

**Contribution à l'étude de la minéralogie, de la géochimie
et des méthodes de prospection des carbonatites à pyrochlore
au moyen des rayons X,**

par L. VAN WAMBEKE.

Centre d'Études Nucléaires, Mol-Donk.

RÉSUMÉ. — *Ce rapport est une contribution à l'étude des gisements de carbonatites à pyrochlore et au dosage du niobium en fluorescence X. Il démontre les vastes possibilités d'applications des rayons X en minéralogie, en géochimie et en prospection minière.*

Au point de vue de l'étude minéralogique et géochimique des carbonatites, nous préconisons l'emploi de la méthode combinée diffraction et fluorescence X et montrons son application à l'étude de la carbonatite de Lueshe où le niobium est concentré dans le pyrochlore et accessoirement dans l'aegyrine et le zircon. le strontium est également un élément géochimique caractéristique de la carbonatite de la Lueshe (Kivu, Congo Belge).

La deuxième partie de l'exposé traite de la prospection géochimique et géophysique des gisements de carbonatites qui sera limitée aux provinces pétrographiques alcalines. La prospection géochimique peut être facilitée par l'application de critères géochimiques et notamment l'association Nb-Sr qui est caractéristique tant dans les carbonatites que dans les sols et les chapeaux de fer et de manganèse dérivés des carbonatites. La prospection radiométrique facilite également le repérage des gisements de carbonatites à pyrochlore surtout quand elle est associée à la prospection géochimique. En relation avec les mesures radiométriques et chromatographiques effectuées sur le terrain, l'existence d'un nouveau gisement de niobium a été mis en évidence par des analyses spectrographiques X basées sur les critères géochimiques propres aux carbonatites.

La troisième partie de l'exposé traite du dosage du niobium en fluorescence X. Pour la prospection détaillée ainsi que pour l'évaluation rapide des réserves nous avons développé et mis au point quelques méthodes de dosage de niobium en fluorescence X. Il est apparu clairement que les méthodes directes de comptage et de mesures graphiques conviennent particulièrement bien pour le dosage du niobium dans les roches et les sols.

Les deux méthodes proposées ont une précision de moins de 12 % et une sensibilité suffisantes et, de plus, leurs rendements sont nettement supérieurs (100 à 200 analyses par jour) aux méthodes chromatographiques et chimiques qui ont été proposées antérieurement pour le dosage du niobium. Le seul inconvénient est que ces mesures doivent être effectuées en laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE.

APPLICATIONS DES RAYONS X
À L'ÉTUDE MINÉRALOGIQUE ET GÉOCHIMIQUE
DE LA CARBONATITE DE LA LUESHE (KIVU, CONGO BELGE).

I. — INTRODUCTION.

Les carbonatites se rencontrent dans les provinces pétrographiques alcalines et subsiliciques et sont associées génétiquement à des roches mélanocrates (dunites et pyroxénites micacées) ou à des roches leucocrates (syénites à néphéline) [1, 2, 3].

Bon nombre de carbonatites s'observent dans les anciens boucliers (Scandinavie, Canada, Afrique Centrale et Méridionale) mais leur mise en place est en général récente (Mésosoïque au Tertiaire) comme toutes les intrusions alcalines qui leur sont associées.

Pour une meilleure compréhension de l'exposé, nous avons adopté la classification minéralogique des carbonatites proposée par W. T. PECORA [1] en carbonatites simples et en carbonatites complexes. Cette classification permet aussi de mettre en évidence leur intérêt économique.

a) Les carbonatites simples.

A côté d'un certain nombre de silicates que l'on observe également dans les roches alcalines associées aux carbonatites simples (micas, olivine, pyroxène, néphéline, feldspaths), ces dernières sont surtout formées par des carbonates (calcite, dolomite, sidérite, ankérite, etc.).

Les minéraux accessoires les plus fréquents sont représentés par de l'apatite, de la magnétite, du pyrochlore, de la pérovskite, du rutile, de la barytine, de la fluorine, de la monazite et des sulfures (Pb, Cu, Fe, etc.). Une description minéralogique plus complète des carbonatites simples est donnée notamment dans les articles de W. T. PECORA [1], A. J. GINZBURG [3] et J. AGARD [4].

Ce premier type de carbonatite a été décrit dans bon nombre de régions : à Fen en Norvège [5]; à Alnö en Suède [6]; dans la presqu'île de Kola [7], dans la région de Mariopol [8] et en Yakoutie [3] en Union Soviétique; au Kaiserstuhl en Alle-

magne [9, 10, 11]; au lac Nipissing dans l'Ontario [12, 13], à Oka dans le Québec [14], à Aquila Ridge en Colombie Britannique [15], au Canada; dans les Bearsaw Mountains [16] du Montana, à Magnet Cove dans l'Arkansas [1], à Iron Hill dans le Colorado [17] aux États-Unis; à Jacupiranga dans le Sao Paulo [18], à Barreiro dans les Minaes Geraes [19], au Brésil; à Tamazert au Maroc [20] et surtout en Afrique centrale et méridionale [21] : Sukulu, Napak, Torro en Uganda [22], au Kenya [21], à Panda Hill au Tanganyika [23], au Mount Chilwa dans le Nyassaland [24], à Nkumbwa Hill en Rhodésie du Nord [25], à Chishanga en Rhodésie du Sud [26], à Palabora dans le Nord Transvaal [27], au Spitzkop dans l'Est Transvaal [28] et à la Lueshe au Kivu, Congo Belge [29].

Les carbonatites simples présentent un grand intérêt économique potentiel [voir également réf. 1, 3, 4, 11]. Elles constituent une source importante de niobium en Afrique centrale et méridionale, au Canada et au Brésil. Dans le gisement exploité de Mbeya décrit par A. P. FAWLEY et T. C. JAMES [23], les réserves sont évaluées à neuf millions et demi de tonnes à 0,3 % de Nb_2O_5 et à un million et demi de tonnes à 0,6 % de Nb_2O_5 . Les réserves du gisement de North Bay décrit par ROWE [12] atteindraient cinq millions de tonnes de minerais à 0,53 % de Nb_2O_5 et 0,039 % d' U_3O_8 . D'après GUIMARAES ⁽¹⁾ les réserves du gisement de Barreiro seraient beaucoup plus considérables encore que les chiffres précités. Les concentrations d'apatite dans un certain nombre de carbonatites peuvent devenir suffisamment importantes pour en permettre l'exploitation comme à Torro en Uganda où le pyrochlore est récupéré comme sous-produit. Des concentrations importantes d'apatite ont été observées en outre à Palabora, au Transvaal [27], à Jacupiranga [18] et à Barreiro [19] au Brésil, etc.

Sept millions de tonnes de minerais à 23 % de P_2O_5 ont été évalués pour la zone d'altération d'une carbonatite à Jacupiranga. D'après GUIMARAES ⁽¹⁾, les réserves de minerais phosphatés atteindraient à Barreiro nonante millions de tonnes à teneurs de 18 à 32 % de P_2O_5 . Certaines carbonatites ont fait l'objet d'une exploitation pour le magnétite comme à Fen en Norvège et à Alnö en Suède. A Fen, dix millions de tonnes de minerais de fer à 66-67 % ont été extraits [4]. La décompo-

⁽¹⁾ Communication personnelle.

sition des carbonatites de fer et de manganèse des carbonatites peut produire en surface des concentrations d'oxydes de fer ou de manganèse exploitables (gisement de manganèse de Mrima Hill au Kenya). D'autre part, dans un petit nombre de carbonatites on pourrait parfois envisager la récupération de l'uranium ou du thorium à partir de minéraux accessoires comme l'urano-thorianite ou encore comme sous-produit de l'extraction du niobium des pyrochlores suffisamment radioactifs (lac Nipissing et région de Bancroft, Ontario, Canada) [13, 20]. Enfin, nous signalerons que la vermiculite et la phlogopite se rencontrent dans quelques complexes à noyau de carbonatite en Afrique centrale et méridionale ainsi que dans la carbonatite de Tamazert au Maroc [20].

b) Les carbonatites complexes.

Les carbonatites complexes sont composées principalement par des carbonates complexes à terres rares surtout la bastnaésite associée le plus souvent à la barytine, à des oxydes de fer, des silicates et parfois à des carbonates simples comme la calcite (1). Les minéraux accessoires comprennent en ordre principal de la monazite, de la fluorine, de la thorite, des sulfures. Le pyrochlore, l'apatite et la magnétite si communs dans les carbonatites simples sont pratiquement absents [1].

Ce type de carbonatite plus rare que le précédent est représenté par le gisement de Mountain Pass en Californie [31], par celui de Karonge dans l'Urundi [32] et par certains filons des Gallinas Mountains dans le Nouveau-Mexique, aux États-Unis [33]. Au point de vue économique, les carbonatites complexes constituent la source la plus importante de terres rares et accessoirement la barytine est parfois exploitée comme à Mountain Pass. Il semble aussi que ce type de carbonatite puisse constituer une source possible de thorium [33, 34].

c) Les carbonatites de l'Afrique Centrale.

Les carbonatites de l'Afrique centrale sont concentrées principalement dans les régions de grabens et sont associées étroitement au volcanisme tertiaire. Un certain nombre de carbonatites simples principalement en Uganda, au Kenya et au Tan-

(1) La calcite est absente dans le gisement de Karonge en Urundi [32] mais, par contre, elle forme 60 % de la roche à Mountain Pass en Californie [31].

ganyika occupent le centre de foyers volcaniques plus ou moins érodés. Les carbonatites se rencontrent le plus souvent dans des complexes annulaires (ring structures) de roches alcalines [26].

Les carbonatites actuellement connues au Congo Belge sont les carbonatites simples à pyrochlore de la Lueshe au Kivu et les carbonatites complexes de Karonge en Urundi. En outre, un nouveau gisement de carbonatite a été reconnu au Kivu, au moyen d'analyses de sols par ses associations géochimiques déterminées au moyen de la technique de fluorescence X. D'autre part, M.-E. DENAEYER [35], au cours d'une mission pétrographique, a signalé l'existence d'un certain nombre de massifs de syénites feldspathoïdiques en bordure du fossé tectonique de la région des Grands Lacs.

II. — MINÉRALOGIE D'ÉCHANTILLONS DE CARBONATITES DE LA LUESHE.

La carbonatite de la Lueshe a déjà fait l'objet d'une description pétrographique par M. DE BÉTHUNE [36].

Des échantillons de carbonatite de la Lueshe fournis par la Minière des Grands Lacs ont été soumis à un examen minéralogique et géochimique par la méthode combinée diffraction et fluorescence X décrite ailleurs [37].

La minéralogie de ces échantillons est très simple et se décompose comme suit, par ordre d'importance :

- a) Calcite;
- b) Aegyrine;
- c) Pyrrhotine;
- d) Apatite;
- e) Pyrochlore;
- f) Biotite (lépidomélane).

L'aegyrine se présente en petits cristaux, bacillaires, vert foncé. Les propriétés optiques sont les suivantes : ZAC 85° à 86° ; $N_x = 1,76$; $N_z = 1,815$; X vert, Z jaune-vert; 2V très large. La pyrochlore s'observe en petits octaèdres gris verdâtre. Sa structure est cubique face centrée avec $a_0 = 10,374 \pm 0,015 \text{ \AA}$. L'apatite se rencontre en grains arrondis et translucides.

Une séparation magnétique a permis de définir la composition minérale suivante pour un des échantillons :

	% en poids.
Calcite	94,00
Aegyrine	4,30
Pyrrhotine	1,10
Apatite	0,30
Pyrochlore	0,30
	100,00

Par leur composition minéralogique, les échantillons analysés correspondent à uné ringite dont le type pétrographique a été défini par W. C. BRÖGGER [5].

D'autres échantillons analysés par la Minière des Grands Lacs ont donné les résultats suivants :

	% en poids.
Calcite	73,60
Feldspaths	6,78
Aegyrine	15,90
Apatite	1,96
Sulfures	1,36
Zircon	0,08

Nous signalerons aussi la présence de dolomite dans certains échantillons de carbonatites.

III. — GÉOCHIMIE

DES MINÉRAUX DE LA CARBONATITE DE LA LUESHE.

Quelques minéraux qui composent le carbonatite de la Lueshe ont été analysés du point de vue géochimique par fluorescence X et ont fourni quelques résultats intéressants.

1. La Calcite.

La calcite de la Lueshe est caractérisée par une teneur appréciable en Sr (8.800 ppm de SrO), tandis que la teneur en Ba ne dépasse pas 280 ppm. La substitution du Ca^{2+} par le Sr^{2+} peut s'expliquer par la similitude des rayons ioniques de ces deux alcalino-terreux (1,27 kX pour Sr^{2+} et 1,06 kX pour Ca^{2+}) et par leurs propriétés chimiques très voisines [1, 38].

2. L'Aegyrine.

L'aegyrine de la Lueshe est titanifère et manganésifère. Sa teneur en Mn ne dépasse cependant pas 0,5 %. D'autre part, le Ti est un élément fréquent dans les pyroxènes et se substitue au Fe^{3+} (rayons ioniques du Fe^{3+} et $\text{Ti}^{3+} = 0,69 \text{ kX}$). On observe également la présence de Zr (300 à 400 ppm de Zr) ainsi que des traces de Sr. Pour le Zr^{4+} on admet généralement une substitution de Si^{4+} [38]. L'aegyrine contient en outre 780 ppm de Nb_2O_5 . Ce fait ne semble pas avoir été observé auparavant dans les pyroxènes et pourrait s'expliquer par une substitution de Ti^{3+} ou de Ti^{4+} (r.i. 0,69 kX par Nb^{5+} (r.i. 0,69 kX) ou par une substitution de (CaTi) par (NaNb).

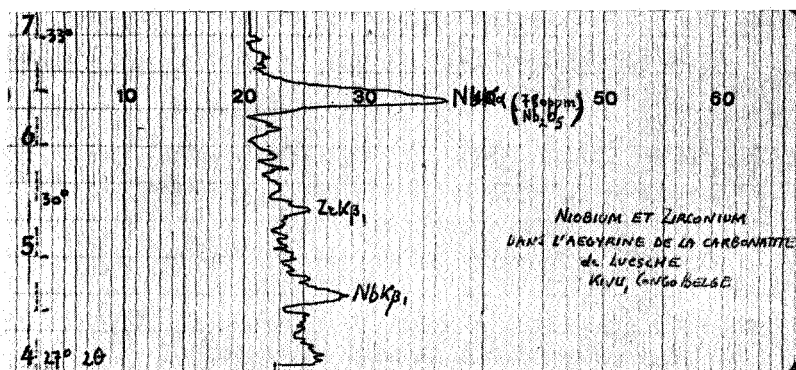


FIG. 1. — Présence de niobium et de zirconium dans l'aegyrine du gisement de carbonatite à pyrochlore de la Lueshe (Kivu).

