

LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LA STRUCTURE CRISTALLINE DU PYROCHLORE D'OKA, P.Q.

GUY PERRAULT
Ecole Polytechnique de Montréal

RÉSUMÉ

L'analyse chimique complète est donnée pour cinq variétés de pyrochlore d'Oka. Les principales variations dans la composition chimique sont: Nb_2O_5 48.8 à 65.8%, Ta_2O_5 0.04 à 3.54%, TiO_2 2.59 à 7.20%, ZrO_2 0.60 à 4.10%, Na_2O 2.05 à 6.20%, Ce_2O_3 1.63 à 7.34%, U_3O_8 0.02 à 0.69%, ThO_2 0.02 à 1.47%. La composition chimique du pyrochlore s'accorde assez bien avec la formule structurale $A_{16}B_{16}O_{48}F_8$ où A est occupé surtout par Ca^{2+} , Na^+ et Ce^{3+} , B est occupé par Nb^{5+} ; seul le pyrochlore no. 5 montre une déficience significative dans l'occupation des sites A (15.1 pour 16 possibles). Cette carence semble être reliée à une surabondance d'ions $(\text{OH})^-$ qui occupent probablement les sites O^{2-} . Le traitement thermique des pyrochlores métamicts contracte la dimension a . L'analyse radiocristallographique donne comme paramètre de la position O^{2-} des valeurs de 0.316 (pyrochlore 1 à 4) et 0.330 (pyrochlore 5). Les distances interatomiques s'accordent assez bien avec les valeurs déjà connues. Les liens Nb-O sont probablement beaucoup plus forts que les liens Ca-O.

ABSTRACT

Complete chemical analyses are given for five varieties of pyrochlore from Oka, P.Q. Variations in chemical compositions are: Nb_2O_5 48.8 to 65.8%, Ta_2O_5 0.04 to 3.54%, TiO_2 2.59 to 7.20%, ZrO_2 0.60 to 4.10%, Na_2O 2.05 to 6.20%, Ce_2O_3 1.63 to 7.34%, U_3O_8 0.02 to 0.69%, ThO_2 0.02 to 1.47%. Pyrochlore compositions agree well with the structural formula $A_{16}B_{16}O_{48}F_8$ where A is occupied mostly by Ca^{2+} , Na^+ and Ce^{3+} , and B by Nb^{5+} . Pyrochlore no. 5 is the only one showing a significant deficiency in the occupation of A sites (15.1 for 16 possible); this appears to be related with an excess of $(\text{OH})^-$ probably located in O^{2-} sites. Heat treatment of metamict pyrochlores causes a contraction of a . Crystal structure analysis for the parameter of the O^{2-} ion gives values of 0.316 (pyrochlores 1 to 4) and 0.330 (pyrochlore 5). Interatomic distances agree with known observations. Nb-O bonds are probably much stronger than Ca-O bonds.

INTRODUCTION

On associe souvent la localité d'une espèce minérale à quelques particularités de sa composition chimique ou encore avec des caractéristiques physiques définies. Les minéralogistes avertis connaissent plusieurs exceptions à cette règle: il est fréquent de noter plusieurs variétés d'une même espèce minérale à une même localité. On trouve parfois dans une lame mince, plus d'une variété de la même espèce minérale. La zonation dans un cristal est une autre manifestation sur une échelle très réduite de cette variation dans la composition chimique d'une espèce minérale dans une même localité. Le pyrochlore est une espèce minérale pour laquelle ces remarques sont particulièrement valables.

Nous connaissons présentement six variétés de pyrochlore d'Oka. Mais les caprices de la minéralisation associée aux gisements de carbonatites dans la croûte terrestre ne nous permettent pas de certifier que ces

six sont les seules variétés de pyrochlore. Toutefois, nous sommes d'opinion que plus de 90% des occurrences connues de pyrochlore à Oka appartiennent à l'une ou à plusieurs de ces six variétés. Nous n'en décrivons que cinq, laissant de côté le pyrochlore thorien de la zone Manny étudié par Hogarth (1959).

Le pyrochlore est notoire pour ses écarts stœchiométriques. Nous avons donc porté une attention toute spéciale à la définition des formules chimiques et nous avons tenté de mettre en relief les méthodes qui vont permettre de différencier les cinq variétés. Nos propos sur la stœchiométrie du pyrochlore d'Oka reposent aussi sur des analyses radiocristallographiques assez complètes.

Finalement, nous souhaitons que les données minéralogiques ci-après seront utiles aux géologues et aux ingénieurs miniers qui s'occupent de l'exploitation, de l'exploration et de la mise en valeur des gîtes de pyrochlore dans la région d'Oka.

GÉOLOGIE GÉNÉRALE

La géologie générale des carbonatites et des intrusions alcalines d'Oka est maintenant assez bien connue grâce aux travaux de Maurice (1957), Rowe (1958) et, plus récemment, Gold (1963). Les définitions de l'âge des roches du complexe d'Oka (Hurley 1960) lient celui-ci aux intrusions montérégienne: 95 millions d'années, soit le Crétacé inférieur.

Le complexe a la forme du chiffre 8, une longueur de 4 milles et une largeur maximum d'environ $1\frac{1}{2}$ mille (fig. 1). Les principales roches du complexe sont, par ordre d'abondance:

(1) les carbonatites: elles contiennent surtout de la calcite (85%) et des quantités variables de biotite, clinopyroxène, monticellite, magnetite, apatite, forsterite, mellilite, pyrite, pyrrhotine et grenats. Les carbonatites sont plus abondantes dans les parties centrales des deux boucles du complexe,

(2) les roches silicatées: elles appartiennent surtout à deux séries:

(a) la série de l'okaïte (voir en particulier Davidson 1963),

(b) la série des urtites-ijolites-jacupirangites (voir en particulier Gold 1963).

Toutes ces roches sont intrusives: même les carbonatites montrent des relations intrusives. Les roches encaissantes sont des anorthosites, gabbros et gneisses de la série Morin (Précambrien).

CHOIX DES ÉCHANTILLONS

Déjà, avant ces travaux, nous connaissions l'existence de plusieurs variétés de pyrochlore à Oka (Perrault 1959). Dans nos prélèvements

