivantes étaient remplies :

- 1° Qu'il n'y ait pas de plomb non radiogénique;
- 2° Qu'il n'y ait pas eu pendant l'histoire géologique du minéral de perte ou d'apport de Pb, U et Th.

La discussion des analyses isotopiques du plomb, dans l'article suivant, permettra de vérifier si ces conditions sont observées et de déterminer l'âge absolu avec sécurité.

Nous remercions l'Institut Interuniversitaire de Physique Nucléaire pour le soutien financier accordé à ces recherches, ainsi que la Commission de Géologie du Ministère des Colonies, le Musée Royal du Congo Belge et le Comité Spécial du Katanga.

Nous remercions également les Professeurs Y. DE MAGNÉE pour l'échantillon d'ytthrocrasite et pour les informations géologiques qui s'y rapportent et M.-E. DENAEYER pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches. Nous sommes particulièrement reconnaissants au Professeur L. CAHEN des fructueuses discussions sur l'interprétation géologique des résultats.

BIBLIOGRAPHIE.

- ADERCA, B., 1955, La mine des Kibara (Katanga, Congo-Belge). (*Ac. roy. des Sc. col.*, t. 3, fasc. 2, pp. 1-76.)
- BRONAUGH, H. J. and SUTTLE, J. F., 1953, Chelation of the rare earths elements as a function of pH using thenoyltrifluoroacetone. (*A. E. C. Report LA-1561*, pp. 1-32.)
- BUTTLAR, H. v. et ISAAC, N., 1952, Emploi de l'UX₁ comme radio-traceur dans le dosage du thorium. (*Bull. Centre de Phys. Nucl.*, Univ. Bruxelles, n° 36, pp. 1-8.)
- CAHEN, L., 1954, Géologie du Congo Belge. Ed. Vaillant-Carmanne, Liège.
- CAHEN, L. et JACOBS, T., Mesure préliminaire de l'âge absolu de l'Yttrocrasite de Mitwaba. (*Bull. Soc. belge de Géol., Pal. et Hydr.*, **60**, 9, p. 97.)
- CLINCH, J., 1956, The colorimetric determination of thorium using Thoron. (*An. Chim. Acta*, 14, pp. 162-171.)
- GEISS, J., 1954, Isotopen analysen an « gewöhnlichen Blei ». (*Z. f. Naturf.*, 9 a, pp. 218-227.)
- GRIMALDI, F. S. and LEVINE, H., 1954, The visual fluorimetric determination of uranium in low-grade ores. (*U. S. Geol. Surv.*, Bull. 1006, Part 6, pp. 43-48.)
- HAGEMAN, F., 1950, The isolation of actinium. (*J. Am. Chem. Soc.*, **72**, pp. 768-770.)
- HOLMES, A. and SMALES, A., 1948, Analysis of Bodmin Moor monazite for lead, thorium and uranium. (*Proc. R. Soc. Edinburgh*, Sect. B, 63, pp. 115-129.)
- HOUTERMANS, F. G., 1951, Ueber ein neues Verfahren zur Durchführung chemischer Altersbestimmungen nach der Blei-Methode. (*Sitz. Heidelberger Ak. Wiss.*, Jahrg. 1951, pp. 123-136.)
- KUZNETSOV, V. I., 1944, cité dans THOMASON, PERRY et BYERLY, 1949.
- LEGGE, D. I., 1954, Polarographic determination of uranium. (*An. Chem.*, **26**, pp. 1617-1621.)
- LÉVINE, H. and GRIMALDI, F. S., 1954, Mesityl oxide extraction method for thorium analysis. (*U. S. Geol. Survey*, Bull. 1006, part 21, pp. 177-184.)
- RODDEN, C. F. and WARF, J. C., 1950, in *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, chap. 1 et 2, Éd. Mac Graw Hill.
- SCHOELLER, W. R. and POWELL, A. R., 1955, *The Analysis of Minerals and Ores of the rarer Elements*. Éd. Griffin.
- THOMASON, P. F., PERRY, M. A. and BYERLY, W. M., 1949, Determination of microgram amounts of thorium. (*An. Chem.*, **21**, pp. 1236-1241.)
- VAN WAMBEKE, L., 1955, Étude pétrographique de quelques minéraux radioactifs des pegmatites congolaises. (*Bull. Soc. belge de Géol., Pal. et Hydr.*, **64**, pp. 432-445.)