3. L'Apatite.

Tout comme la calcite, l'apatite de la Lueshe contient entre 4.000 et 6.000 ppm de strontium et seulement 45 ppm de baryum.

4. Le Pyrochlore.

Les pyrochlores de la Lueshe présentent quelques particularités géochimiques intéressantes. Le rapport $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ est élevé et supérieur à 50. La teneur en strontium varie entre 4.000 et 7.000 ppm, tandis que le baryum ne s'observe qu'en traces (moins de 60 ppm). Les teneurs en terres rares sont très faibles et les terres cériques dominent. Les pyrochlores sont radioactifs, en général, avec des faibles teneurs en thorium (de 0,005 à 0,2 % de ThO_2) et des teneurs plus élevées en uranium (de 0,01 à 1 % de U_3O_8). Les teneurs en fer et en zirconium n'excèdent pas 0,5 %.

5. Le Zircon.

Les zircons de la carbonatite de la Lueshe contiennent des terres rares et entre 100 et 300 ppm de Nb_2O_5 .

IV. — CONCLUSIONS DES ANALYSES.

Les échantillons de carbonatites analysés en provenance de la Lueshe sont caractérisés géochimiquement par un rapport Nb_2O_5/Ta_2O_5 élevé. Le niobium est distribué dans trois minéraux : le pyrochlore, l'aegyrine et le zircon. La teneur moyenne en Nb_2O_5 pour six échantillons de carbonatites atteint 0,314 %. Des analyses de sols ont montré en outre un net enrichissement en niobium.

La teneur moyenne en strontium de plusieurs échantillons riches en calcite est de 7.000 ppm. Les mesures ont montré une relation étroite entre les teneurs en strontium et calcium. Le rapport % Sr/% Ca est voisin de 0,019 %. Dans leur étude de la géochimie du strontium dans les roches ignées et les sédiments, TUREKIAN et KULP [39] n'ont malheureusement pas traité le cas des carbonatites et ne donnent que peu de renseignements sur les teneurs en strontium des syénites néphéliques. D'après NOLL [40], la teneur moyenne en strontium des syénites néphéliques est de 12.000 ppm. Cette teneur est assez nettement inférieure à celle des carbonatites. En effet, HIGAZY [41], RUSSEL et d'autres [42] et PECORA [1] ont montré que les teneurs moyennes en strontium des carbonatites varient de 2.560 à 7.780 ppm tandis que les teneurs en baryum oscillent entre 88 et 1.985 ppm. Les échantillons de la Lueshe analysés, riches en calcite, se classent donc dans les carbonatites riches en strontium.

DEUXIÈME PARTIE.

LES MÉTHODES DE PROSPECTION DES GISEMENTS DE NIOBIUM LIÉS AUX CARBONATITES.

I. — INTRODUCTION.

L'importance croissante des carbonatites à pyrochlore comme source de niobium nous a incité à rechercher une méthode de prospection géochimique applicable à ce type de gisement. Comme, d'autre part, les pegmatites granitiques et certains

massifs intrusifs comme les Younger granites de Nigeria [43] peuvent également renfermer du niobium à côté du tantale sous la forme de colombo-tantalite et accessoirement de pyrochlore-microlite, il était indispensable, pour distinguer entre les deux types de minéralisation de niobium, de dégager une méthode de prospection géochimique propre aux carbonatites. Nous avons donc effectué une étude géochimique d'un certain nombre d'échantillons qui comprennent des sols, des carbonatites et des concentrés alluvionnaires, et des oxydes de fer et de manganèse. Les échantillons analysés proviennent de la Lueshe (Kivu, Congo Belge), de Barreiro (Minas Geraes, Brésil), de Kaiserstuhl (Bade, Allemagne) ainsi que d'un nouveau gisement de carbonatite congolais.

II. — LA PROSPECTION DES CARBONATITES A PYROCHLORE.

La prospection des carbonatites à pyrochlore comprend deux phases principales :

1. *La prospection préliminaire* : a pour but de déceler des anomalies primaires ou secondaires qui peuvent correspondre à un gisement de carbonatite à pyrochlore. Elle peut être réalisée conjointement par un levé radiométrique et par une analyse géochimique basée sur une détermination semi-quantitative des critères géochimiques propres aux carbonatites à pyrochlore.

2. *La prospection détaillée* : détermine l'extension et l'intensité de l'anomalie du niobium au moyen d'analyses de sols. Elle peut être parfois avantageusement associée au levé magnétique.

1. La prospection préliminaire.

Comme les carbonatites à pyrochlore sont génétiquement associées à des magmas alcalins, la prospection préliminaire peut être limitée aux provinces pétrographiques alcalines, caractérisées par des intrusions ignées leucocrates ou mélanocrates. La région des grabens du Congo Belge est spécialement indiquée pour la prospection des carbonatites puisqu'on y a reconnu non seulement une série d'intrusions de syénites à népheline [35, 44] mais également l'existence de carbonatites simples à la Lueshe [29] et de carbonatites complexes à

Karonge [32]. De plus, un nouveau gisement a été mis en évidence suite à des observations radiométriques et chromatographiques sur le terrain et surtout par l'application des critères géochimiques décrits ci-dessous.

A. — La prospection radiométrique.

La prospection radiométrique constitue un appoint précieux pour la prospection géochimique des gisements de carbonatites à pyrochlore. Elle permet en effet d'éliminer dans une région considérée comme favorable un certain nombre de zones peu intéressantes pour des prélèvements systématiques. Les carbonatites en effet se distinguent habituellement des autres roches carbonatées par une radioactivité plus prononcée. Cette radioactivité est due à l'uranium, au thorium ou le plus souvent à ces deux éléments et à leurs produits de filiation qui sont distribués dans quelques minéraux accessoires comme le pyrochlore, le monazite, l'uranothorianite, la thorite, le zircon, etc. Lors des processus d'altération, ces minéraux accessoires se concentrent dans les sols résiduels ou d'éluvion qui sont en général plus radioactifs que les carbonatites dont ils dérivent. Cette radioactivité se retrouve également dans beaucoup de chapeaux de fer et de manganèse formés aux dépens des carbonatites.

La prospection radiométrique sera de préférence effectuée au moyen d'un compteur très sensible comme le scintillomètre. Les gisements de niobium de North Bay dans l'Ontario au Canada ont été découverts au cours d'une campagne de prospection radioactive [13]. Le grand gisement de Barreiro a également fait l'objet d'un levé aérien au scintillomètre.

En associant les mesures radiométriques sur le terrain et l'analyse géochimique d'échantillons radioactifs, il est donc permis d'accélérer dans une certaine mesure la prospection de gisements de niobium liés aux carbonatites.

B. — La prospection géochimique préliminaire.

La prospection géochimique préliminaire des carbonatites à pyrochlore peut être résolue par l'application de critères géochimiques adéquats. Dans ce paragraphe, nous nous sommes principalement attaché à mettre en évidence quelques associations géochimiques qui peuvent être utilisées pour le repérage des carbonatites à partir de l'analyse spectrographique de roches, de sols ou d'autres matériaux.

a) L'analyse des roches carbonatées. — Dans une région considérée comme favorable, la distinction entre les carbonatites et les autres roches carbonatées est souvent difficile pour le géologue de terrain, surtout s'il opère en région tropicale. Cette distinction est basée sur un certain nombre de critères géochimiques qui peuvent être résumés comme suit :

a.1 Les carbonatites se distinguent nettement des autres roches carbonatées par une *teneur élevée en niobium* mais très variable d'un gisement à l'autre (100 à plus de 10.000 ppm de Nb_2O_5). Un *rapport Nb/Ta élevé* et compris entre les valeurs extrêmes 20 et 390 caractérise les carbonatites. Ce rapport pour les autres roches ignées varie seulement entre 0,4 et 17,3 [38, 45].

a.2 Comparativement aux autres roches carbonatées, les carbonatites sont caractérisées par un *enrichissement très net en strontium*. Les teneurs en strontium s'échelonnent d'après les données de la littérature, confirmées par nos mesures entre 2.500 et 7.750 ppm [1, 41]. La teneur moyenne des autres roches carbonatées atteint seulement 640 ppm de strontium [39]. Nous signalerons cependant que certains filons carbonatés sont également riches en strontium.

a.3 Les carbonatites sont également *enrichies en terres rares* et particulièrement en terres cériques. La teneur varie mais peut atteindre plusieurs centaines à plusieurs milliers de ppm. SMITH [21] signale des teneurs de 1.000 et 4.000 ppm de cérium et lanthane dans des échantillons de carbonatites du Mount Chilwa au Nyassaland.

La teneur des autres roches carbonatées ne dépasse pas quelques dizaines de ppm, exception faite pour quelques calcaires métamorphiques.

a.4 L'enrichissement en phosphore et en baryum de certaines carbonatites n'est pas aussi caractéristique. Certains sédiments carbonatés peuvent en effet contenir de la barytine (Nevada, Arkansas) ou des nodules phosphatés.

a.5 Les carbonatites sont également plus riches en *titane* et *zirconium* que la plupart des autres roches carbonatées.

Il résulte de l'ensemble de ces faits que les critères géochimiques les plus caractéristiques pour permettre une distinction nette entre les carbonatites et les autres roches carbonatées,

sont constitués par la présence de *quantités anormales de Nb, Sr et accessoirement de Ba, de terres rares, P, Ti, Zr et ainsi par leur radioactivité*. Les carbonatites donnent donc une anomalie géochimique primaire très caractéristique par rapport aux

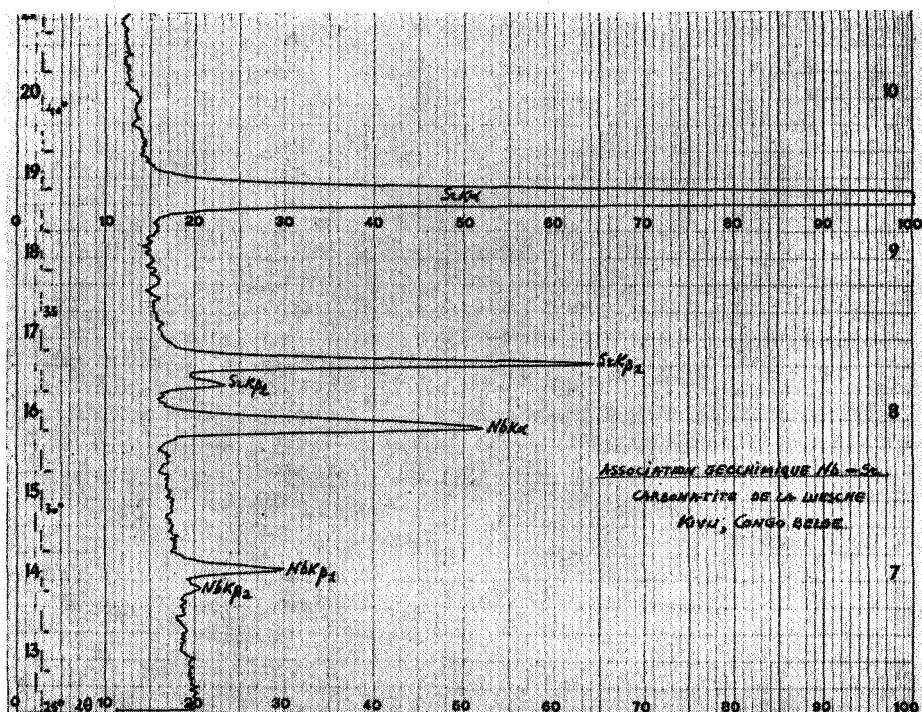


FIG. 2. — Association géochimique niobium-strontium dans la carbonatite de la Lueshe.

autres roches carbonatées. Dans un petit nombre de cas cependant, les intrusions de roches alcalines peuvent donner naissance à des gisements pyrométasomatiques dans des calcaires cristallins qui présentent alors de grandes analogies géochimiques avec les carbonatites. A Barreiro (Brésil), les solutions minéralisantes du magma résiduel alcalin ont remplacé préférentiellement les formations calcaires du toit. Il en a résulté un enrichissement très marqué en terres rares, Nb, Ti, Fe, P,

Sr, Ba. La carbonatite du Kaiserstuhl est aussi considérée comme un gîte pneumatolytique par SCHRÖCKE [11]. *L'association géochimique Nb-Sr, accompagnée éventuellement d'autres*

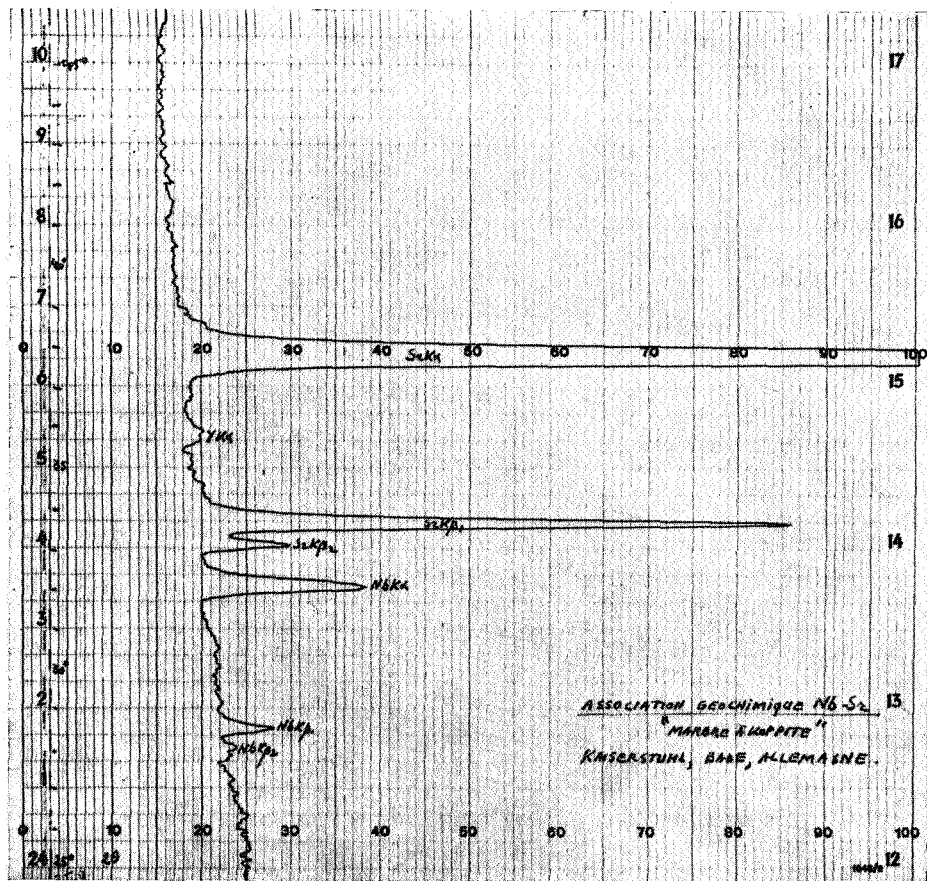


FIG. 3. — Association géochimique niobium-strontium dans la carbonatite du Kaiserstuhl (Bade, Allemagne).

