



**HAL**  
open science

# Etude multi-echelle du comportement géochimique du niobium au cours de l'altération : évolution de la spéciation et de la mobilité du niobium dans des couvertures d'altération brésiliennes

Quentin Bollaert

► **To cite this version:**

Quentin Bollaert. Etude multi-echelle du comportement géochimique du niobium au cours de l'altération : évolution de la spéciation et de la mobilité du niobium dans des couvertures d'altération brésiliennes. Minéralogie. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS699 . tel-04557608

**HAL Id: tel-04557608**

**<https://theses.hal.science/tel-04557608>**

Submitted on 24 Apr 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PH. D. THESIS :

SORBONNE UNIVERSITÉ, PARIS  
INSTITUT DE MINÉRALOGIE, DE PHYSIQUE DES  
MATÉRIAUX ET DE COSMOCHIMIE

---

# ÉTUDE MULTI-ÉCHELLE DU COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE DU NIOBIUM AU COURS DE L'ALTÉRATION

—  
ÉVOLUTION DE LA SPÉCIATION ET DE LA MOBILITÉ DU NIOBIUM  
DANS DES COUVERTURES D'ALTÉRATION BRÉSILIENNES

---

UNE THÈSE PRÉSENTÉE PAR :

**QUENTIN BOLLAERT, *M. Sc.***

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ EN  
MINÉRALOGIE

GEOSCIENCES, RESSOURCES  
NATURELLES ET  
ENVIRONNEMENT



**PRÉSENTÉ LE 14 SEPTEMBRE 2023**

Jury :

Sophie Cornu  
Manuel Munoz  
Emilie Janots  
Michel Cathelineau

Laurence Galois  
Mathieu Chassé  
Georges Calas  
Artur Bastos Neto

Directrice de Recherche, CEREGE  
Professeur, Géosciences Montpellier  
Maître de Conférences, ISTerre  
Directeur de Recherche, GéoRessources

Professeure, Sorbonne Université  
Maître de Conférences, Sorbonne Université  
Professeur Émérite, Sorbonne Université  
Professeur, Université de Rio Grande do Sul

Présidente du Jury  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examineur

Directrice de thèse  
Co-encadrant

Invité  
Invité



# RÉSUMÉ

## Résumé

Le niobium (Nb) est un métal rare dont le rôle est considéré comme essentiel pour de nombreux pans de l'industrie, comme celle des aciers ou des nouvelles technologies dans lesquelles il permet la conception de superalliages ou de supraconducteurs. La quasi-totalité de la production mondiale provient de deux mines situées au Brésil, faisant de ce métal un matériau critique pour de nombreux états et organisations. Malgré une demande en hausse constante, les processus de concentration du Nb dans les gisements demeurent incertains, rendant l'évaluation de sa criticité imprécise. La complexité des matériaux formant les principaux gisements actuellement exploités, à savoir les latérites, contribue en partie à cette méconnaissance. Les latérites sont des régolithes épais de quelques dizaines à centaines de mètres formés par l'altération des roches dans un climat tropical. Dans ce contexte d'altération dite supergène, les minéraux porteurs de Nb tels que les pyrochlores sont considérés comme inaltérables. Ce modèle est néanmoins principalement basé sur des données thermodynamiques anciennes ainsi que sur des observations pétrologiques dans un nombre limité de contextes. Nous proposons dans cette thèse une étude du comportement géochimique du Nb au cours de l'altération afin de déterminer les processus menant à son enrichissement dans les latérites. Pour ce faire, nous avons mis en place une approche multi-échelle, depuis l'échelle du profil latéritique jusqu'aux mécanismes moléculaires de mobilisation et de piégeage du niobium par les phases minérales.