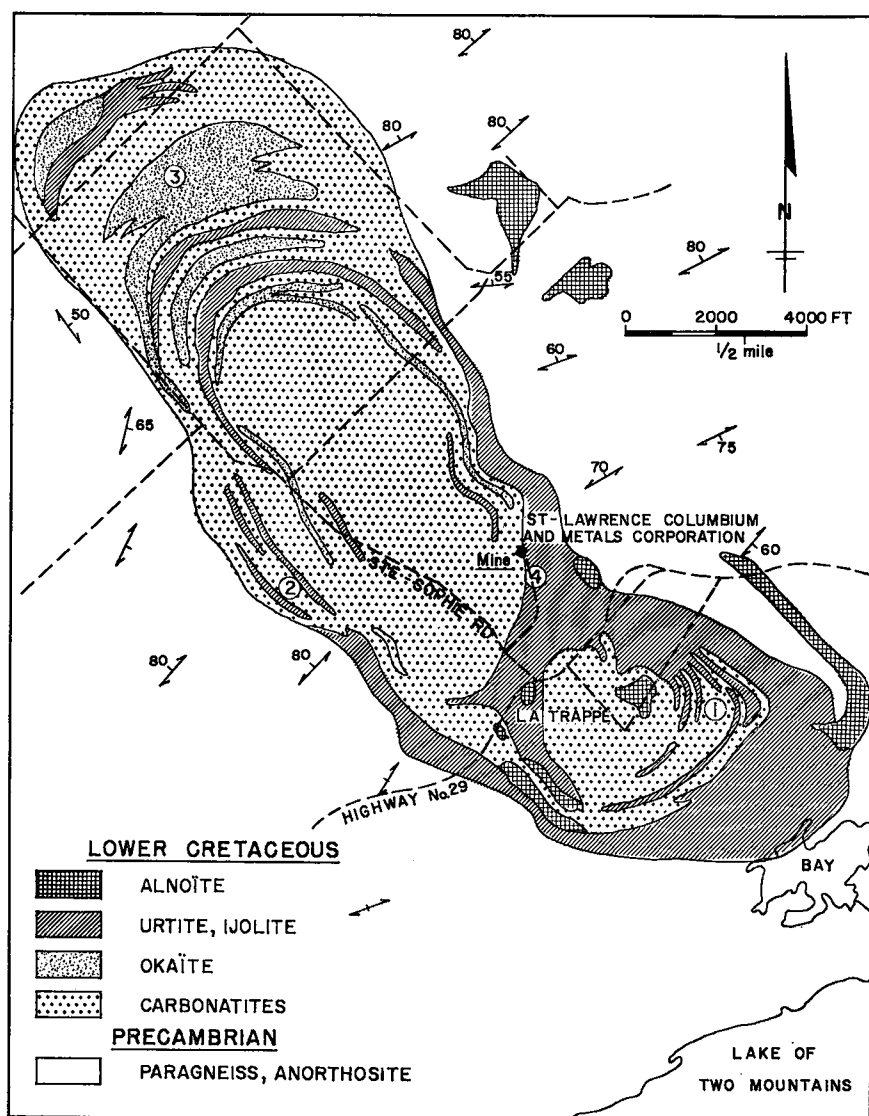


FIG. 1. Géologie générale du complexe d'Oka. Reproduit avec permission de Gold, Vallée et Perrault (1967). Le pyrochlore no. 2, 3, 4 et 5 proviennent de la mine St-Lawrence Columbiun and Metals Corporation; le pyrochlore no. 1 provient de la propriété Quebec Columbiun Mines Ltd., Zone Bond (marquée du chiffre 2).

sur le terrain, nous avons essayé d'échantillonner des roches ne contenant qu'une seule variété de pyrochlore, laissant de côté ces roches hybrides où nous savions qu'il en existait plus d'une variété.

Le pyrochlore no. 1 (légèrement thorien et uranien) est généralement à grains très

fins (<0.5 mm) et d'une couleur rouge clair en lames minces. Nous avons pu l'isoler en partant d'un échantillon d'ijolite biotitisée provenant de la propriété Québec Columbian. Les principaux minéraux de cette roche sont le clinopyroxène (sodique, d'après Gold 1963), la biotite, la calcite, la forstérite, l'apatite et la magnétite. Cette variété de pyrochlore est aussi celle décrite par Hogarth (1959) (pyrochlore de la zone Bond, échantillon H-8-A).

Le pyrochlore no. 2 est probablement le plus abondant à Oka. En général, son grain cristallin est plus gros (fréquemment 5 mm). Il est souvent octaédrique. Plus rarement, les arêtes de l'octaèdre $\{111\}$ sont tronquées par d'étroites faces qui appartiennent au dodécaèdre $\{110\}$. C'est le pyrochlore de la carbonatite à pyroxène sodique. Nous avons fait le prélèvement de cette variété, au voisinage de la section 11 + 00, banc no. 1 de l'exploitation St-Lawrence Columbian and Metals. Ce pyrochlore est couleur chocolat à l'oeil nu et brun rougeâtre en lames minces.

Le pyrochlore no. 3 (légèrement thorien) provient d'une carbonatite fortement remplacée par l'apatite et la magnétite. Cette carbonatite contient aussi beaucoup de forstérite, de monticellite, de biotite et de pyroxène. En lame mince, ce pyrochlore est couleur ambre; son grain cristallin varie entre 0.5 et 1.0 mm. Nous avons choisi ce matériel près de la section 9 + 50, banc no. 1, exploitation St-Lawrence Columbian and Metals.

Le pyrochlore no. 4 (zirconien) est à grains moyens (0.5 à 1.0 mm) et sa couleur est très sombre (brun noir). Notre prélèvement a été fait sur la paroi ouest de la fosse no. 2, banc 2, de la propriété St-Lawrence Columbian and Metals.

Le pyrochlore no. 5 (le plus niobifère) est à grain fin (<0.5 mm) et sa couleur est beige. Notre échantillon provient du banc 2, voisinage de la section 4 + 00, fosse no. 2, exploitation St-Lawrence Columbian and Metals. La carbonatite encaissante renferme aussi fréquemment des quantités importantes de monticellite et/ou de diopside.

SÉPARATION MINÉRALE

L'extraction et la purification du pyrochlore de chaque échantillon ont été réalisées en plusieurs étapes, car les matériaux choisis n'en contenaient que 1 à 2%. De toutes les procédures tentées, la suivante a donné les meilleurs résultats:

(1) Pulvérisation à -48 mailles: cette pulvérisation ne libère pas complètement le pyrochlore mais il est nécessaire d'avoir un matériel grossier pour les étapes 2 et 3.

(2) Séparation à la table à secousse: cette séparation nous permet de rejeter le matériel à densité faible. Après ce stage, le concentré contient environ 15% de pyrochlore, soit environ 7% Nb_2O_5 .

(3) Flottation: cette étape permet d'augmenter la teneur en pyrochlore à 90%, soit environ 50% Nb_2O_5 .

(4) Pulvérisation et tamisage à -100 mailles, +200 mailles: la fraction -200 mailles est rejetée.

(5) Séparation magnétique sur l'appareil isodynamique Frantz; la magnétite, les sulfures, l'apatite, une partie du pyroxène et de la monticellite étaient séparés à cette étape. On peut séparer le pyrochlore sur l'appareil Frantz avec une pente longitudinale de la chute de 30° , une pente transversale de 15° et un courant de 0.8 à 1.2 A à l'aimant; plusieurs passes sont nécessaires.

(6) Séparation en liqueur lourde: nous avons utilisé la solution de Clérici à une densité voisine de 3.95.

(7) Pulvérisation à -450 mailles.

(8) Traitement à l'acide nitrique: ce traitement se fait au point d'ébullition de l'acide nitrique. Des essais préliminaires nous ont permis de constater que l'acide nitrique « n'ouvre » pas le pyrochlore. Par ailleurs, le diopside et l'apatite y sont solubles. Ce traitement n'a été utilisé que pour les variétés 4 et 5.

Afin de déterminer le degré de pureté des poudres nous avons fait des comptages Rosiwal au microscope polarisant mais l'erreur d'échantillonnage était trop grande. Enfin, nous avons estimé que les petites quantités de silice, de P_2O_5 et de soufre ne faisaient pas partie de la structure du pyrochlore mais se trouvaient là sous forme de diopside, d'apatite et de pyrite. Les analyses chimiques ont été corrigées en conséquence avant de tenter les calculs de la formule chimique. Avec ces corrections la pureté des échantillons s'établit comme suit:

Echantillon No.	Pureté
1	98.2%
2	99.4%
3	98.6%
4	99.7%
5	99.7%

Les spécimens 4 et 5 sont plus purs à cause du traitement à l'acide nitrique.