éléments typiques des carbonatites, peut être facilement mise en évidence au moyen de la fluorescence X. Les figures 2 et 3 montrent deux spectres partiels de fluorescence X, l'un provient de la carbonatite de Lueshe, l'autre de la « carbonatite »

du Kaiserstuhl. On y observe les mêmes associations géochimiques du Nb et du Sr. Le tantale est pratiquement absent.

b) L'analyse des concentrés alluvionnaires et des pyrochlores. — L'analyse des concentrés alluvionnaires

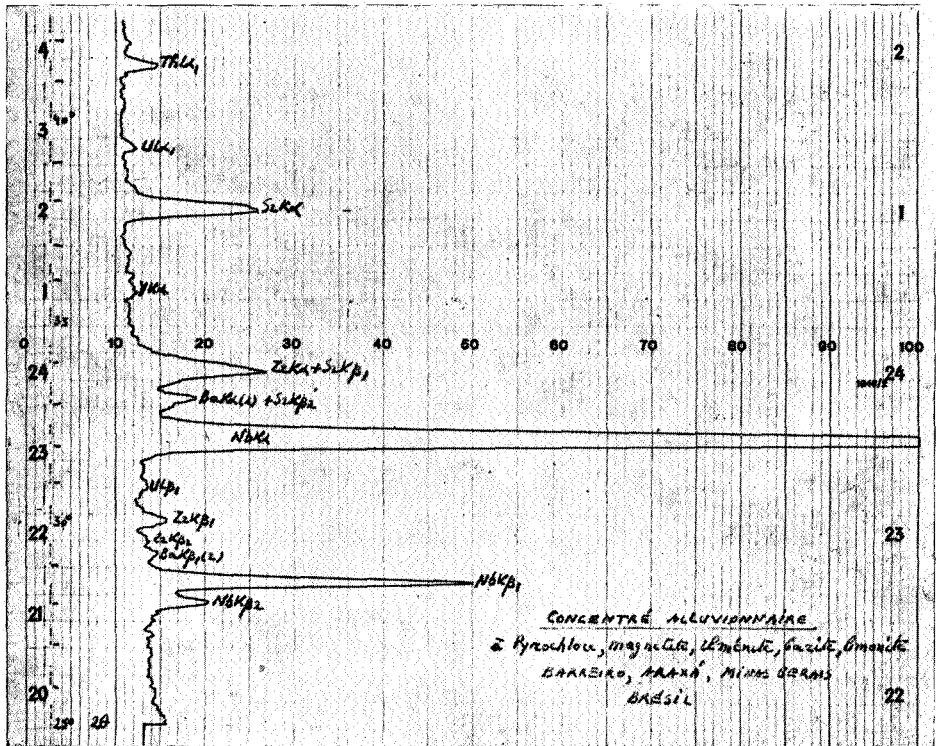


FIG. 4. — Présence de Nb ($Nb > Ta$) et de teneurs anormales en Ba et Sr dans un concentré alluvionnaire localisé près du gisement pyrométasomatique de Barreiro (Minas Geraes). Ce concentré contient du pyrochlore, de la magnétite, de l'ilménite, de la barytine, de la limonite.

peut être utile en prospection préliminaire. Les concentrés alluvionnaires dérivés de roches métamorphiques, de pegmatites ou des roches ignées sont pauvres en strontium. Les teneurs en strontium n'excèdent habituellement pas 100 ppm. Par contre, les concentrés formés aux dépens des carbonatites

présentent un certain enrichissement en strontium de 200 à plus de 1.000 ppm. Le fait a été observé dans la rivière Lueshe où le pyrochlore et l'apatite strontifères se concentrent dans les placers avec d'autres minéraux comme le zircon. A Barreiro,

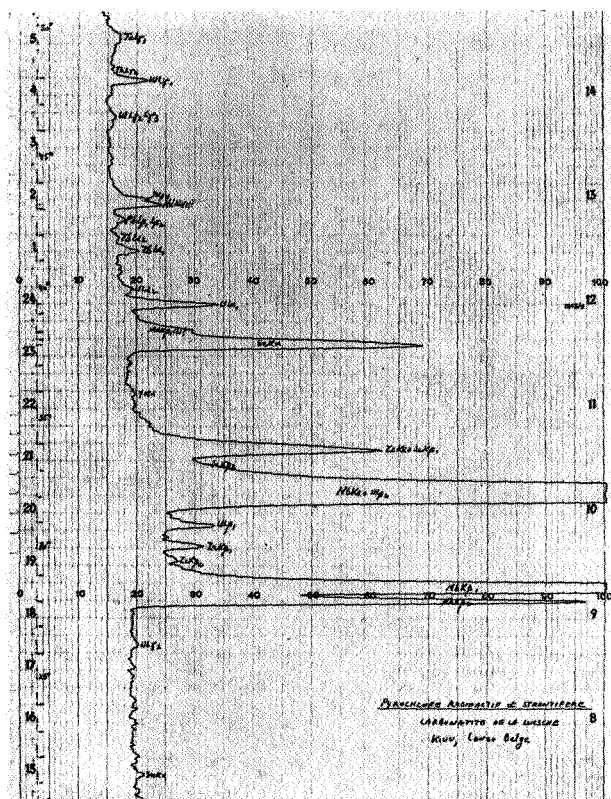


FIG. 5. — Pyrochlore radioactif typique des carbonatites montrant une teneur anormalement élevée en Sr et un rapport Nb/Ta élevé (Lueshe).

les concentrés alluvionnaires au voisinage immédiat du gisement présentent également des teneurs anormalement élevées en strontium et baryum. La figure 4 montre le spectre partiel d'un de ces concentrés.

Les concentrés analysés contenaient de la limonite, de l'ilmé-
nite, de la magnétite, du pyrochlore, de la barytine, etc. *La*
présence simultanée de Nb avec un rapport Nb/Ta élevé et de Sr,
ce dernier en teneur anormale, peut être l'indice de la présence

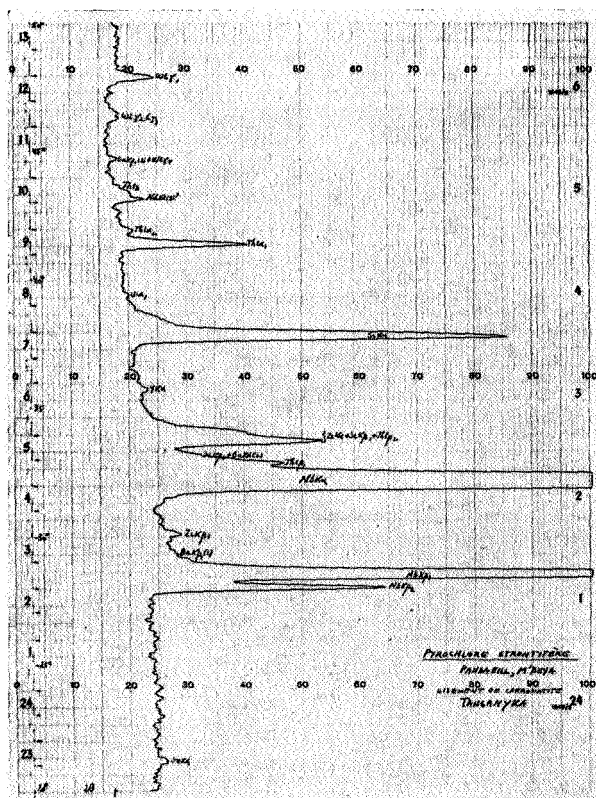


FIG. 6. — Pyrochlore radioactif typique de carbonatite montrant une teneur anormalement élevée en Sr et Ba et un rapport Nb/Ta très élevé (Mbeya, Tanganika).

d'un gisement de carbonatite. Si, d'autre part, un examen minéralogique révèle la présence de pyrochlore dans ce concentré, une analyse spectrographique de ce minéral peut donner des indications précieuses sur l'existence d'un gisement de

carbonatite et peut ainsi permettre de limiter la prospection préliminaire à un bassin déterminé. En effet, *les pyrochlores* des gisements de carbonatites présentent les caractères géochimiques propres à ces roches. On y observe un *rapport Nb/Ta*

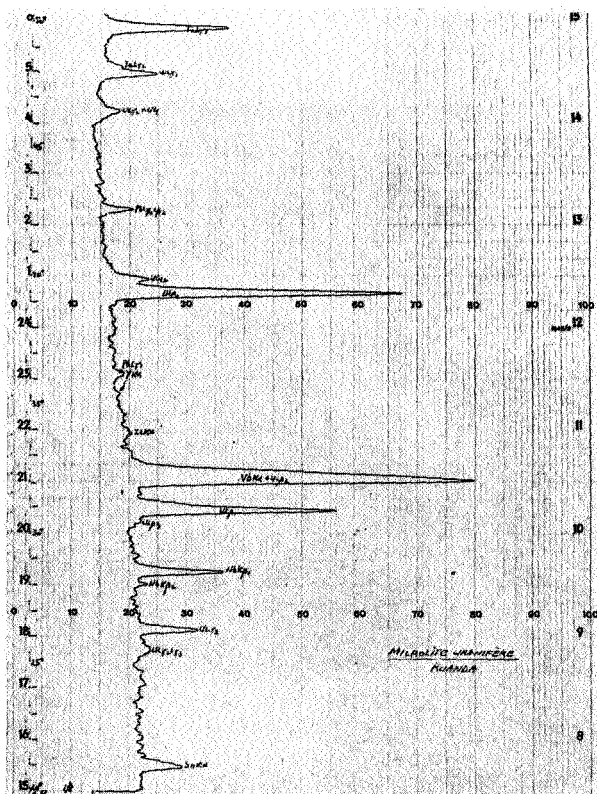


FIG. 7. — Microlite radioactive riche en Nb de pegmatite granitique. On y note l'absence de Sr (Ruanda).

élevé et une teneur appréciable en Sr. Les figures 5, 6 et 7 montrent l'analyse spectrographique partielle de deux pyrochlores de carbonatites (Lueshe et Mbeya, Tanganyika) et d'une microlite uranifère d'une pegmatite granitique (Ruanda). Dans ce dernier minéral, le strontium est pratiquement absent.

c) L'analyse des sols et des chapeaux de fer et de manganèse des gisements de carbonatites à pyrochlore.

Les sols. — Les sols de résiduels ou d'éluvion formés à partir de carbonatites à pyrochlore présentent des particularités géochimiques qui permettent leur utilisation en prospection géochimique préliminaire ou détaillée. Ils reflètent bien la composition chimique des carbonatites tout au moins en ce qui concerne un certain nombre d'éléments qui sont précisément les plus utiles pour la prospection géochimique, c'est-à-dire le Nb et le Sr et accessoirement le Ba, les terres rares, le P, etc.

Les sols des carbonatites présentent un enrichissement très net en Nb par rapport aux carbonatites elles-mêmes, fait qui avait déjà été signalé par A. P. FAWLEY et T. C. JAMES, en Tanganyika [23]. Les teneurs dépassent assez couramment 1 % de Nb₂O₅, voire plus de 2 % de Nb₂O₅. Cet enrichissement est dû à une concentration des minéraux résistant à la décomposition chimique et mécanique tels que pyrochlore, pérovskite et parfois pyroxène (Lueshe) dans les sols. D'autre part, le strontium donne également une anomalie géochimique dans les sols dérivés de carbonatites malgré la lixivation assez aisée de cet élément lors des processus d'altération superficielle.

L'association géochimique Nb-Sr, un rapport Nb/Ta élevé et une haute teneur en Nb caractérisent les sols formés par décomposition des carbonatites niobifères. Cette association géochimique est illustrée par les spectres partiels de fluorescence pris sur un sol manganésifère de la Lueshe (fig. 8), sur un sol de Barreiro (fig. 9), sur une latérite d'un nouveau gisement de carbonatite à pyrochlore (fig. 10). Le tableau donne quelques analyses de sols congolais, formés à partir de carbonatites, pour le niobium et le strontium.

Type d'échantillon	ppm Nb ₂ O ₅	ppm SrO
Sol manganésifère, Lueshe	7.400	7.100
Latérite, nouveau gisement	11.590	3.250
Latérite, nouveau gisement	12.600	3.300
Latérite, nouveau gisement	11.000	3.300

Le tableau suivant donne la composition chimique moyenne de quelques latérites pour un certain nombre d'éléments :

10- 200 ppm : Y, Zr, Zn, Cu, Pb, Th, U, Rb, Ta, Ba avec $\text{Th} > \text{U}$.

200- 5.000 ppm : Terres cériques (Ce, Nd, La), Sr.

500-50.000 ppm : Fe, Mn, Ti, Nb avec $\text{Nb} \gg \text{Ta}$.