Deux profils d'altération brésiliens de l'état de l'Amazonas, à Pitinga et Morro dos Seis Lagos ont été sélectionnés afin d'étudier le comportement géochimique du Nb lors de l'altération de deux roches mère distinctes. Le premier profil est formé sur un granite modérément enrichi représentatif de la croûte continentale. Le deuxième est issu de l'altération d'une carbonatite telle que celles à l'origine des gisements de classe-mondiale actuellement exploités. Les profils d'altération ont été étudiés sur toute leur profondeur afin de suivre la spéciation solide du Nb, c'est-à-dire la forme dans laquelle il se trouve dans les phases minérales de la latérite. Une telle approche repose sur l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) basée sur le rayonnement synchrotron. Une étude systématique des spectres d'absorption de phases minérales de référence naturelles et synthétiques met en évidence la sensibilité des spectres XAS à l'environnement local du Nb, démontrant le potentiel de leur application à des échantillons naturels multiphasés. Le comportement géochimique du Nb est examiné dans les profils d'altération en confrontant la spéciation du Nb obtenue par cette technique avec les analyses géochimiques en roche totale, la diffraction des rayons X et les analyses microscopiques des échantillons. Malgré les différences géochimiques et minéralogiques entre ces deux profils, le comportement du Nb suit un modèle similaire. L'altération des phases porteuses de Nb des roches mères entraîne la libération du Nb dans le milieu mais sa tendance à coprécipiter avec les oxydes de fer et de titane limite sa mobilité à l'échelle du grain. Néanmoins, la mobilité du Nb s'étend à l'échelle du corps magmatique parent en contexte hydrothermal ou à l'échelle du profil dans des conditions physico-chimiques typiques de la zone de battement de la nappe phréatique. En complément, l'altération des pyrochlores de Morro dos Seis Lagos est suivie par des techniques d'analyse à nano-échelle pour comprendre les mécanismes minéralogiques et cristallographiques à l'origine de leur altération. Ce travail de thèse, questionnant l'usage systématique du Nb comme invariant chimique, montre qu'une meilleure compréhension de son comportement géochimique dans les gisements latéritiques permettrait une évaluation plus précise de sa criticité et permettrait d'améliorer les processus de traitement des minerais.

**Mots Clés :** Niobium, latérite, spéciation, granite, carbonatite, spectroscopie d'absorption des rayons X, oxydes de Ti, oxydes de Fe, pyrochlore.

## Abstract

Niobium (Nb) is a rare metal considered essential in various industries, such as steel and emerging technologies, where it enables the production of superalloys and superconductors. The majority of global production comes from two mines in Brazil, making this metal critical for many nations and organizations. Despite its increasing demand, the processes of Nb concentration in deposits remain uncertain, leading to imprecise evaluations of its criticality. The complexity of the materials found in the main exploited deposits, namely laterites, contributes to this lack of understanding. Laterites are thick regoliths, ranging from tens to hundreds of meters, formed by rock weathering in tropical climates. In this supergene alteration context, Nb-bearing minerals like pyrochlores are considered to be unaltered. However, this model is primarily based on outdated thermodynamic data and limited petrological observations. In this thesis, we propose a study of the geochemical behavior of Nb during weathering to determine the processes that lead to its enrichment in laterites. To achieve this, we employ a multi-scale approach, ranging from the scale of the laterite profile to the molecular mechanisms of Nb mobilization or trapping by mineral phases.