COMPOSITIONS ET FORMULES CHIMIQUES

La composition chimique des cinq variétés de pyrochlore ainsi purifiées a été déterminée par une combinaison de méthodes analytiques: fluorescence X , spectrophotométrie, gravimétrie et volumétrie. Les résultats sont donnés au tableau 1.

L'analyse complète des minéraux niobifères est en général complexe. Ginzburgh *et al.* (1958) ont résumé les plus importants problèmes que ces analyses comportent:

(1) Les déterminations Nb_2O_5 , Ta_2O_5 et TiO_2 en présence l'un de l'autre sont délicates, surtout par voie humide. Nous sommes entièrement d'accord: les nombreuses comparaisons d'analyses (voie humide d'une part et spectrofluorescence X d'autre part) que nous avons eu l'occasion de faire au cours des dix dernières années prouvent que leurs craintes sont fondées.

Par contre, nous avons mesuré l'erreur des déterminations par fluorescence X (Perrault 1961): il ne fait pas de doute qu'il est possible de déterminer Nb_2O_5 à une erreur relative moyenne de 0.1%, soit une erreur relative maximum de 0.3% (probabilité de 0.96), et ceci en présence de Ta_2O_5 et de TiO_2 . Quant aux mesures de Ta_2O_5 , elles sont plus difficiles par fluorescence X à cause des nombreuses interférences des stries caractéristiques du Nb avec celles du Ta. Nous les avons tout de même obtenues par fluorescence X à l'aide des circuits d'analyse discriminatoire pour minimiser l'influence des stries caractéristiques du Nb (2ème ordre) sur celles du Ta (1er ordre). Nos résultats les plus précis ont été obtenus par des mesures d'intensité sur $TaLa$.

TABLEAU 1. COMPOSITION CHIMIQUE DU PYROCHLORE D'OKA, P.Q.

	1	2	3	4	5
Nb ₂ O ₅	48.8%	54.8	56.3	47.4	65.8
Ta ₂ O ₅	2.10	0.75	0.25	3.54	0.04
TiO ₂	7.20	5.80	5.20	6.38	2.59
ZrO ₂	0.95	0.66	2.03	4.10	0.60
Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾	1.90	1.66	1.14	1.89	0.56
SnO ₂	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O ⁽²⁾	2.30	5.10	5.10	2.05	6.20
K ₂ O ⁽²⁾	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	19.8	17.2	17.9	19.8	15.8
SrO	0.47	0.32	0.76	0.26	0.93
MnO	0.08	0.06	0.05	0.28	0.00
MgO ⁽³⁾	0.42	—	0.68	0.00	0.00
Ce ₂ O ₃	7.06	7.34	3.78	8.66	1.63
La ₂ O ₃	1.39	1.09	0.68	1.22	0.37
Nd ₂ O ₃	1.82	1.06	1.83	1.22	0.39
Y ₂ O ₃	0.07	0.12	0.08	0.21	0.17
U ₃ O ₈ ⁽⁴⁾	0.69	0.02	0.08	0.56	0.03
ThO ₂	1.10	0.02	1.47	0.03	0.20
TiO ₂	0.12	0.03	0.03	0.00	0.00
F ⁽⁴⁾	3.80	3.92	2.13	2.15	4.61
H ₂ O ^{+10.5(5)}	0.12	0.18	0.35	0.36	0.59
Al ₂ O ₃ ⁽³⁾	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅ ⁽³⁾	0.02	0.08	0.24	0.04	0.07
S ⁽³⁾	0.01	0.11	0.04	0.05	0.04
SiO ₂ ⁽³⁾	0.83	0.10	0.42	0.15	0.17
	101.05	100.62	100.54	100.35	100.79
O ≡ F	1.60	1.65	1.00	0.91	1.94
Total	99.45	98.97	99.54	99.44	98.85
Pureté	98.6%	99.4	98.7	99.7	99.7
Impuretés	diopside	pyrite diopside apatite	diopside apatite pyrite	diopside pyrite apatite	diopside apatite pyrite

Notes:

Sauf indication contraire, toutes les mesures ont été faites par fluorescence X.

⁽¹⁾ L'état de valence n'a pas été défini.⁽²⁾ Mesures spectrophotométriques par R. Dubeau.⁽³⁾ Par voie humide (O. Rolland, analyste).⁽⁴⁾ Par voie humide (M. Archambault, analyste).⁽⁵⁾ Par la méthode de Penfield (O. Rolland, analyste).

(2) La définition de l'état de valence du fer et de l'uranium est difficile : nous ne l'avons pas tenté. D'ailleurs, puisque la variation du fer total (exprimé en Fe₂O₃) se limite entre 0.56% et 1.98% et celle de l'uranium (exprimé en U₃O₈), entre 0.02% et 0.78%, l'erreur ne saurait être de grande conséquence sur les formules chimiques proposées.

(3) L'analyse des terres rares est très délicate par voie humide. Par contre, elle se réalise assez bien par spectrofluorescence X (Perrault 1961).

(4) L'eau a été déterminée au tube Penfield.

Les formules chimiques sont données pour chacun des cinq pyrochlores au tableau 2. Seul le pyrochlore no. 2 est à grain suffisamment grossier

TABLEAU 2. NOMBRE D'IONS PAR MAILLES POUR CINQ PYROCHLORES D'OKA, P.Q.

Pour un total de 88 ions dans la formule $(\text{Na}, \text{Ca})_{18} \text{Nb}_{16} \text{O}_{48} \text{F}_8$									
	No. 1		2		3		4		5
Nb^{5+}	11.61	15.75	12.70	15.84	12.98	15.92	11.29	16.12	14.84
Ta^{5+}	.30		0.11		0.04		0.50		0.00
Ti^{4+}	2.85		2.24		1.99		2.53		0.97
Zr^{4+}	.24		0.16		0.50		1.05		0.14
Sn^{4+}			0.04				0.00		0.00
Fe^{3+}	.75		0.59		0.41		0.75		0.21
Na^{+}	2.35	15.85	5.06	16.14	5.04	16.77	2.10	15.76	5.91
Ca^{2+}	11.01		9.35		9.56		11.21		8.44
Sr^{2+}	.14		0.09		0.22		0.08		0.27
Mn^{2+}	.03		0.02		0.02		0.12		0.00
Mg^{2+}	.11		—		0.40		—		0.00
Ce^{3+}	1.36	48.40	1.38	48.02	0.70	48.0	1.67	48.0	0.30
La^{3+}	.27		0.21		0.13		0.23		0.07
Nd^{3+}	.34		0.19		0.33		0.23		0.07
Y^{3+}	.02		0.03		0.02		0.06		0.04
U	.07		—		—		0.06		0.00
Th^{4+}	.13		—		0.34		—		0.02
Te^{4+}	.02		—		0.01		—		0.00
F^{-}	6.34	8.00	6.37	8.00	3.44	7.31	3.59	8.12	7.27
$(\text{OH})^{-}$	0.41		0.61		1.20		1.26		0.73
O^{2-}	1.25		1.02		2.67		3.27		0.00
O^{2-}	48.40	48.40	48.02	48.02	48.00	48.0	48.0	48.0	47.48
$(\text{OH})^{-}$	—		—		—		—		1.24
D calc.			4.43						
D mes.	—		4.38		—		—		—

Note: Les compositions ioniques ci-haut ont été calculées à partir des données du tableau 1 après correction pour les impuretés connues et établissement de l'analyse à 100.0%.

pour permettre une mesure précise de la densité à la balance Berman; sa densité mesurée est de 4.38 et celle calculée pour formule chimique proposée est de 4.43. Quant à la méthode de calcul de la formule, à défaut de valeurs expérimentales de la densité, nous avons opté pour fixer arbitrairement le nombre total d'ions dans la maille à 88: cette méthode n'est pas sans défauts, mais elle en comporte probablement le moins.