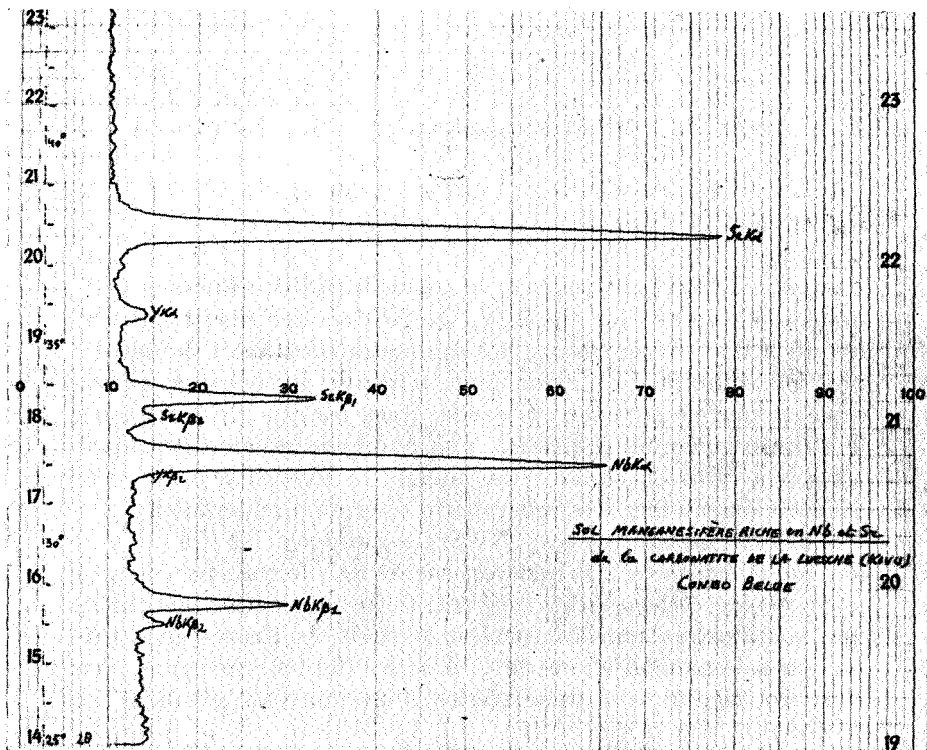


FIG. 8. — Association géochimique Nb-Sr dans un sol manganésifère du gisement de la Lueshe.

Les chapeaux de fer et de manganèse. — La décomposition des carbonates de fer et de manganèse très fréquents dans les carbonatites ainsi que la présence d'oxydes de fer et de titane (magnétite, hématite, ilménite, rutile, etc.) peuvent donner lieu à des concentrations superficielles d'oxydes de Fe, Mn, Ti, sous la forme d'un chapeau de fer et de manganèse.

Des échantillons d'un chapeau de fer et de manganèse radioactifs en provenance d'un nouveau gisement de carbonatite congolais ont donné des résultats intéressants à cet égard. Il apparaît nettement que l'analyse spectrographique des chapeaux de fer peut donner parfois des renseignements précieux

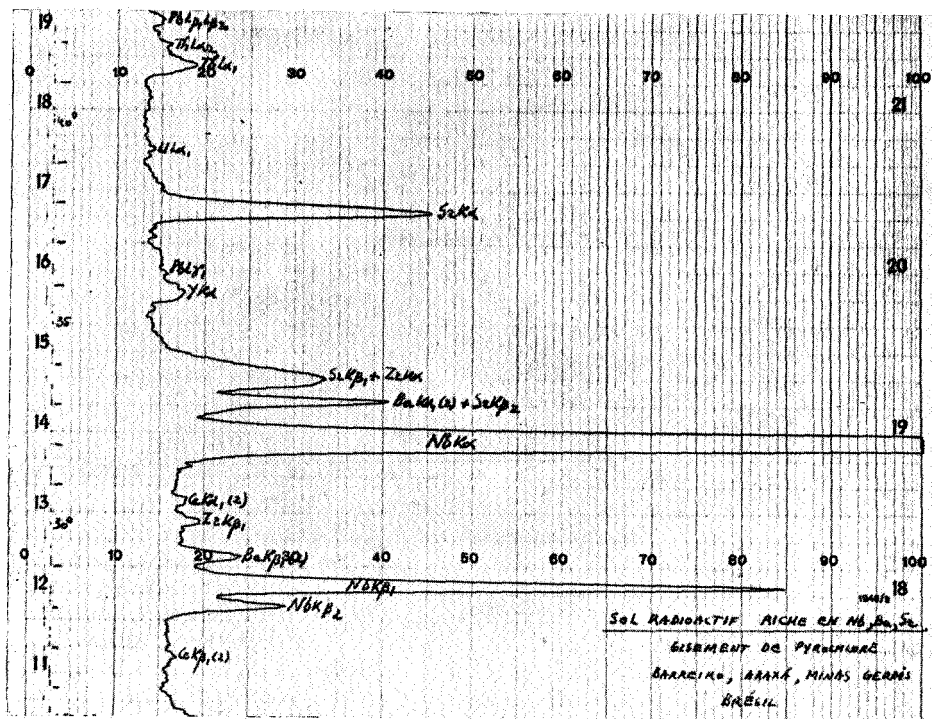


FIG. 9. — Association géochimique du Nb-Sr et Ba dans un sol radioactif du gisement de Barreiro (Brésil).

sur l'association géochimique que l'on rencontrera en profondeur [voir également 46 et 47].

La nouvelle carbonatite paraît avoir une composition géochimique et minérale beaucoup plus complexe que celle de la Lueshe. Les oxydes superficiels sont surtout formés d'hématite et accessoirement d'ilménite et magnétite plus ou moins manganésifères. Ils sont accompagnés d'oxydes de manganèse. Dans

ces oxydes se rencontrent l'association géochimique observée dans les latérites, avec des teneurs appréciables en Ba, et on y note en outre la présence d'une série d'éléments métalliques intéressants provenant vraisemblablement de la décomposition de sulfures et de sulfoarséniures. La composition de ces oxydes est très variable d'un échantillon à l'autre.

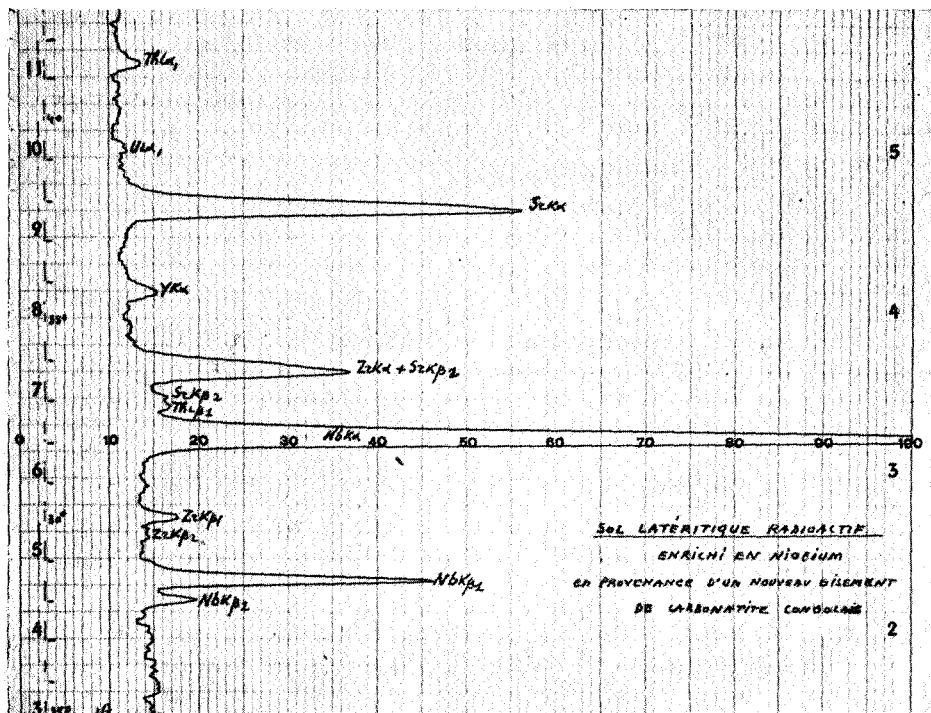


FIG. 10. — Association géochimique Nb-Sr dans une latérite radioactive d'un nouveau gisement de carbonatite congolais (Kivu).

Les teneurs en Nb et en Sr déterminées par rayons X sur quelques échantillons sont les suivants :

ppm Nb ₂ O ₅	ppm SrO
435	2.360
535	2.380
1.335	1.480

Le rapport Nb/Ta est très élevé comme dans les latérites.
Le tableau suivant donne quelques éléments détectés :

- 10- 200 ppm : U, Zr, Y, Th, Ta avec U > Th.
- 5-15.000 ppm : Co, Zn, Bi, Ni, Cu, As, Terres cériques (Ce, La, Nd).
- 2.000-50.000 ppm : Ba, Ti.
- > 50.000 ppm : Fe, Mn.

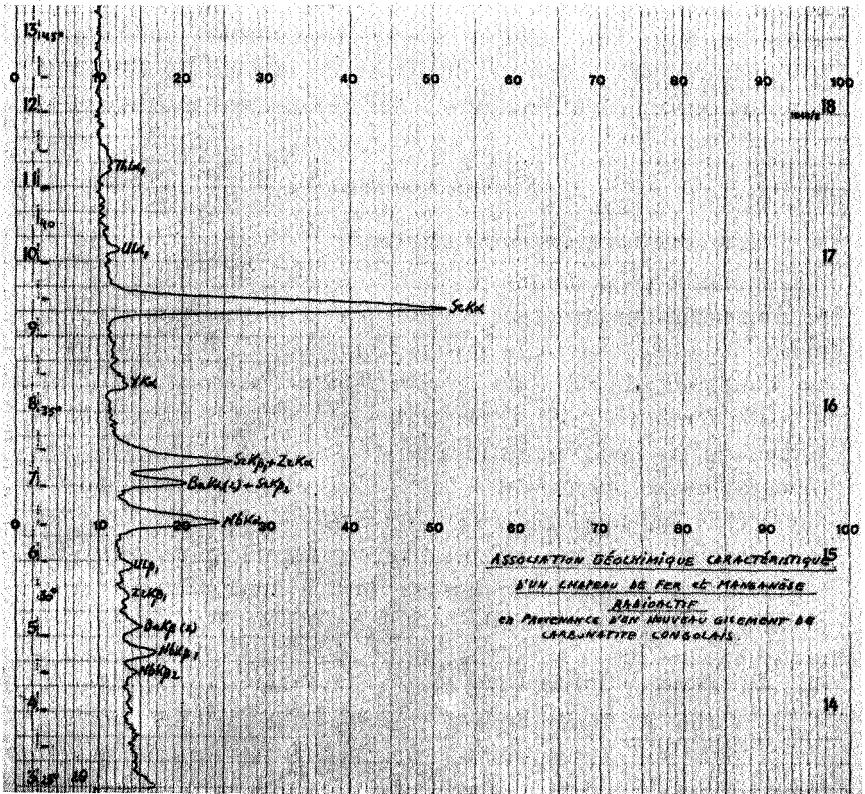


FIG. 11. — Association géochimique Nb, Sr, Ba dans un chapeau de fer et manganèse radioactif en provenance d'un nouveau gisement de carbonatite congolais.

Les teneurs en éléments métalliques (Co, Zn, Ni, Bi, Cu) varient dans une large mesure mais peuvent dépasser 1 % dans certains échantillons.

Il est difficile de pouvoir affirmer si l'on se trouve en présence de filons ou d'amas localisés dans la carbonatite mais le fait le plus intéressant est que l'on retrouve l'association géochimique propre aux carbonatites Nb, Sr, Ba, Ti, terres cériques (voir fig. 11) et une variété assez grande d'autres éléments (Co, Zn, Ni, Cu). Les analyses spectrographiques démontrent l'intérêt croissant des chapeaux de fer et de manganèse dans le domaine de la prospection des gisements filoniens ou non. Une analyse spectrographique et radioactive systématique des chapeaux de fer et de manganèse congolais pourrait certainement conduire à des découvertes intéressantes.

2. La prospection détaillée.

A. — La prospection géochimique détaillée.

L'anomalie géochimique primaire ou secondaire de Nb et du Sr d'une carbonatite étant repérée par la prospection préliminaire, on passe alors à la prospection détaillée qui sera basée sur l'anomalie du Nb dans les sols. Cette prospection détaillée à maille serrée (5 à 30 m) permettra de délimiter approximativement le gisement en surface en tenant compte des facteurs topographiques, climatiques, etc. Une attention particulière devra être également portée sur d'autres éléments qui peuvent être économiquement intéressants comme le phosphore. La technique utilisée pour le dosage du Nb aussi bien en prospection géochimique détaillée est donnée plus loin (3^e partie).

B. — La prospection magnétique.

Les carbonatites renferment très souvent des minéraux qui présentent une susceptibilité magnétique élevée comme la magnétite, l'ilménite, le pyrrhotine. Ces minéraux, quand ils sont disséminés dans les carbonatites, peuvent servir à localiser les intrusions de carbonatites et dans d'autres cas les amas de magnétite ou d'ilménite associés génétiquement à ces roches. A Barreiro, un levé magnétique a permis de préciser la structure interne du gisement [19].

TROISIÈME PARTIE.

**MÉTHODES DE DOSAGE DU NIOBIUM
UTILISÉES POUR LA PROSPECTION GÉOCHIMIQUE
ET POUR L'ÉVALUATION DE GISEMENTS DE NIOBIUM
LIÉS AUX CARBONATITES.**

I. — INTRODUCTION.

Différentes méthodes chimiques ou physiques ont été proposées pour le dosage du niobium et peuvent être classées en plusieurs catégories :

1. L'absorptiométrie.
2. La chromatographie.
3. L'extraction par solvants.
4. La spectroscopie optique.
5. La fluorescence X.

1. L'absorptiométrie.

Cette méthode consiste à doser le niobium par la mesure de l'absorbance du complexe sulfocyanure jaune et est effectuée en général après une extraction par solvant du complexe [48, 49]. Cette technique a été adoptée notamment par F. N. WARD et A. P. MARRAZINO [50] pour la détermination de traces de niobium (25 à plus de 2.000 ppm) dans les roches et est aussi appliquée en prospection géochimique. Une méthode assez semblable a été proposée par A. E. O. MARZYS [51] pour la détermination simultanée du niobium et du tantale et est utilisée en Afrique centrale pour le dosage du niobium dans les sols et dans les carbonatites. L'analyse du niobium au moyen du complexe sulfocyanure demande de grandes précautions expérimentales [52] car la formation de ce complexe dépend d'un grand nombre de facteurs (concentration, acidité, température). De plus, les interférences sont assez nombreuses. Une erreur quadratique moyenne de 10 % sur un dosage n'est pas rare (communication personnelle de M. PRIGOGINE).

Une autre méthode absorptiométrique de dosage de niobium est basée sur la couleur jaune produite par l'addition de H_2O_2 à une solution sulfurique [53].

2. La chromatographie.

E. C. HUNT, A. A. NORTH et R. A. WELLS [54] ont proposé une méthode chromatographique sur papier pour dosage du niobium en prospection géochimique. Cette méthode permet de mesurer jusqu'à 5 ppm de Nb et d'effectuer un nombre assez important d'analyses par jour (60 échantillons), mais la précision obtenue n'est pas grande (± 50 %).