Deux formules sur les cinq montrent un nombre d'ions O^{2-} supérieur à 48 (48.40 et 48.72) pour occuper les 48 positions équivalentes $(x, 0, 0)$; en réalité, le nombre d'ions O^{2-} devrait être probablement de 48, alors que les vacances dans les positions équivalentes $(1/8, 1/8, 1/8)$ (Na , Ca et terres rares) sont souvent réelles (voir entre autres, Borodin & Nazarenko 1957) et pourraient être plus grandes que dans les formules que nous proposons. Rappelons que l'ion O^{2-} occupe probablement les sites $(x, 0, 0)$ et les sites $(0, 0, 0)$ (avec l'ion F^{-} et l'ion $(\text{OH})^{-}$). Par conséquent, il est difficile de prendre $\Sigma \text{O}^{2-} = 48$ comme base de calcul, ou même $\Sigma (\text{O}^{2-} + \text{F}^{-} + (\text{OH})^{-}) = 56$. D'ailleurs l'erreur analytique

dans les mesures de F^- et $(OH)^-$ est probablement supérieure à l'erreur de mesure pour les cations.

STOICHIOMÉTRIE

Ces cinq variétés de pyrochlore d'Oka ne présentent pas d'écarts stochiométriques considérables. Compte tenu des difficultés d'analyse précise des nombreux constituants et de leur répartition dans les sites appropriés de la formule $(A_{16}B_{16}O_{48}F_8)$, quatre de nos échantillons n'ont pas d'écart stochiométrique significatif. Seul l'échantillon no. 5 se distingue par une déficience dans les positions A (15.12 sur 16.00 possibles) et un excès d'eau qui a été assigné aux positions O^{2-} de la structure une fois les 8 positions F satisfaites. Il est intéressant de faire le rapprochement entre l'excès d'eau noté dans l'échantillon no. 5 et des données analogues rapportées par Borodin & Nazarenko (1957) sur des pyrochlores russes: ces auteurs ont d'ailleurs relié l'excès d'eau à une déficience dans l'occupation des sites A , laquelle conclusion nous semble vérifiée sur nos matériaux d'Oka.

L'échantillon no. 3 présente un léger excès d'atomes dans la position A par rapport à l'occupation de B (16.77 pour A contre 15.92 pour B). Cette différence nous semble un peu forte pour s'expliquer par des erreurs analytiques; par contre, il est possible qu'un ou plusieurs des occupants potentiels des sites A aient pu trouver refuge dans les sites B . On peut même se demander s'il n'y aurait pas une relation entre cette surabondance d'éléments A et la pénurie d'éléments F dans ce spécimen (7.31 contre 8 possibles).

LES MESURES DE DIFFRACTOMÉTRIE X

Les mesures de diffractométrie X ont été réalisées avec un diffractomètre Philips. Nous avons utilisé une radiation $CuK\alpha$ obtenue d'un tube à anode de cuivre après filtration par une plaque de nickel. L'intensité de la radiation X diffractée a été mesurée avec un compteur proportionnel.

Les mesures d'intensité avaient pour objet la vérification de la structure cristalline et la détermination du paramètre x , coordonnée fractionnaire de l'ion O^{2-} . Il ne fait pas de doute que la précision des mesures d'intensité est meilleure que la précision des calculs d'intensité, notre réduction des I_{hkl} en F_{hkl} étant incomplète (voir paragraphe sur l'analyse structurale). Les mesures I_{hkl} citées sont des mesures intégrées (soit l'aire entre le pic de diffraction X et le bruit de fond).

Etat cristallin

Les pyrochlores uraniens et thoriens sont généralement métamicts.

Sur le diagramme de diffractométrie X , les matériaux métamicts présentent des crochets de diffraction X très flous. Les pyrochlores 1 et 3 présentent des diffractogrammes de ce genre. Pour "homogénéiser" l'état cristallin, nous avons chauffé tous les échantillons pulvérisés à 700° C pendant quinze minutes. Nous n'avons observé aucune nouvelle phase après ce traitement thermique. Par contre, les diffractogrammes devenaient comparables d'un échantillon à l'autre. Ce chauffage des échantillons en présence d'air occasionne probablement le remplacement de l'ion $(OH)^-$ par O^{2-} . De même, le fer et l'uranium sont sans doute portés à leur état plus élevé de valence positive. Nous avons fait l'analyse structurale sur les échantillons chauffés seulement.

Effet du traitement thermique sur a

La réorganisation cristalline provoquée par le chauffage à 700° C est accompagnée d'une contraction dans la dimension de la maille. Tel qu'il fallait s'y attendre, les matériaux métamicts sont les plus affectés. Par contre, le pyrochlore no. 5 est à peine changé (tableau 8).

Identification

L'identification au moyen de diagrammes Debye-Scherrer, des différentes variétés de pyrochlore dans les carbonatites d'Oka s'effectue plus facilement sur les matériaux naturels que sur ceux qui ont été chauffés; les clichés Debye-Scherrer sur les matériaux naturels présentent des grandes variations quant au nombre de crochets de diffraction et quant à l'intensité de ceux-ci, tandis que les clichés sur les matériaux chauffés sont à peu près tous semblables du point de vue de l'intensité des crochets et ne diffèrent que peu quant à l'espacement des crochets. Ces différences entre les données de diffraction X des matériaux naturels par rapport aux matériaux chauffés apparaissent très bien aux tableaux 3 à 7 inclusive-ment.

Il est même possible d'arriver à un estimé semi-quantitatif des proportions de divers pyrochlores dans un matériau qui en contiendrait plusieurs variétés. Il est utile dans cette fonction d'utiliser un étalon interne (la fluorine, par exemple) et d'y référer les mesures d'intensité. Nous avons réalisé de telles mesures sur des concentrés de l'usine St-Lawrence Columbium and Metals.

Relation entre la composition chimique et a

Nos mesures sur les matériaux d'Oka et l'étude des quelques mesures précises disponibles dans les publications techniques sur le pyrochlore (van der Veen 1963) nous portent à croire que la dimension a des pyrochlores naturels est surtout fonction de la teneur en U_3O_8 et/ou ThO_2 .

TABLEAU 3. DIAGRAMME DEBYE—SCHERRER POUR LE PYROCHLORE NO. 1 D'Oka, P.Q.