D'autres auteurs ont développé une technique fort semblable [55, 56] pour la détection du niobium.

3. L'extraction liquide-liquide.

L'extraction liquide-liquide est surtout utilisée dans le traitement des minerais de niobium et de tantale pour l'obtention d'oxydes assez purs [57, 58, 59].

4. La spectroscopie optique.

La spectroscopie optique a été employée par beaucoup d'auteurs [60, 61] pour le dosage de faibles teneurs de niobium. La limite de détection du niobium est très variable (10 à 100 ppm) en fonction de l'appareillage utilisé et de la composition de la matrice.

5. La fluorescence X.

Plusieurs auteurs [62, 63, 64, 65] ont proposé la fluorescence X pour le dosage du niobium et du tantale. La plupart des techniques ont été effectuées sur des concentrés de minerais ou ont servi à vérifier les séparations chimiques obtenues. Une précision assez bonne est obtenue (5 %) même dans les cas assez compliqués. CAVANAGH a développé une méthode pour la détermination de traces de Nb et Ta [66]. STEVENSON a appliqué la fluorescence X pour le dosage du Nb dans des échantillons de la carbonatite de North Bay [67].

Il résulte des faits cités plus haut que le dosage du niobium est difficile et que la précision habituellement obtenue n'est pas très grande.

De plus, les analyses chimiques de ce métal sont longues et demandent un grand nombre de séparations. L'attaque plus ou moins poussée des matériaux à analyser est une autre cause d'erreur qui intervient surtout dans les dosages chimiques du niobium à partir des minerais.

II. — LES MÉTHODES DE DOSAGE DU NIOBIUM
EN FLUORESCENCE X
ET LEURS APPLICATIONS A LA PROSPECTION GÉOCHIMIQUE
ET A L'ÉVALUATION DES GISEMENTS.

L'appareil utilisé pour le dosage du niobium était un spectromètre Norelco-Philips comprenant un tube au tungstène et un compteur à scintillation comme détecteur. La plupart des mesures ont été effectuées au moyen d'un cristal analyseur de fluorure de lithium.

Dans le but de développer des méthodes de dosage rapides, suffisamment précises et valables tant pour la prospection géochimique que pour l'évaluation des gisements de carbonatites, nous avons examiné les différentes possibilités offertes par les spectromètres à rayons X dans le domaine de l'analyse quantitative.

Nous avons commencé les dosages de niobium par la méthode classique de standard interne pour développer ensuite des méthodes directes d'analyse quantitatives [65] qui permettent d'obtenir de grands rendements avec une précision suffisante. Les échantillons analysés par ces différentes méthodes étaient constitués par des carbonatites, des sols et des oxydes de fer et de manganèse à teneurs variables en niobium (400 à plus de 12.000 ppm Nb_2O_5).

Les résultats obtenus sur 5 échantillons de carbonatite concordent bien avec ceux déterminés par voie chimique, mais étant donné les écarts trouvés par les méthodes chimiques sur les mêmes échantillons mesurés dans deux laboratoires différents, il est difficile actuellement de pouvoir indiquer la méthode la plus précise pour le dosage du niobium. D'après CAMPBELL et CARL [63] la précision obtenue par la méthode du standard interne en fluorescence X est de l'ordre de 5 % dans le cas du niobium et du tantale dans les concentrés.

Cependant, nous ferons remarquer que le dosage du niobium par fluorescence X présente de multiples avantages par rapport aux méthodes chimiques. Ces avantages peuvent se résumer comme suit :

1. La fluorescence X ne demande aucune séparation chimique préalable.

2. Les éléments qui interfèrent dans les méthodes chimiques (Ta, Ti surtout) sont nettement séparés en fluorescence X.

3. Le rendement des analyses par fluorescence X est nettement supérieur à celui des méthodes chimiques.

Nous examinerons successivement les différentes méthodes d'analyses par fluorescence X qui ont été appliquées et nous donnerons des indications sur leurs différentes possibilités au point de vue du problème qui nous occupe.

1. La préparation des échantillons.

Afin d'éviter les erreurs de mesures dues à la dimension des grains, les échantillons à analyser ont été d'abord broyés très finement puis tamisés à — 200 mesh. Dans le cas des méthodes du standard interne et de dilution où l'addition d'une quantité déterminée de l'élément de comparaison est nécessaire, la poudre est homogénéisée dans un mélangeur qui travaille en série.

2. La méthode du standard interne.

Cette méthode a été jusqu'ici la plus utilisée pour les dosages en fluorescence X. Le dosage du niobium est effectué par comparaison des intensités de la raie du NbK α et de celle d'un standard interne qui est ici la raie MoK α .

L'équation de base est la suivante :

$$\frac{\text{NbK}\alpha}{\text{MoK}\alpha} = K \frac{\text{Nb}_2\text{O}_5}{\text{MoO}_3} \quad (\text{éq. 1})$$

où K est un facteur variable ou pratiquement constant suivant le temps de résolution de l'ensemble de comptage utilisé.

La courbe expérimentale est établie au moyen de mélanges à teneurs connues de Nb₂O₅ et MoO₃, en portant en ordonnée le rapport des intensités des raies et en abscisse le rapport des poids correspondants. La courbe obtenue est valable pour toutes les matrices car l'absorption du rayonnement de fluorescence MoK α et NbK α est quasi identique pour ces deux raies de longueurs d'onde très voisines (MoK α = 0,709 Å et NbK α = 0,747 Å). La matrice ne peut cependant pas contenir des éléments dont les raies sont situées entre les raies d'émission de NbK α et du MoK α ou entre les discontinuités d'absorption K de ces mêmes éléments (Mo = 0,619 Å et Nb = 0,651 Å).

Sur les figures 12 et 13 nous avons reporté les points expérimentaux obtenus à partir des mélanges standards pour des voltages de 35 et 45 keV et pour un ensemble de comptage présentant un temps de résolution calculé de 21 μ sec. Dans ce

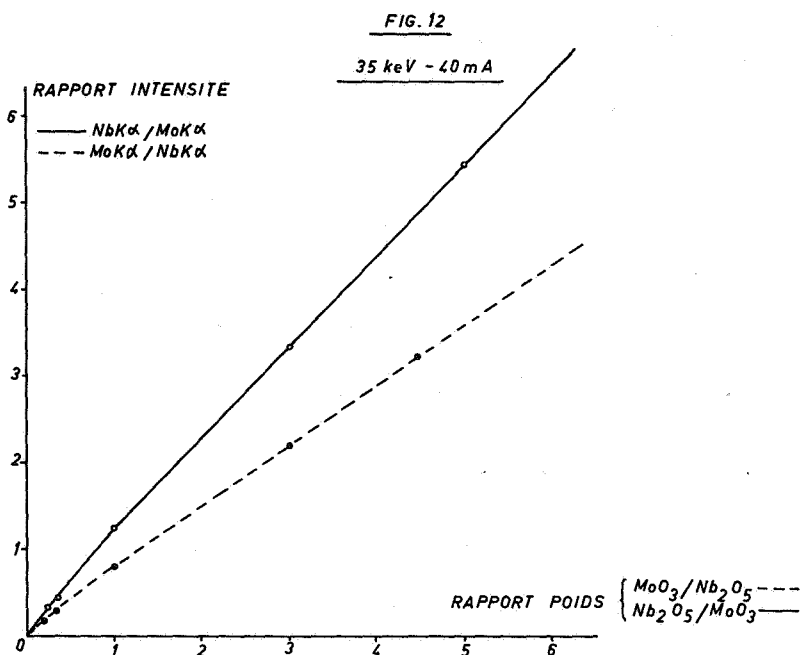


FIG. 12. — Méthode du standard interne.

Courbe établie au moyen de standards pour une tension de 35 keV et pour un ensemble de comptage possédant un temps de résolution de 21 μ sec. Détecteur : compteur à scintillation; cristal analyseur : LiF ($2d = 4,028$).

cas, on obtient deux courbes passant par l'origine. Le facteur K de l'équation 1 correspond au coefficient angulaire qui est variable pour chaque valeur du rapport $NbK\alpha / MoK\alpha$.

Quand le temps de résolution de l'ensemble du comptage devient négligeable, les points expérimentaux se situent sur une droite (voir fig. 14) et dans ce cas le facteur K (coefficient angulaire de la droite) de l'équation 1 est pratiquement constant.

L'erreur quadratique moyenne σ (voir également LIEBHAFSKY et coll. [68]) pour chaque point expérimental peut être obtenue par la formule classique :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum e^2}{n - 1}} \quad (\text{éq. 2})$$

où $\sum e^2$ = somme des carrés des écarts sur la valeur moyenne de l'ensemble des mesures,
 n = nombre des mesures effectuées.

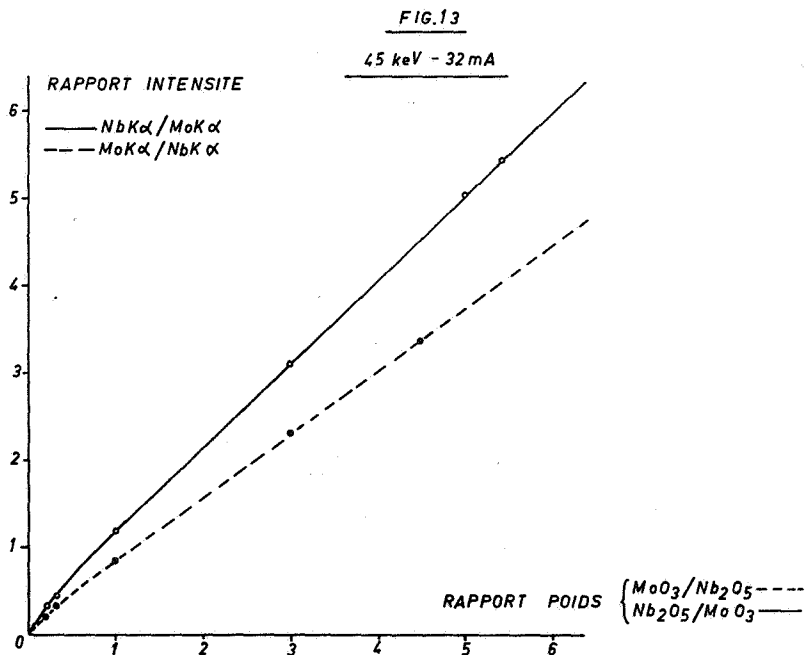


FIG. 13. — Méthode du standard interne.

Courbe établie au moyen de standards pour une tension de 45 keV et pour un ensemble de comptage possédant un temps de résolution de 21 μ sec. Détecteur : compteur à scintillant; cristal analyseur : LiF ($2d = 4,028$).

Il ne nous est pas possible dans cet article de développer les calculs d'erreurs mais on peut affirmer que l'erreur quadratique moyenne pour les valeurs mesurées du rapport $NbK\alpha / MoK\alpha$,

compte tenu du back-ground, n'est pas supérieure à 1 %. L'écart probable qui a 90 % de chances de ne pas être dépassé est égal à $1,64 \times 6$, soit 1,64 %. Des mesures du rapport d'intensité $NbK\alpha/MoK\alpha$ effectuées plusieurs jours consécutifs, après un nouveau mélange des poudres, ont montré la parfaite reproductibilité des mesures exécutées dans les mêmes conditions de voltage.

Si l'on modifie le voltage, les valeurs du rapport $NbK\alpha/MoK\alpha$ changent également. La figure 15 représente la valeur du

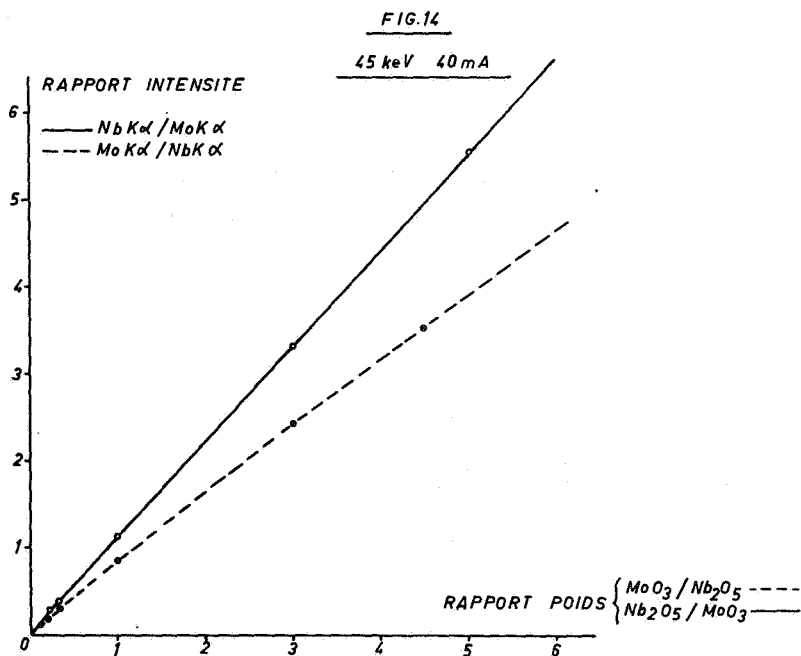


FIG. 14. — Méthode du standard interne.

Courbe établie au moyen de standards pour une tension de 45 keV et pour un ensemble de comptage possédant un temps de résolution voisin de 1 μ sec. Détecteur : compteur à scintillation; cristal analyseur : LiF ($2d = 4,028$).

rapport $NbK\alpha/MoK\alpha$ en fonction du voltage appliqué au tube à rayons X pour un rapport pondéral Nb_2O_5/MoO_5 égal à 1. Cette variation du rapport des intensités des raies en fonction

du voltage est due aux différences des tensions d'excitation du $\text{MoK}\alpha$ et du $\text{NbK}\alpha$ ($\text{MoK}\alpha = 17,50 \text{ Kev}$ et $\text{NbK}\alpha = 16,50 \text{ Kev}$). Le rapport des intensités $\text{NbK}\alpha/\text{MoK}\alpha$ aura une valeur constante à partir d'une tension quatre fois supérieure à la tension d'excitation du $\text{MoK}\alpha$, soit vers 70 Kev [69].

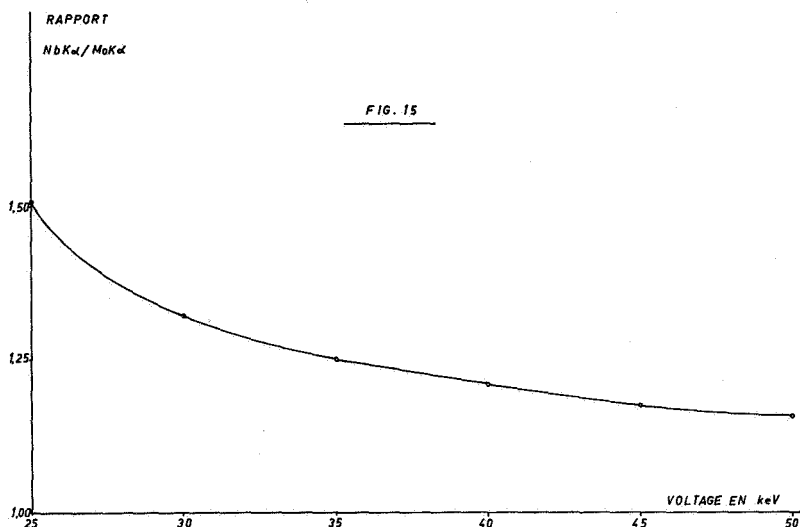


FIG. 15. — Méthode du standard interne.

Variation du rapport d'intensité $\text{NbK}\alpha/\text{MoK}\alpha$ pour un rapport pondéral égal à 1 en fonction du voltage appliqué au tube à rayons X. Détecteur : compteur à scintillation; cristal analyseur : LiF ($2d = 4,028$).

Les points expérimentaux obtenus se situent sur une hyperbole dont l'équation générale peut s'écrire :

$$(x - x_0)(y - y_0) = A \quad (\text{éq. 3})$$

où A est une constante,

x_0 et y_0 correspondent à l'origine.

Pour un rapport pondéral égal à 1, on trouve $x_0 = 15 \text{ Kev}$ et $y_0 = 1$.

La variation du rapport des intensités $\text{NbK}\alpha/\text{MoK}\alpha$ en fonction du voltage présente une grande importance pratique dans les analyses quantitatives par la méthode du standard interne. Aussi

est-il indispensable pour les dosages en fluorescence X de travailler dans les mêmes conditions de voltage que celles qui ont servi à dresser les courbes expérimentales à partir des échantillons standards.

Pour le dosage du niobium dans les échantillons minéraux, nous trouvons quelques raies d'interférences qui sont $YK\beta$ et $UL\beta_1$, mais étant donné les teneurs très faibles de ces deux éléments dans les échantillons (maximum 100 ppm), ces interférences n'ont qu'une influence négligeable sur les mesures. Il en est de même pour les terres rares, le Ce, le La et le Dy, dont les raies $K\alpha$ du second ordre apparaissent quand la tension est suffisamment élevée (supérieure à 35 Kev). Si les teneurs en terres rares augmentent, il suffit alors de travailler à une tension de 35 Kev pour éviter ces interférences. Entre les discontinuités d'absorption K et Mo et du Nb respectivement à 0,619 et 0,652 Å nous ne trouvons que les raies de $ThL\gamma_2$ et du $CeK\beta_1$ (2^e ordre). Ces éléments d'interférences n'interviennent pratiquement pas dans les mesures pour les mêmes raisons que ci-dessus. Il est donc toujours bon d'examiner au moyen d'une analyse qualitative rapide, les éléments d'interférences qui pourraient être présents dans les échantillons.

La teneur en Nb_2O_5 est déterminée d'après l'équation :

$$\% Nb_2O_5 = \frac{\alpha \cdot \% MoO_3}{K} \quad (1) \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{NbK\alpha}{NoK\alpha} \quad (\text{éq. 4})$$

K = coefficient angulaire constant ou variable. Quand il est variable il est déterminé par la droite joignant l'origine au point α :

$$\% MoO_3 = \frac{\text{Poids } MoO_3}{\text{Poids échantillon sans } MoO_3} \text{ en } \%$$

Les échantillons dosés par la méthode du standard interne ont servi comme échantillons de comparaison pour le développement d'autres méthodes quantitatives. Les valeurs trouvées ont été vérifiées par la méthode de dilution et correspondent bien aux résultats des méthodes chimiques. La méthode du standard interne permet d'effectuer, après une préparation assez longue des échantillons, une trentaine de dosages par jour.

(1) Des formules plus compliquées ont été publiées dans la littérature par différents auteurs [62, 70] mais correspondent bien à la formule établie.

3. La méthode de dilution.

Cette méthode a été utilisée par W. J. CAMPBELL et H. F. CARL [62] pour le dosage du niobium et du tantale. Elle est basée sur le fait qu'il existe, dans un domaine limité, une relation entre l'intensité de la raie et la concentration de l'élément à doser.

La technique opératoire consiste donc à mesurer l'intensité de la raie de l'élément à doser dans l'échantillon pur et dans le même échantillon contenant une quantité bien déterminée de cet élément.

Les équations peuvent s'écrire comme suit [voir également 55] :

$$I_x = X \quad (\text{éq. 4})$$

$$I(x' + y) = X' + Y \quad (\text{éq. 5})$$

où I_x = intensité de la raie de l'élément à doser en nombre de coups/sec.,

$I(x' + y)$ = intensité de la même raie avec addition d'une quantité déterminée de l'élément à doser,

X = concentration de l'élément à doser,

Y = concentration connue de l'élément d'addition,

$X' = XD$ où D est un facteur de correction qui tient compte de l'addition de l'élément de dilution et du changement de densité de la poudre.

Pour les faibles dilutions (1 à 1,5 %) ce facteur peut être considéré comme très voisin de l'unité.

Il résulte des équations 4 et 5 que :

$$X = \frac{I_x \cdot Y}{I(x' + y) - I_x \cdot D}$$

Si l'échelle de comptage n'est pas linéaire, il faut procéder à une mesure de temps de résolution de l'ensemble de comptage et corriger les intensités des raies I_x et $I(x' + y)$.

La méthode de dilution n'est valable que pour les basses concentrations (maximum 3 à 4 %) et, comme l'indiquent les auteurs précédents [62], les meilleurs résultats sont obtenus quand le rapport $I_x/I(x' + y)$ est voisin de 0,5 à 0,7. Par contre, cette méthode a l'avantage d'être pratiquement à l'abri des éléments d'interférences possibles. En effet, quand ces

éléments existent, on peut considérer qu'ils influencent les deux mesures dans des proportions quasi égales. Le tableau I donne les résultats obtenus par les méthodes du standard interne et de dilution sur différents échantillons contenant du Nb.

TABLEAU I.

Type d'échantillon	Méthode du standard interne en ppm	Méthode de dilution en ppm	Différences en %
Oxydes de fer et de manganèse ...	435	470	+ 7,5
	535	580	+ 7,8
	1.335	1.420	+ 6,0
Latérites	11.590	11.500	- 0,8
	12.600	12.600	—
	11.000	10.870	- 1,2
Sol manganésifère	7.400	7.600	+ 2,7

Ce tableau montre que la concordance des mesures est bonne. Les écarts dans les trois premiers échantillons sont dus au rapport $I_x/I(x' + y)$ qui était beaucoup trop bas.

Cette méthode de dosage permet d'effectuer 35 à 40 analyses par jour.

4. Les méthodes directes de dosage du niobium.

Dans le but d'effectuer un nombre beaucoup plus important d'analyses par jour, nous avons examiné les possibilités offertes par les méthodes directes en fluorescence X en vue de leurs applications à la prospection géochimique et à l'évaluation des gisements. Les résultats obtenus par comparaison avec les méthodes déjà décrites et qui sont plus longues, ont été fort encourageants.

Ces analyses demandent une étude préliminaire parce que l'absorption du rayonnement X de fluorescence émis dépend à la fois de la composition chimique et de la densité de matrice.

Nous avons donc été amené à classer les échantillons en trois catégories suivant la composition chimique et la densité de la matrice :

1. Oxydes fer de manganèse.
2. Carbonatites.
3. Sols latéritiques.

Deux méthodes directes ont été essayées avec des variantes : ce sont la méthode de comptage directe et la méthode graphique directe. La reproductibilité des mesures par comptage en fluorescence X étant très bonne ainsi que nous l'avons vu précédemment, on peut se permettre d'effectuer un plus petit nombre de mesures (2 à 3 pour la raie et 1 à 2 pour le back-ground) par échantillon, ce qui réduit considérablement les temps de comptage et permet alors de doser un nombre beaucoup plus conséquent d'échantillons. De plus, ces méthodes ne nécessitent plus de pesées.

Nous signalerons aussi que la méthode de comptage directe a été déjà utilisée principalement pour les analyses de traces d'éléments [66].

La méthode de comptage directe. — La méthode de comptage directe comme la méthode graphique directe sont basées sur le fait qu'il y a relation quasi linéaire entre l'intensité et la concentration de l'élément à doser pour des échantillons possédant approximativement la même matrice aux points de vue densité et composition chimique.

Les équations de base sont très simples :

$$\begin{aligned} I_x &= X \\ I_y &= Y; \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} I_x &= X \\ I_y &= Y; \end{aligned}} \right\} \text{d'où on tire } Y \text{ inconnu;} \\ I_x &= \text{intensité de la raie du standard;} \\ X &= \text{concentration de l'élément correspondant;} \\ I_y &= \text{intensité de la raie de l'élément à doser;} \\ Y &= \text{concentration de l'élément à doser.} \end{aligned}$$

Le dosage par la méthode du comptage directe peut être effectué de deux façons : par comparaison de l'intensité de la raie avec celle d'un échantillon standard ou encore avec une courbe de référence établie au moyen d'une série de standards (voir fig. 16). La méthode du comptage directe est particulièrement indiquée pour le dosage de traces. La limite de détection

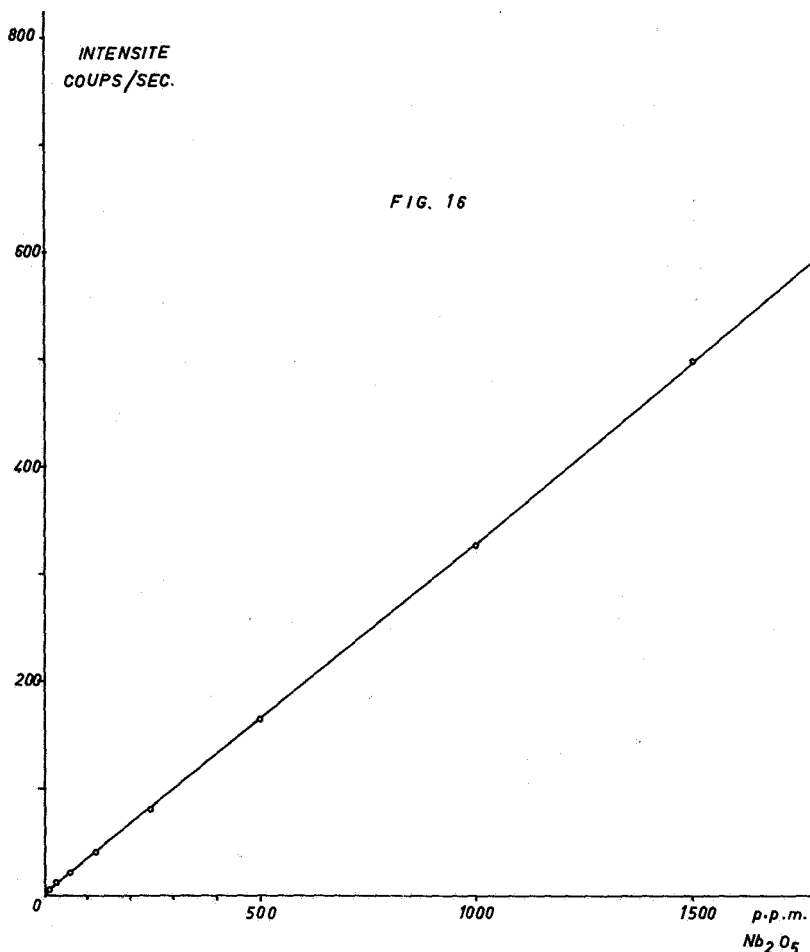


FIG. 16. — Méthode de comptage directe.

Relation linéaire entre la concentration de Nb_2O_5 (en p.p.m.) et l'intensité de la raie NbK_{α} en nombre de coups par seconde pour des échantillons standards. Cette droite a servi pour le dosage du Nb dans des oxydes de fer et manganèse. Temps de résolution environ 1μ sec. Détecteur : compteur à scintillation; cristal analyseur : LiF ($2d = 4,028$).

varie suivant la longueur d'onde, le type de détecteur, le cristal analyseur, la densité de la matrice, le voltage appliqué au tube à rayons X et dans une certaine mesure dépend de la perfection du cristal analyseur et du système goniométrique. Pour le comp-

teur à scintillation et le cristal plan LiF que nous avons utilisés, la limite de détection pour la raie NbK α était de 15 ppm de Nb₂O₅ dans le cas d'une matrice de densité relativement élevée comme des oxydes de fer et de manganèse. La figure 16 montre la relation linéaire entre l'intensité de la raie NbK α et la concentration en Nb₂O₅. Cette droite établie au moyen d'échantillons standards a servi au dosage du Nb dans les oxydes de fer et de manganèse.

Le dosage de traces (par exemple le Nb) peut donc être effectué par comparaison avec une courbe standard établie pour une *matrice bien déterminée*. Suivant l'absorption du rayonnement X de fluorescence émis, la droite se déplacera vers l'abscisse positive si l'absorption augmente ou vers l'abscisse négative si cette absorption diminue.

Lorsqu'on mesure le back-ground pour des échantillons qui possèdent des matrices fort voisines, on remarque que ce back-ground reste à peu près constant pour l'ensemble des échantillons. On peut alors fixer une valeur moyenne de ce back-ground et en supprimer la mesure pour autant que le rapport des intensités de la raie et du back-ground soit supérieur à 8. Cette technique permet d'accroître encore le nombre des analyses de façon notable (150 analyses par jour). On peut également réduire ce back-ground au moyen d'un analyseur de hauteurs d'impulsions à un canal.

La méthode de comptage directe a été appliquée avec succès au dosage du niobium dans les sols et les carbonatites. Les différences enregistrées dans les teneurs par rapport à la méthode du standard interne sont faibles (3 à 4 % maximum). Les mesures ont été effectuées au moyen d'un analyseur de hauteurs d'impulsions et d'un cristal analyseur plan de fluorure de lithium (back-ground important dans le cas de niobium). Avec d'autres cristaux, l'analyseur de hauteurs d'impulsions n'est pas toujours nécessaire.