Naturel			Après chauffage à 700° C				
<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>I</i> mes.	<i>hkl</i>	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>I</i> mes.	<i>I</i> calc.
6.03	6.02	4LL	111	5.99	5.98	9.8	9.5
3.012	3.011	100	311	3.129	3.12	<i>f</i>	13.0
2.611	2.608	15	222	2.995	2.992	100.	97.8
			400	2.594	2.591	15.8	19.6
			333,511	1.996	1.995	5.	4.8
1.841	1.844	22	440	1.8338	1.8325	40.9	43.7
1.564	1.572	12	622	1.5637	1.5628	28.1	32.2
			444	1.4968	1.4962	7.9	7.6
			553,731	1.3500	1.3496	2.0	2.1
			800	1.2961	1.2958	3.7	5.0
			662	1.1894	1.1891	10.7	10.0
			840	1.1590	1.1590	7.4	7.6
			844	1.0580	1.0580	6.9	6.2
			10.2.2,666	0.99765	0.99749	7.8	7.1
			880	0.91635	0.91625	3.3	2.3
			10.6.2	0.87638	0.87610	11.5	9.0
			12.0.0,884	0.86394	0.86385	8.7	8.0
			12.4.0	0.81960	0.81951	7.5	6.9
			10.6.6	0.79044	0.79041	12.2	7.2
			12.4.4	0.78142	0.78137	13.2	7.9

$$a = 10.43 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$t = 25^\circ \text{C}$$

LL = ligne très large

f = ligne faible et interférence avec une ligne de l'étalon interne

$$a = 10.3662 \pm 0.0005 \text{ \AA}$$

$$t = 25^\circ \text{C}$$

$$R_i = .113$$

TABLEAU 4. DIAGRAMME DEBYE-SCHERRER POUR LE PYROCHLORE NO. 2 D'OKA, P.Q.

Naturel			Après chauffage à 700° C			
d mes.	d calc.	I mes.	hkl	d calc.	d mes.	I calc.
6.00	6.00	16.4	111	5.99	5.99	18.2
3.134	3.134	f	311	3.132	3.133	—
3.002	3.000	100.	222	2.9991	2.9994	87.7
2.599	2.598	10.2	400	2.5973	2.5967	19.0
2.0001	2.0001	5.1	333,511	1.9994	1.9989	4.5
1.8374	1.8372	31.5	440	1.8365	1.8366	38.3
1.7570	1.7567	2.	531	—	—	—
1.5845	1.5849	4.	533	—	—	—
1.5678	1.5668	20.8	622	1.5662	1.5661	29.7
1.4998	1.5001	7.6	444	1.4995	1.4994	7.3
1.4551	1.4553	1.7	551,711	1.4548	1.4551	1.7
1.3526	1.3531	2.3	553,731	1.3525	1.3526	2.3
1.2990	1.2991	3.4	800	1.2986	1.2987	4.4
1.1921	1.1922	9.3	662	1.1917	1.1918	9.4
1.1619	1.1620	5.4	840	1.1615	1.1617	7.6
1.0608	1.0607	6.1	844	1.0603	1.0605	5.7
1.0000	1.0001	6.2	10,2,2,666	0.9969	0.9988	6.8
0.91863	0.91862	2.2	880	0.91827	0.91842	2.1
0.88152	0.88153	1.2	11,3,3	—	—	—
0.87842	0.87837	9.9	10,6,2	0.87803	0.87830	8.8
0.86614	0.86609	7.4	12,0,0,884	0.86575	0.86582	8.3
0.82174	0.82164	4.8	12,4,0	0.82132	0.82134	6.4
0.79470	0.79478	1.1	13,1,1	—	—	—
0.79247	0.79246	7.	10,6,6	0.79216	0.79222	6.9
0.78334	0.78340	5.1	12,4,4	0.78310	0.78314	—

 $a = 10.393 \pm 0.001 \text{ \AA}$ $t = 25^\circ \text{C}$
 $a = 10.3891 \pm 0.0005 \text{ \AA}$
 $t = 25^\circ \text{C}$
 $Ri = .179$

= ligne faible et interférence avec une ligne
de l'étalon interne

TABLEAU 5. DIAGRAMME DEBYE—SCHERRER POUR LE PYROCHLORE NO. 3 D'OKA, P.Q.

Naturel				Après chauffage à 700° C			
<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>I</i> mes.	<i>hkl</i>	<i>d</i> calc.	<i>d</i> mes.	<i>I</i> mes.	<i>I</i> calc.
6.03	6.02	8.9	111	6.00	6.01	15.3	21.3
			311	3.134	3.13	<i>f</i>	—
3.013	3.010	100.	222	3.001	3.004	100.	84.7
2.611	2.607	12.5	400	2.599	2.601	12.7	20.2
2.0064	2.0070	4.2	333,511	2.000	2.001	5.8	5.8
1.8440	1.8435	29.1	440	1.8380	1.8388	36.2	41.3
			531	1.7575	1.7570	2.6	1.1
1.5719	1.5721	16.6	622	1.5674	1.5688	24.0	28.6
1.5056	1.5052	4.8	444	1.5007	1.5012	7.8	8.1
			551,711	1.4559	1.4559	2.4	1.7
			553,731	1.3536	1.3538	2.5	1.7
1.3026	1.3026	1.9	800	1.2997	1.2998	3.4	4.3
1.1963	1.1962	5.4	662	1.1926	1.1927	9.1	9.0
1.1661	1.1659	3.1	840	1.1624	1.1627	6.7	7.6
1.1138	1.1116	1.5	664				
1.0648	1.0643	2.4	844	1.0612	1.0612	5.8	5.1
1.0035	1.0035	3.1	10,2,2,666	1.00048	1.0009	6.0	6.5
			880	0.91900	0.91915	4.9	1.9
0.88135	0.88136	3.3	10,6,2	0.87873	0.87889	10.3	9.1
			12,0,0,884	0.86644	0.86648	8.1	8.1
			12,4,0	0.82197	0.82201	7.2	6.3
			10,6,6	0.79278	0.79277	7.9	6.5

 $a = 10.428 \pm 0.005 \text{ \AA}$
 $t = 25^\circ \text{C}$
 $f =$ ligne faible et interférence avec une ligne
de l'étalon interne

 $a = 10.3973 \pm 0.0005 \text{ \AA}$
 $t = 25^\circ \text{C}$
 $R_i = .178$

TABLEAU 6. DIAGRAMME DEBYE—SCHERRER POUR LE PYROCHLORE NO. 4 D'OKA, P.Q.