Le tableau II donne quelques résultats d'analyses d'échantillons de carbonatites effectués par la méthode de comptage directe. Un des échantillons qui correspond bien au résultat de l'analyse chimique a été pris comme standard.

La méthode de comptage directe avec ou sans analyseur de hauteurs d'impulsions est fort intéressante pour l'évaluation rapide des teneurs de niobium dans les carbonatites parce que sa précision est un peu supérieure à la méthode graphique

directe et parce que son rendement est nettement supérieur aux méthodes chimiques et aux méthodes du standard interne et de dilution. De plus, les calculs sont réduits et de ce fait sont rapidement résolus. Les pesées sont également supprimées.

TABLEAU II.

Échantillons	Méthode du standard interne ppm de Nb ₂ O ₅	Méthode de comptage directe ppm de Nb ₂ O ₅	Différences en %
Standard	3.320	—	—
1	2.690	2.600	— 3,4
2	3.070	3.030	— 1,3
3	2.260	2.187	— 3,3
4	2.360	2.360	—
5	5.580	5.690	+ 1,8

Les rendements de la méthode de comptage directe s'établissent comme suit : 100 échantillons par jour quand on effectue les mesures de back-ground et 130 échantillons dans le cas où les mesures de back-ground ne sont plus nécessaires. Les mesures d'intensité sont comparées à celle d'un ou plusieurs échantillons standards (25 enregistrements par jour).

La méthode graphique directe. — Dans la méthode graphique directe, les raies sont enregistrées graphiquement sur papier et leurs longueurs peuvent être considérées comme approximativement proportionnelles aux concentrations de l'élément correspondant quand les matrices présentent une densité et une composition chimique très voisines.

L'inertie du système d'enregistrement est un facteur d'erreur supplémentaire dans les mesures graphiques. L'expérience nous a montré qu'il n'est pas possible d'en tenir compte mais que cette erreur est cependant assez faible (quelques %).

En général, dans la méthode graphique directe les mesures sont effectuées au moyen d'un analyseur de hauteurs d'impulsions à un canal. Pour chaque type de matrice et pour une raie déterminée, il faut tout d'abord étudier les conditions

expérimentales les plus adéquates de façon à obtenir le maximum d'intensité pour un minimum de back-ground résiduel. Les facteurs qui jouent un rôle important sont le choix du voltage de la ligne de base (baseline), la largeur de la fenêtre (channel width) et accessoirement le voltage et l'ampérage du tube à rayons X.

La limite de détection de traces d'éléments est un peu plus élevée que dans les cas de la méthode de comptage directe (30 ppm de Nb_2O_5 dans une matrice d'oxydes de fer et manganèse) à cause des pertes d'intensité dues à l'emploi de l'analyseur de hauteurs d'impulsions.

Nous avons examiné la reproductibilité des mesures sur une série d'échantillons. Cette reproductibilité paraît assez bonne.

Le tableau III donne l'erreur quadratique moyenne σ des mesures par rapport aux résultats obtenus par la méthode du standard interne d'une série d'échantillons de carbonatites analysées à partir d'un standard (3.320 ppm).

TABLEAU III.

Méthode du standard interne en ppm	σ en %	σ 90 % = $1,64 \times \sigma$
3.320 (standard)	—	—
2.260	$\pm 5,31$	$\pm 8,71$
2.360	$\pm 6,01$	$\pm 9,85$
5.590	$\pm 6,10$	$\pm 10,00$
3.070	$\pm 2,44$	$\pm 4,00$

Les figures 17, 18 et 19 montrent l'enregistrement graphique des intensités de la raie $K\alpha$ du niobium dans le cas des carbonatites, des sols latéritiques et d'oxydes de fer et de manganèse. Ces mesures ont été exécutées à l'aide d'un analyseur de hauteurs d'impulsions.

Si l'erreur paraît plus importante que dans les autres méthodes d'analyses par fluorescence X, la méthode graphique directe a l'avantage de réduire les calculs et d'augmenter le nombre d'analyses effectuées par jour et par expérimentateur. Les mesures d'intensité sont comparées à celles d'un échantillon

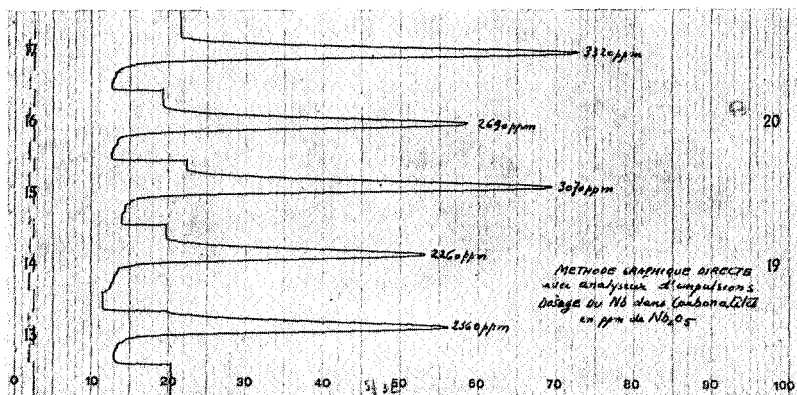


FIG. 17. — Détermination des teneurs en Nb d'échantillons de carbonatite de la Lueshe par la méthode graphique directe au moyen d'un analyseur de hauteurs d'impulsions. L'échantillon contenant 3320 ppm de Nb_2O_5 a été pris comme échantillon de référence.

(Ligne de base : 12,50 volts; largeur de la fenêtre : 6,45 volts; tube au W : 50 keV, 45 m A; cristal analyseur : LiF; raie NbK_{α} .)

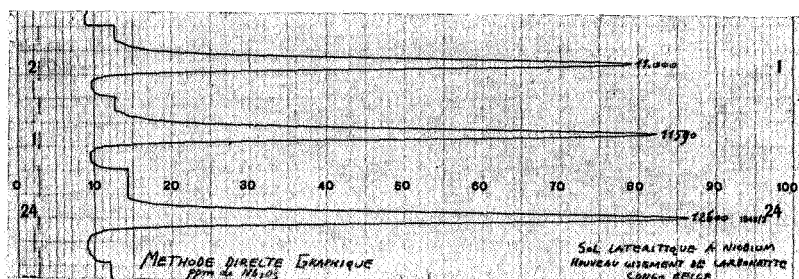


FIG. 18. — Détermination des teneurs en Nb de sols radioactifs d'un nouveau gisement de carbonatite, par la méthode graphique directe au moyen d'un analyseur de hauteurs d'impulsions.

(Ligne de base : 12,50 volts; largeur de la fenêtre : 6,45 volts; tube au W : 50 keV, 45 m A; cristal analyseur : LiF; raie NbK_{α} .)

standard qui présente les mêmes caractéristiques au point de vue matrice. Cet échantillon sert également à corriger périodiquement les erreurs de mesures dues aux variations minimales de voltage et d'ampérage du tube rayons X. La durée d'une analyse se réduit à moins de deux minutes en y incluant le placement de l'échantillon dans le porte-échantillon.

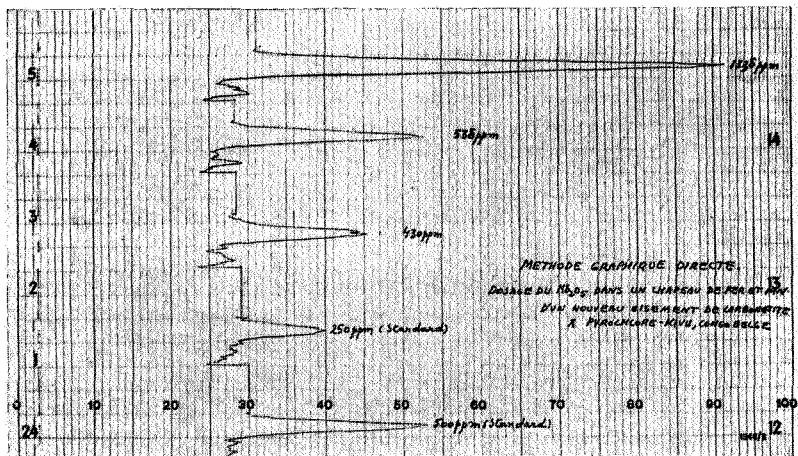


FIG. 19. — Détermination des teneurs en Nb dans des oxydes de fer et manganèse provenant d'un nouveau gisement de carbonatite par la méthode graphique directe au moyen d'un analyseur de hauteurs d'impulsions.

(Ligne de base : 12,60 volts; largeur de la fenêtre : 5,45 volts; tube au W : 45 keV, 40 mA; cristal analyseur : LiF; raie NbK₂.)

Au point de vue des mesures de laboratoire en relation avec la prospection géochimique et même pour l'évaluation économique des gisements, la méthode graphique directe présente un intérêt considérable. Outre sa sensibilité et sa précision relativement bonnes, la méthode graphique directe se caractérise par un excellent rendement (200 analyses par jour et par expérimentateur + 40 échantillons standards).

La limite de détection pourrait encore être abaissée de façon notable par l'emploi de cristaux analyseurs courbes [71]. Nous signalerons enfin que toutes les analyses en fluorescence peuvent

aussi être effectuées à partir de solutions, ce qui peut être fort intéressant en prospection géochimique et dans le traitement des minerais.

III. — LE RENDEMENT ET LA PRÉCISION DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE DOSAGE DU NIOBIUM.

Il nous paraît utile de comparer le rendement, la précision et la limite de détection des différentes méthodes de dosage du niobium. Ces données ont été réunies dans le tableau IV.

La précision de toutes les méthodes est en général liée étroitement à la complexité de la composition chimique de la matrice (présence éventuelle d'éléments d'interférences). Elle diminue vers les faibles teneurs (moins de 1.000 ppm).

Le tableau IV indique clairement les avantages des rayons X au point de vue des différents facteurs précités pour le dosage du niobium aussi bien en prospection géochimique que pour l'évaluation des teneurs en niobium des gisements. Quelques améliorations peuvent encore être apportées à la précision des dosages en fluorescence X et à la limite de détection Nb.

IV. — REMARQUES SUR L'ÉVALUATION DES GISEMENTS DE CARBONATITES A PYROCHLORE.

Toutes les méthodes d'analyses chimiques ou spectrographiques qui sont appliquées au dosage du niobium dans les carbonatites ou les sols donnent la teneur totale en niobium, alors qu'une partie seulement de ce métal est en fait économiquement récupérable.

En effet, le niobium est non seulement concentré dans les pyrochlores mais également dans un grand nombre de minéraux de titanifères (pérovskite, brookite, pyroxène, etc.) et de minéraux zirconifères (surtout le zircon). Une étude minéralogique et géochimique approfondie de chaque gisement de niobium lié aux carbonatites s'avère donc nécessaire en vue d'obtenir des renseignements sur la distribution du niobium dans ces roches et dans les sols.

Le pourcentage en poids des différents minéraux niobifères dans chaque échantillon de carbonatite peut être connu soit par des mesures de grains effectuées sur des sections de carottes de sondage, en tenant des densités des différents minéraux

(voir également L. R. PAGE et J. J. NORTON [72]), soit au moyen de séparations gravimétriques ou magnétiques. Connaissant les teneurs moyennes en niobium des différents minéraux niobifères et leur pourcentage en poids dans la roche pour toute une série d'échantillons représentatifs on peut facilement calculer le pourcentage de niobium qui sera récupérable.

TABLEAU IV.
Spectrographie X.

	Méthode du standard interne	Méthode de dilution	Méthode de comptage directe	Méthode graphique directe
Nombre d'échantillons par jour, par expérimentateur	30-35	35-40	100-130 (*)	200
Limite de détection (Nb en ppm) ...	—	5 à 20	5 à 20	20 à 45
Précision sur le dosage	2 à 6 %	3 à 7 %	8 %	12 %

Autres méthodes.

	Spectroscopie optique	Absorptio- métrie	Méthode chromatographique sur papier	Méthode d'extraction de WARD et MARRANZINO
Nombre d'échantillons par jour, par expérimentateur	80-100	20	60	30-40
Limite de détection (Nb en ppm) ...	10 à 100	?	4	25
Précision sur le dosage	très variable	2 à 10 %	50 %	15 à 20 %

(*) 100 avec mesures du back-ground; 130 sans mesures du back-ground.

Par exemple, dans le cas de la carbonatite de la Lueshe, le niobium se trouve distribué surtout dans deux minéraux, le pyrochlore et le pyroxène. Le pyroxène et la biotite sont aisément séparés des autres minéraux au moyen d'un séparateur magnétique et dans la fraction obtenue, la biotite est à son tour séparée du pyroxène par liqueurs denses. Connaissant la teneur moyenne en niobium dans le pyroxène qui est de 780 ppm

de Nb_2O_5 , il est alors possible de connaître directement le pourcentage de niobium récupérable dans les échantillons de carbonatites analysés. Les calculs montrent que l'influence de la teneur en niobium des pyroxènes n'est pas supérieure à 7 % de la teneur totale en Nb_2O_5 déterminée par fluorescence X dans les échantillons très riches en pyroxènes (20 à 25 % en poids de la roche).

V. — QUELQUES AUTRES APPLICATIONS DU DOSAGE DU NIOBIUM EN FLUORESCENCE X.

Les méthodes de dosage du niobium décrites ne se limitent pas aux seuls gisements de carbonatites. Les méthodes directes peuvent être aisément appliquées à la prospection géochimique et à l'évaluation des teneurs en niobium des granites altérés ou non, riches en colombotantalite [43]. On sait, en effet, que certains massifs granitiques présentent des concentrations exploitables de colombotantalite (Nigeria). Une distinction nette entre les sols niobifères dérivés de granites (ou pegmatites) et de carbonatites peut être réalisée rapidement au moyen de deux critères géochimiques : dans le cas de roches acides et filons associés le rapport Nb/Ta sera élevé (maximum 18) et la teneur moyenne en Sr relativement faible (440 ppm pour les granites riches en Ca) [38].

La méthode de dosage directe peut également être utilisée pour la prospection géochimique des pegmatites niobifères à partir de l'anomalie du niobium dans les sols superficiels.

La méthode du comptage directe peut être aussi utilisée pour doser le niobium dans les roches ignées. Elle permet d'effectuer un nombre important d'analyses par jour, sans préconcentration.

REMERCIEMENTS.

Je tiens à remercier la Société Minière des Grands Lacs pour l'intérêt porté à cette étude ainsi que pour l'autorisation accordée pour la publication des résultats. Le Professeur D. J. GUIMARAES m'a fourni très aimablement quelques échantillons du gisement de Barreiro. J'exprime ma profonde gratitude pour les intéressantes discussions que j'ai eues avec les Professeurs C. F. DAVIDSON de l'Université de St. Andrews (Écosse), D. J. GUIMARAES du Laboratoire de Technologie Industrielle de Belo Horizonte (Brésil), L. R. PAGE du Service Géologique des États-Unis.

D'autre part, le Docteur WATTS du Laboratoire Géochimique du Professeur J. S. WEBB de l'Imperial College of Science and Technology et M. HUBAUX chargé des études minéralogiques au Musée de Tervueren ont bien voulu également revoir et discuter cet article et je les en remercie bien cordialement.

BIBLIOGRAPHIE.

1. PECORA, W. T., 1956, Carbonatites, a review. (*Bull. Géol. Soc. Am.*, 67, pp. 1537-1556.)
2. LOMBARD, J., 1955, Caractères généraux des occurrences de carbonatites. (*Bur. d'Études Géol. Min. Col.*, Chronique n° 234, pp. 310-316.)
3. GINZBURG, A., I., 1958, Geologiya mestorozhdenii redkkykhelementori Vyp 1 Redkometal'nye karbonatity. (Géologie des gisements d'éléments rares Pt1 Carbonatites à métaux rares.) (*Gosgeoltekhizdat*, p. 128, Moscow.)
4. AGARD, J., 1956, Les gîtes minéraux associés aux roches alcalines et aux carbonatites. (*Science de la Terre*, Nancy, t. IV, n°s 1-2, in-4°.)
5. BRÖGGER, W., C., 1921, Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes. IV. Das Fengebiet in Telemark. (*Vidensk-Skr Kristiana*, n° 9, 408 p.)
6. VON ECKERMANN, H., 1948, The alkaline district of Alnö Island. (*Sveriges Geol. Undersökning*, n° 36, 176 p.)
7. BELLANKIN, D., S. and VLADAVETZ, V., E., 1932, Der Alkalische Gestein-complex des Kaps Turij. (*Trav. Inst. Petr. Ac. Sc. URSS*, 2, pp. 45-73.)
8. KUZNETKO, V., 1955, Rare earths in the Petrovsko-Gnutova fluoride-carbonate vein in the Azov-sea region (Mariopol). (*Acad. Sci. URSS*, Rpt 3, pp. 38-40.)
9. METSCHKE, OTTO, 1938, Kopitcarbonatit und Kopitmarmor von Schelingen im Kaiserstuhl. (*Ber. Natur. Fesell. Frieberg im Brisgau*, 36, pt. 1, pp. 28-58.)
10. SCHNEIDERHÖHN, H., Neue Beobachtungen und Hypotesen im Kaiserstuhl. (*Bad. Geol. Landesanstalt Mitt.*, pp. 30-36.)
11. SCHRÖCKE, H., 1955, Über alkaligesteine und deren Lagerstätten. (*Neues Jb. Min. Heft*, 8, pp. 168-186.)
12. ROWE, R., B., 1954, Notes on geology and mineralogy of the Newman columbium-uranium deposit Lake Nipissing, Ontario. (*Geol. Surv. Can. Paper*, 54-22, 16 p.)
13. GILL, J., E. and OWENS, O., E., 1957, Columbium-uranium deposits at North Bay. (*Can. Min. and Met. Bull.*, vol. LX, pp. 244-250.)
14. ROWE, R., B., 1954, Notes on columbium mineralization, Oka District, Two Mountains Cy, Québec. (*Geol. Surv. Can. Paper*, 54-22, 16 p.)
15. JONES, W., C., 1955, Geology of the Garnet Mountain, Aquila Ridge, Ice River, British Columbia. (*Can. Min. J.*, vol. 76, p. 83.)
16. PECORA, W., T., 1942, Nepheline syenite pegmatites, Rocky Boy Stock, Bears paw Mountains, Montana. (*Amer. Min.*, vol. 27, pp. 397-424.)
17. LARSEN, E., S., 1942, Alkalic rocks of Iron Hills, Gunnison Cy, Colorado. (*U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 197, A, 64 p.)
18. MELCHER, G., C., 1954, Nota sobre o distrito alcalino de Jacupiranga, Estado de Sao Paulo, Brasil. (*Notas Serv. Geol.*, n° 84, 20 p.)

19. GUIMARAES, DJ., 1957, Relatorio sôbre a jazida de pirochlor de Barreiro, Araxa, Minas Geraes. (*Min. da Agric.*, Boletim n° 103, 87 p.)
20. AGARD, J., DESTOMBES, A. et JEANNETTE, A., 1953, Les gisements de vermiculite du Haut-Atlas de Midelt. (*Notes Serv. Géol. Maroc*, Rabat, 7, pp. 275-287.)
21. SMITH, C. W., 1956, A review of some problems of african carbonatites. (*Quat. Journ. Geol. Soc. London*, 112, pt. 2, n° 446, pp. 189-219.)
22. DAVIES, K. A., 1947, The phosphate deposits of the Eastern Provinces, Uganda. (*Ec. Geol.*, 42, pp. 137-146.)
23. — The geology of part of South East Uganda with special reference to the alkaline complexes. (*Geol. Survey Uganda*, Mem. 8.)
23. FAWLEY, A. P. and JAMES, T. C., 1955, A pyrochlore carbonatite, southern Tanganyika. (*Ec. Geol.*, 50, pp. 571-585.)
24. DIXEY, F., SMITH, C. W. and BISSET, C. B., 1957, The Chilwa Series of southern Nyassaland : a group of alkaline and other intrusive and extrusive rocks and associated limestones. (*Nyassaland Geol. Surv. Bull.*, 5.)
25. REEVE, W. H. and DEANS, T., 1954, A occurrence of carbonatite in the Isoka district of Northern Rhodesia. (*Colon. Geol. and Min. Res.*, 4, pp. 271-281.)
26. MENNELL, F. P., 1946, Ring structures with carbonatites cores in Southern Rhodesia. (*Geol. Mag.*, 83, pp. 137-140.)
27. SHAND, S. J., 1932, The granite-syenite limestone complex of Palabora, Eastern Transvaal, and associated apatite deposits. (*Trans. Geol. Soc. St. Afr.*, 34, pp. 81-105.)
28. STRAUSS, C. A. and TRUTER, F. C., 1901, The alkaline complex at Spitzkop, Sekukuniland, Eastern Transvaal. (*Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 53, pp. 81-130.)
29. DE BÉTHUNE, P. et MEYER, A., 1956, Les carbonatites de la Lueshe (Kivu, Congo Belge). (*C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 243, pp. 1132-1134.)
30. DAVIDSON, C. F., 1956, The economic geology of thorium. (*Min. Mag.*, April 1956.)
31. OLSON, J. C., SHAW, D. R., PRAY, L. C. and SHARP, W. N., 1954, Rare earths minerals deposits of the Mountain Pass District San Bernardino Cy, California. (*U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 261, 75 p.)
32. THOREAU, J., ADERCA, B. et VAN WAMBEKE, L., 1958, Le gisement de terres rares de la Karonge (Urundi). (*Bull. Acad. Sc. Col.*, série IV, 3, pp. 684-715.)
33. TWENHOFEL, T. S. and BUCK, K. L., 1955, Thorium deposits in U.S.A. (*Proceedings of the Int. Conf. Geneva*, vol. 6, P/301, pp. 562-567.)
34. FRONDEL, C., 1955, The mineralogy of thorium. (*Ibid.*, vol. 6, P/302, pp. 568-577.)
35. DENAEYER, M.-E., 1958, Rapport de mission au Kivu et au Ruanda-Urundi. (*Commission Géologique du Ministère du Congo Belge et du Ruanda-Urundi*, nov. 1958.)
36. DE BÉTHUNE, P., 1956, Caractères pétrographiques de carbonatites de la Lueshe (Kivu, Congo Belge). (*Ann. Soc. géol. de Belg.*, t. LXXX, pp. B 63-66.)
37. VAN WAMBEKE, L., 1958, Applications des rayons X à l'étude des minéralisations radioactives. (*Actes de la Conf. de Genève*, vol. 1, P/106.)

38. RANKAMA, K. and SAHAMA, T. G., 1950, Geochemistry. (*Univ. Chicago Press.*)
39. TUREKIAN, K. K. and KULP, J. L., 1956, The geochemistry of strontium (*Geoch. et Cosmochimica Acta*, vol. 10, pp. 254-296.)
40. NOLL, W., 1934, Geochemie des Strontiums. (*Chemie der Erde*, 8, 507.)
41. HIGAZY, R. A., 1954, Trace elements of volcanic ultra-basic potassic rocks of South Western Uganda and adjoining part of Belgian Congo. (*Bull. Geol. Soc. Am.*, 65, pp. 39-70.)
42. RUSSEL, H. B., HIEMSTRA, S. A. and GROENEVELD, D., 1954, The mineralogy and the petrology of the carbonatite at Loolekop, Eastern Transvaal. (*Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 57, pp. 196-208.)
43. WILLIAMS, F. A., MEEHAN, J. A., PAULO, K. L., JOHN, T. U. and RUSHTON, H. G., 1957, Economic Geology of the decomposed columbite-bearing granites, Jos Plateau, Nigeria. (*Ec. Geol.*, vol. 51, n° 6-7.)
44. DENAEYER, M. E., 1957, Les syénites métasomatiques de Kirumba (Kivu) et le caractère potassique des laves des Virunga. (*C. R. Ac. Sc.*, t. 245, pp. 1448-1451.)
45. ZNAMENSKII, E. B., 1957, Average contents of Nb and Ta in the igneous rocks and in the earths crust. (*Geokhimiya*, pp. 703-704.)
46. LOVERING, T. E., 1955, Progress in the radioactive iron oxides investigation. (*Ec. Geol.*, vol. 50, n° 2.)
47. GRITSSENKO, G. S., BELOVA, L. N., GETSEVA, R. V. and SAVE-LYEVA, K. T., 1958, Mineralogical types of oxydation zones of hydrothermal uranium and sulphide uranium ores in the U.S.S.R. (*Proc. of the Int. Conf. of Geneva*, P/2155.)
48. LAUW-ZECHA, A. B., LORD, S. S. and HUME, D. N., 1942, Colorimetric determination of niobium using thiocyanate. (*Analyst*, 24, p. 1169.)
49. ALIMARIN, I. P. and PODVALNOYA, R. L., 1946, Colorimetric determination of small quantities of columbium as thiocyanate complex. (*Zhur. An. Khim.*, vol. 1, p. 30.)
50. WARD, F. N. and MARRANZINO, A. P., 1955, Field determination of microgram quantities of Nb in rocks. (*An. Chem.*, vol. 27, pp. 1325-1328.)
51. MARZYS, A. E. O., 1955, Simultaneous absorptiometric determination of tantalum and niobium in ores. (*Analyst*, 80, pp. 144-203.)
52. BACON, A. and MILNER, G. W. C., 1956, *An. Chim. Acta*, 15, p. 139.
53. THANNHEISER, G., 1940, *Mitt. K.-Wilh. Inst. Eisenforsch.*, 22, p. 255.
54. HUNT, E. C., NORTH, A. A. and WELLS, R. A., 1955, Application of paper chromatographic methods of analysis to geochemical prospecting. (*Analyst*, 80, pp. 172-193.)
55. BRUNINX, E., 1956, Séparation du Nb et de Ta par chromatographie sur papier. (*Mikrochim. Acta*, pp. 668-699.)
56. AGRINIER, H., 1957, Application de la chromatographie ascendante sur papier à la détermination de certains éléments dans les minéraux. II. Détermination et estimation semi-quantitative de l'argent, nickel, cobalt, cuivre, niobium, tantale et titane. (*Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.*, 80, pp. 275-292.)
57. FOOS, R. A., Application of liquid-liquid extraction to the separation of Ta from Nb. (*USAEC. ISC* 694.)

58. WERNING, J., R. and al., 1954, Tantalum and niobium separation by liquid-liquid extraction. (*Ing. Eng. Chem.*, 46, pp. 2491-2494.)
 59. KOERNER Jr, E., L., SMUTZ, M. and WILHELM, H., A., 1956, Separation of Nb and Ta by liquid-liquid extraction. (*USAEC. ISC*, 802.)
 60. TOURNAY, M., 1954, Détermination du niobium et du tantale par spectrographie d'émission. (*Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.*, 77, pp. 725-733.)
 61. THORNE, R., P., 1955, Determination of niobium in african low grade minerals and mineral dressing products. II. Spectrographic. (*AERE Rep. C/R*, pp. 1232-1233.)
 62. CAMPBELL, W., T. and CARL, D., F., 1954, Quantitative analysis of Nb and Ta in ores by X ray fluorescent spectroscopy. (*An. Chem.*, 26, pp. 800-805.)
 63. — 1956, Fluorescent X ray spectrographic determination of Ta in commercial niobium oxides. (*Ibid.*, 28, pp. 960-962.)
 64. MITCHELL, B., J., 1957, X ray spectrographic determination of Ta, Nb... (*Proc. of the Int. Conf. Appl. X rays Analysis 6th*, Denver, pp. 253-270.)
 65. CLAISSE, F., Accurate X ray fluorescence analysis without internal standards (X ray fluorescence analysis for Nb-Ta). (*NP 6225*.)
 66. CAVANAGH, The applications of X ray fluorescence to trace analysis (microdetermination of Nb and Ta). (*NRL 4528*.)
 67. STEVENSON, J., S., 1954, Determination of columbium in ores by X ray fluorescence. (*Am. Min.*, 39, pp. 436-444.)
 68. LIEBHAFSKY, H., A., PFEIFFER, H., G. and ZEMANY, P., D., 1955, Precision in X ray emission spectrography. (*An. Chem.*, 27 pp. 1257-1258.)
 69. BRASSEUR, H., 1945, Les rayons X et leurs applications. (Ed. Desoer.)
 70. ADLER, I. and AXELROD, J., M., 1955, Determination of thorium by fluorescent X ray spectrometry. (*An. Chem.*, 27, pp. 1002-1003.)
 71. BIRKS, L., S. and BROOKS, E., J., 1955, Application of curved crystal X ray spectrometers. Microanalysis and simultaneous analysis. (*Ibid.*, 27, 3, pp. 437-440.)
 72. NORTON, J., J. and PAGE, L., R., 1956, Methods used to determine grade and reserves of pegmatites. (*Min. Eng.*, April 1956, pp. 1-14.)
-