Naturel			Après chauffage à 700° C			
<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>I</i> mes.	<i>hkl</i>	<i>d</i> calc.	<i>d</i> mes.	<i>I</i> calc.
5.99	6.00	8.6	111	6.00	5.99	11.5
2.997	3.000	100.	222	2.998	2.996	18.1
2.596	2.599	11.9	400	2.597	2.596	88.1
1.998	2.000	3.6	333,511	1.999	1.998	23.3
1.8363	1.8375	33.5	440	1.8362	1.8356	4.1
1.5656	1.5671	22.0	622	1.5659	1.5653	40.7
1.4994	1.5003	7.2	444	1.4992	1.4987	30.9
1.4535	1.4555	1.4	551,711	1.4545	1.4541	7.9
1.3523	1.3533	1.4	553,731	1.3522	1.3513	1.2
1.2389	1.2393	2.5	800	1.2383	1.2379	1.7
1.1918	1.1923	7.2	662	1.1914	1.1913	4.3
1.1620	1.1622	5.0	840	1.1613	1.1610	9.1
1.0607	1.0609	5.0	844	1.0601	1.0599	7.4
1.0000	1.0002	4.7	10.2,2,666	0.99948	0.99937	5.1
0.91946	0.91847	<i>f</i>	880	0.91808	0.91790	6.0
0.87838	0.87851	9.7	10.6,2	0.87780	0.87785	1.8
0.86617	0.86623	7.2	12.0,0,884	0.86558	0.86548	7.3
0.82168	0.82177	5.4	12.4,0	0.82116	0.82115	5.0
0.79260	0.79259	9.0	10.6,6	0.79199	0.79214	5.5
0.78362	0.78353	6.5	12.4,4	0.78294	0.78287	5.3
$a = 10.3947 \pm 0.0005 \text{ \AA}$			$a = 10.3869 \pm 0.0005 \text{ \AA}$			
$t = 25^\circ \text{C}$			$t = 25^\circ \text{C}$			
$f =$ ligne faible et interférence avec une ligne de l'étalon interne			$Rt = .217$			

TABLEAU 7. DIAGRAMME DEBYE-SCHERRER POUR LE PYROCHLORE NO. 5 D'OKA, P.Q.

Naturel				Après chauffage à 700° C			
<i>d</i> calc.	<i>d</i> mes.	<i>I</i> mes.	<i>hkl</i>	<i>d</i> mes.	<i>d</i> calc.	<i>I</i> mes.	<i>I</i> calc.
6.02	6.02	25.8	111	6.00	6.01	27.2	46.8
3.142	3.146	5	311	3.138	3.141	5	—
3.008	3.008	100	222	3.009	3.008	100.0	83.7
2.605	2.605	7.3	400	2.602	2.605	7.7	19.6
2.391	2.391	0.7	331	2.389	2.390	0.7	—
2.128	2.127	0.7	422	2.122	2.127	0.6	—
2.005	2.006	7.7	333,511	2.003	2.005	8.4	6.6
1.8421	1.8426	27.1	440	1.8412	1.8418	20.6	27.2
1.7614	1.7621	2.3	531	1.7602	1.7611	2.3	2.2
1.5891	1.5887	2.7	533	1.5882	1.5889	2.6	3.3
1.5709	1.5710	14.9	622	1.5700	1.5707	15.6	22.7
1.5041	1.5038	7.5	444	1.5038	1.5039	7.9	7.0
1.4592	1.4588	2.1	551,711	1.4576	1.4590	1.9	1.5
1.3566	1.3564	2.5	553,731	1.3557	1.3564	2.5	2.4
1.3026	1.3018	2.2	800	1.3016	1.3024	2.2	3.2
1.2281	1.2276	0.4	822,660	1.2268	1.2279	0.4	0.4
1.2033	1.2033	0.6	751,555	1.2025	1.2031	0.6	0.4
1.1953	1.1952	5.7	662	1.1948	1.1951	6.2	5.7
1.1650	1.1650	4.0	840	1.1645	1.1649	3.8	4.5
1.1438	1.1438	0.4	911,753	1.1431	1.1436	0.5	0.5
1.0924	1.0925	0.6	931	1.0921	1.0922	0.7	.9
1.0635	1.0634	3.8	844	1.0629	1.0634	4.3	2.7
1.0473	1.0479	0.7	933	1.0474	1.0471	0.6	.0
1.0074	1.0071	0.6	951	1.0068	1.0072	0.6	.3
1.0027	1.0027	4.9	10,2,2,666	1.0019	1.0026	5.4	3.2
0.95112	0.95112	<i>f</i>	10,4,2	0.95088	0.95112	0.2	.0
0.93958	0.93916	0.5	11,1,1	0.93916	0.93945	0.3	.1
0.92105	0.92114	2.5	880	0.92062	0.92092	1.8	1.0
0.91044	0.91065	1.1	11,3,1	0.91025	0.91031	1.2	.2
0.88386	0.88429	0.9	11,3,3	0.88342	0.88373	1.0	.2
0.88069	0.88067	6.8	10,6,2	0.88033	0.88057	6.7	3.3
0.86838	0.86837	5.7	12,0,0,884	0.86813	0.86825	5.6	3.5
0.83699	0.83708	0.8	11,5,3	0.83677	0.83687	1.0	0.2
0.82381	0.82373	3.7	12,4,0	0.82362	0.82369	4.2	2.2
0.79687	0.79687	1.3	13,1,1	0.79661	0.79676	1.2	0.1
0.79455	0.79456	6.4	10,6,6	0.79444	0.79444	6.9	2.0
0.78547	0.78559	6.0	12,4,4	0.78534	0.78536	6.1	2.1

$a = 10.4205 \pm 0.0005$
 $t = 25^\circ \text{C}$

$a = 10.4190 \pm 0.0005$
 $t = 25^\circ \text{C}$
 $R_t = .4078$

TABLEAU 8. EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA DIMENSION DE LA MAILLE POUR LE PYROCHLORE D'OKA

Pyrochlore no.	a naturel	a chauffé à 700° C et refroidi	Δa
1	10.43 Å	10.3662 Å	-0.06 Å
2	10.393	10.3891	-0.004
3	10.428	10.3973	-0.031
4	10.3947	10.3869	-0.0078
5	10.4205	10.4190	-0.0015

L'un ou l'autre de ces oxydes contribuent à augmenter la dimension a de façon très considérable. Notons par exemple, le pyrochlore no. 1 dont la dimension a est de 10.43 Å et la teneur en U_3O_8 est de 0.69% et en ThO_2 , de 1.10%. Pourtant après traitement thermique et réorganisation cristalline consécutive, la dimension a devient de 10.3662 Å.

Les pyrochlores, réduits à un même degré de cristallinité par traitement thermique montreraient probablement une variation de a beaucoup plus rattachée à l'occupation des sites B . Nos mesures nous portent à croire qu'à une teneur élevée en Ta_2O_5 correspond une valeur élevée de a . Inversement, à une teneur élevée en TiO_2 correspond une valeur faible de a . Toutefois pour arriver à un diagramme a versus Nb_2O_5 — Ta_2O_5 — TiO_2 utilisable de façon quantitative, il faudrait que les mesures sur les pyrochlores de localités et de composition chimique différentes soient faites sur des matériaux chauffés. Compte tenu des courbes d'analyse thermique différentielles (voir Hogarth 1959 et van der Veen 1963), il est probable qu'un chauffage à 750° C pendant une quinzaine de minutes serait suffisant pour "homogénéiser" la structure.

L'ANALYSE STRUCTURALE

La structure atomique du pyrochlore est connue depuis longtemps (Gaertner 1930, Brandenberger 1931, Strukturbericht 1943, Structure Reports 1953, Jona, Shirane & Pepinsky 1955, Joyce 1960, Roth 1956): elle est même proposée comme type dans Structure Reports (type $E8_1$, voir Strukturbericht 2, 58 et Structure Reports, 10 117). Les données de diffraction X nous permettent de reconnaître l'aspect $Fd\bar{3}m$ (no. 15 de Donnay & Harker 1940). La structure la plus généralement admise pour le pyrochlore est conforme au groupe spatial $Fd\bar{3}m$. La formule chimique, pour les pyrochlores d'Oka, s'approche de $A_{16}B_{16}O_{48}F_8$.

Toutes les coordonnées des ions dans la structure du pyrochlore sont fixées par la symétrie, sauf la coordonnée x de l'ion O^{2-} des positions f ($x, 0, 0$). On peut choisir l'origine à $\bar{4}3m$ ou à m : nous avons opté pour

TABLEAU 9. CHOIX DU MODE DESCRIPTIF POUR
STRUCTURE DU PYROCHLORE 1a

Nombre de positions	Notation wyckoff	ion	Type des coordonnées
$A - x > 0.250$			
48	f	O^{2-}	$(x, 0, 0)$
16	d	Nb^{5+}	$(5/8, 5/8, 5/8)$
16	c	Ca^{2+}	$(1/8, 1/8, 1/8)$
8	a	F^-	$(0, 0, 0)$
$B - x < 0.250$			
48	f	O^{2-}	$(x, 0, 0)$
16	c	Nb^{5+}	$(1/8, 1/8, 1/8)$
16	d	Ca^{2+}	$(5/8, 5/8, 5/8)$
8	b	F^-	$(1/2, 1/2, 1/2)$
Equivalence:	$x_A = 0.500 - x_B$		

la première alternative. A l'intérieur de cette alternative, il y a un autre choix entre deux options:

- 1— $x > 0.250$; les positions des ions sont données au tableau 9 (A). C'est notre choix et aussi celui de Zedlitz (1932) et Byström (1944).
- 2— $x < 0.250$; les positions des ions sont celles du tableau 9 (B). C'est le choix de Gaertner (1930) et Brandenberger (1931).

Voici les principaux aspects de notre analyse des intensités de diffraction X :

(1) *Réduction des valeurs I_{hkl}* : nous avons tenu compte de la multiplicité des lignes du diffractogramme X et du facteur Lorentz-polarisation. Dans notre montage expérimental (spécimen à surface plane, épaisseur infinie, et $\theta_1 = \theta_a$) la correction d'absorption des rayons X est proportionnelle à $1/2\mu$ (μ coefficient d'absorption massique du specimen). Puisque cette correction n'est pas fonction de θ , il ne nous a pas été nécessaire de l'introduire. La poudre de nos échantillons étant constituée de particules de 20 à 30 microns de diamètre, il eut été souhaitable d'introduire une correction pour les extinctions primaires et secondaires, mais devant l'incertitude et les difficultés d'application de cette correction à un spécimen en poudre, nous avons choisi l'alternative facile, alternative qui d'ailleurs est probablement en équilibre avec la précision de nos mesures d'intensité.

(2) *Choix des f_o* : nous avons pris les valeurs des f_o dans les Tables Internationales (Vol. III, p. 201) sauf pour l'ion O^{2-} ou nous avons utilisé les valeurs de Suzuki (1960). Aucune valeur n'a été corrigée pour la composante imaginaire de la dispersion.

(3) *Coefficients d'agitation thermique*: nous avons calculé une valeur de B globale, pour chacun des pyrochlores. B a été obtenu par essai

TABLEAU 10. ETUDE DE LA STRUCTURE DU PYROCHLORE D'OKA PAR LE PROGRAMME OR FLS DE BUSING, MARTIN ET LEVY (1962)

Pyrochlore	B_{moy}	σ_B	X	σ_x	R
1	1.59	.22	.316	.0045	.123
2	1.45	.33	.313	.007	.204
3	1.49	0.34	.322	.007	.224
4	2.00	.34	.315	.007	.195
5	3.03	.44	.330	.007	.309

B_{moy} = facteurs d'agitation thermique moyen pour tous les atomes de la structure cristalline.

σ_B = écart type pour B .

X = coordonnée fractionnaire de l'ion O^{2-}

σ_x = écart type pour X

$R = \frac{\sum |F_o^2 - F_c^2|}{\sum F_o^2}$

successif en minimisant le résiduel R^* . Il va de soi que le facteur B , calculé de cette façon, ajuste les intensités calculées non seulement pour l'agitation thermique, mais aussi pour les autres facteurs négligés dans la réduction des I_{hkl} en F_{hkl} .

DISCUSSION CRISTALLOCHIMIQUE

Les valeurs de x , (tableau 10) coordonnées de l'ion O^{2-} , trouvées pour chacune des variétés de pyrochlore sont très voisines de celles mesurées par Gaertner (1930) et Brandenberger (1931). Pour nos pyrochlores 1 à 4 inclusivement, la valeur moyenne de x est de 0.316 et les valeurs de σ_x attachées à chacune de ces déterminations sont telles que les variations ne sont pas considérées comme significatives. Pour le pyrochlore no. 5, $x = 0.330$; nous croyons que cette valeur plus élevée de x correspond à une réalité physique.

Les distances Nb-O sont plus courtes que celles prévues par l'addition des rayons ioniques (voir au bas du tableau 11; Nb-O prévu est de 2.09 Å alors que Nb-O mesuré est de 1.90 à 1.95 Å). Nul doute que le lien Nb-O n'est pas rigoureusement du genre ionique; il est même probable que le lien soit un hybride et qu'il comporte l'interaction des orbitaux d'électrons des deux atomes en liaison. Les distances Ca-O sont plus grandes que celles prévues par l'addition des rayons ioniques: Ca-O prévu est de 2.33 Å et Ca-O observé est de 2.68 à 2.82 Å. Compte tenu de l'électronégativité et des potentiels d'ionisation des éléments en jeu, il nous semble que nos observations sur les distances interatomiques indiquent des liens Nb-O très forts et des liens Ca-O plutôt faibles. Ce

$$*R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

TABLEAU 11. DISTANCES INTERATOMIQUES POUR LE PYROCHLORE D'OKA

	Pyrochlore no.					σ
	1	2	3	4	5	
Nb-O	1.93 Å	1.95 Å	1.92 Å	1.94 Å	1.90 Å	.01 — .02 Å
Ca-O	2.70	2.68	2.75	2.70	2.82	.03 — .05
Ca-F	2.24	2.25	2.25	2.25	2.26	fixé par la symétrie
[O — O] _A	2.77	2.76	2.81	2.77	2.86	.02 — .04
[O — O] _B	2.70	2.75	2.62	2.62	2.51	.02 — .04
[O — F]	3.28	3.25	3.35	3.27	3.44	.04 — .07

$[O - O]_A = O[0, 0, 1 - x] \text{ à } O[1/4, x - 1/4, 3/4]$
 $[O - O]_B = O[0, 0, 1 - x] \text{ à } O[1/2 - x, 0, 1/2]$
A partir des rayons ioniques:
 Pour Nb-O, $r_{\text{Nb}^{5+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 2.09 \text{ Å}$
 pour Ca-O, $r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 2.33 \text{ Å}$
 pour Ca-F, $r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{F}^-} = 2.35 \text{ Å}$

modèle de la structure atomique du pyrochlore s'accorde bien avec les observations sur la réactivité chimique: il est relativement facile de briser les liens Ca-O par attaque dans des conditions de pression, température et milieu chimique appropriés et de passer ainsi de $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ à Nb_2O_5 , alors qu'il faut beaucoup plus d'énergie pour briser le lien Nb-O.

CONCLUSIONS

Le pyrochlore d'Oka se conforme assez bien à la formule structurale $A_{16}B_{16}O_{48}F_8$. Le niobium est le principal occupant de la position *B* (11.29 à 14.84 atomes sur 16), le titane est aussi important dans cette position (0.97 à 2.85). Le calcium et le sodium sont les principaux occupants de la position *A* (Ca de 8.44 à 11.21 et Na de 2.10 à 5.91; les terres rares, l'uranium et le thorium se partagent le reste de l'occupation *A*). Le fluor est le principal occupant de la position *F* (de 3.44 à 7.27 sur 8) tandis que l'ion $(\text{OH})^-$ complète à peu près l'occupation des sites *F*.

Le pyrochlore no. 5 (haute teneur en Nb_2O_5) comporte une déficience significative dans l'occupation des sites *A*; cette déficience est accompagnée d'une surabondance d'ions $(\text{OH})^-$ qui occupent probablement les positions O^{2-} .

Le traitement thermique (chauffage à 700° C) des pyrochlores métamicts a pour effet de contracter la dimension *a*; cette contraction est à peine perceptible pour les pyrochlores qui ne contiennent pas de U_3O_8 ou de ThO_2 .

On distingue facilement ces cinq principales variétés de pyrochlore l'une de l'autre par le cliché Debye-Scherrer sur le matériel naturel (non-chauffé).

L'analyse radiocristallographique a donné la valeur $x = 0.316$ pour

les pyrochlores no. 1 à 4, où x est la coordonnée fractionnaire de l'ion O^{2-} dans la structure; pour le pyrochlore no. 5, $x = 0.330$. Les distances Nb-O varient de 1.90 à 1.95 Å tandis que les distances Ca-O varient de 2.68 à 2.80 Å. Le lien Nb-O est sans doute beaucoup plus fort que le lien CaO.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été commencé au cours de la préparation d'une thèse M.Sc.A. à l'Ecole Polytechnique avec M. Gilles Joncas. Nous lui sommes reconnaissant pour un bon nombre de mesures radiocristallographiques initiales et plusieurs mesures de la composition chimique, particulièrement celle des pyrochlores 1, 2 et 3 (Joncas 1962). Les travaux ont été rendus possible grâce aux octrois du Conseil National de la Recherche (projet A-1180) et de la Commission Géologique du Canada (projet 57-2). Nous remercions M. le Professeur R. Dallaire pour les séparations minérales par flottation. Nous sommes reconnaissant envers nos collègues, les professeurs Jean-Berchmans Jaillet et Gaston Pouliot pour avoir accepté de lire le manuscrit et de suggérer des corrections de style et de fonds des plus pertinentes. Il nous fait plaisir par ailleurs de souligner la collaboration reçue du personnel technique, des sociétés St-Lawrence Columbium and Metals Corporation et de Quebec Columbium Mines Ltd.

BIBLIOGRAPHIE

- BORODIN, L. S. & NAZARENKO, I. I. (1957): Chemical composition of pyrochlore and diadochic substitutions in the $A_2B_2X_7$ molecule. *Geochemistry*, no. 4, Moscow, pp. 278-295 (en russe). Traduit par Geochem. Soc., *Geochemistry*, no. 4 for 1957, 330 to 349.
- BRANDENBERGER, E. (1931): Zur Kristallstruktur von Koppit. *Zeits. Krist.*, **76**, 322-334.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, A. O. (1962): OR FLS, a fortran crystallographic least-squares program. ORNL-TM-305. *Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee*.
- BYSTROM, A. (1945): X-ray analysis of $Ca_2Sb_2O_7$ and compounds of similar composition. *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, **18a**, nr. 21, 1-8.
- DAVIDSON, A. (1963): A study of okaïte and associated rocks near Oka, P.Q. *Thèse M.Sc., University of British Columbia, Vancouver*.
- DONNAY, J. D. H. & HARKER, D. (1940): Nouvelles tables d'extinctions pour les 230 groupes de recouvrements cristallographiques. *Naturaliste Canadien*, **67**, 33-69.
- ECKERMANN, H. VON (1961): The petrogenesis of the Alnö alkaline rocks. *Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala*, **40**, 25-36.
- GAERTNER, H. R. VON (1930): Die Kristallstrukturen von Loparit und Pyrochlor. *Neues Jahrb. Miner. Geol. Pol.*, (A) *Bl-Bd*, **61**, 1-30.
- GINZBURGH, A. I., GORZHEVSKAYA, S. A., EROFEEVA, E. A. & SIDORENKO, G. A. (1958): The chemical composition of isometric titanium-tantalum niobates. *Geochemistry*, no. 5, 486-500 (in Russian). Translation by the Geochem. Soc., *geochemistry*, no. 5 for 1958, 615-636.
- GOLD, D. P. (1963): The relationship between the limestones and the alkaline igneous rocks of Oka and St-Hilaire Quebec. *Thèse Ph.D., Université McGill, Montréal*.

- GOLD, D. P., VALLEE, M. & PERRAULT, G. (1967): Field Guide to the Mineralogy and Petrology of the Oka Area, Quebec. *Guidebook, G.A.C.-M.A.C. 1967 meeting*, Queen's University, Kingston, Ontario.
- HOGARTH, D. D. (1959): A study of pyrochlore and betafite. *Can. Min.*, **6**, 610-633.
- HURLEY, P. M. (1959): Age of the Monteregian Hills. *Seventh ann. report, U.S. Atomic Energy Commission*, p. 217.
- JONA, F., SHIRANE, G. & PEPINSKY, R. (1955): Dielectric, X-ray and optical study of ferroelectric $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and related compounds. *Phys. Rev.*, **98**, 903-909.
- JONCAS, G. (1962): A study of pyrochlore from the Oka district. *Thèse M.Sc.A., Ecole Polytechnique, Montréal*.
- JOYCE, B. D. (1960): Mixed oxides of uranium and a study of the pyrochlore structure. *Thèse Ph.D., Imperial College, Londres*.
- MAURICE, O. D. (1957): Rapport préliminaire sur la région d'Oka. *R.P.*, **351**, *Ministère des Richesses Naturelles, Quebec*.
- PERRAULT, G. (1959): Détermination de la composition chimique du pyrochlore d'Oka par spectrofluorescence X. *L'Ingénieur*, **45**, 40-46.
- PERRAULT, G. (1961): Note sur la précision des analyses quantitatives du niobium par fluorescence des rayons X. *L'Ingénieur*, **47**, 19-24.
- ROTH, R. S. (1956): Pyrochlore-Type compounds containing double oxides of trivalent and tetravalent ions. *Jour. Res. N.B.S.*, **56**, 17-25.
- ROWE, R. B. (1958): Niobium (columbium) deposits of Canada. *G.S.C., Econ. Geol. Series*, **18**, 65-88.
- SØRUM, H. (1955): Contributions to the Mineralogy of the Sjøve deposit. II. X-ray and thermal studies of the Niobium minerals. *Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh.*, **28**, no. 23, 120-127.
- STRUCTURE REPORTS (1953): **17**, 440.
- STRUKTURBERICHT (1943): **2**, 58.
- SUZUKI, T. (1960): Atomic scattering factor for O^{2-} . *Acta Cryst.*, **13**, 279.
- VAN DER VEEN, A. H. (1963): A study of pyrochlore. *Verh. Konink. Nederl. geol. mijn. genoots., Geol. Ser.*, **22**, 1-189.
- ZEDLITZ, O. (1932): Die Kristallstrukturen von Romeit und Schneebergit *Zeits. Krist.*, **81**, 253-263.

Manuscript received October 12, 1967, emended November 8, 1967.