Two Brazilian weathering profiles from the state of Amazonas, namely Pitinga and Morro dos Seis Lagos, were selected to study the geochemical behavior of Nb during the weathering of two distinct parent rocks. The first profile developed on a moderately enriched granite representative of continental crust, while the second profile originated from the weathering of a carbonatite, similar to those hosting currently exploited world-class deposits. The weathering profiles were studied throughout their depth to track the solid speciation of Nb, i.e., its form within the mineral phases of the laterite. Such an approach relies on the use of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) based on synchrotron radiation. A systematic study of absorption spectra of natural and synthetic reference mineral phases highlights the sensitivity of XAS spectra to the local environment of Nb, demonstrating their potential for application to multiphase natural samples. The geochemical behavior of Nb is examined in the weathering profiles by comparing the Nb speciation obtained through this technique with geochemical analyses of bulk rock, X-ray diffraction, and microscopic analyses of the samples. Despite the geochemical and mineralogical differences between these two profiles, the behavior of Nb follows a similar pattern. Weathering of Nb-bearing phases in the parent rocks results in the release of Nb into the environment, but its tendency to coprecipitate with iron and titanium oxides limits its mobility at the grain scale. Nevertheless, Nb mobility extends to the scale of the parent magmatic body in hydrothermal contexts or within the profile under physicochemical conditions typical of the water table fluctuation zone. Additionally, the alteration of pyrochlores at Morro dos Seis Lagos is investigated using nano-scale analysis techniques to understand the mineralogical and crystallographic mechanisms behind their alteration. This thesis work, which challenges the systematic use of Nb as a chemical invariant, demonstrates that a better understanding of its geochemical behavior and speciation in laterite deposits would enable a more accurate evaluation of its criticality and improve mineral processing methods.

**Keywords** : Niobium, laterite, speciation, granite, carbonatite, X-ray absorption spectroscopy, Ti oxides, Fe oxides, pyrochlore



# REMERCIEMENTS

J'ai toujours apprécié lire les remerciements des travaux académiques, surtout lorsqu'ils sortent de l'ordinaire. Ces mots de gratitude ajoutent une touche personnelle et chaleureuse à des textes souvent très techniques et un peu austères. Ils permettent à l'auteur de se dévoiler, de partager ses émotions et de révéler les relations humaines qui ont nourri son parcours de recherche. Au passage, pour mes collègues qui n'ont pas encore rendu leur manuscrit, merci d'avance d'être original en me remerciant ! Bon, trêve de plaisanteries. Cette expérience s'étant bien déroulée pour ma part, je souhaite évoquer toutes les belles personnes que j'ai pu cotoyées.

Je tiens d'abord à remercier Mathieu Chassé qui a été au plus proche de mon travail. Merci tout d'abord d'avoir pensé à moi il y a quatre ans pour travailler sur le niobium. Je n'avais pas prévu de faire de thèse, mais ta proposition m'a permis de me jeter dans l'aventure de la recherche académique. Je suis sincèrement reconnaissant d'avoir bénéficié de ton encadrement de qualité tout au long de ces trois années, tout en me laissant la liberté d'explorer mes recherches selon mes aspirations. Je te remercie d'avoir pris le temps de relire mes travaux, de m'avoir formé aux techniques analytiques et de m'avoir accompagné sur chaque run synchrotron. Notre excellente entente tant sur le point de vue professionnelle que personnelle a été une source d'énergie précieuse pour la réalisation de ce travail. J'attends toujours de faire un trail avec toi (déjà 30 km pour commencer par contre) !

Ensuite, je souhaite exprimer ma gratitude envers Georges Calas, sans qui je n'aurais jamais découvert la minéralogie. Tu as su éveiller en moi l'intérêt pour les liens entre la minéralogiete et le monde qui nous entoure il y a 7 ans déjà, et cette passion ne m'a jamais quitté depuis. De par tes multiples collaborations à l'international et en France, tu m'as donné l'occasion d'échanger avec des chercheur.ses du monde entier sur mon projet. Je suis également reconnaissant pour ta disponibilité et les discussions stimulantes qui ont fait germer des idées et des concepts dans mon esprit, lesquels ont progressivement grandi et mûri. Je le remercie également de m'avoir initié à un aspect de notre activité auquel j'étais novice : la partie éditoriale, où chaque mot écrit doit être percutant et incisif.

Je souhaite enfin remercier Laurence Galois qui a accepté de prendre la direction de la thèse. Tu m'as donné l'opportunité de mettre un pied à l'IMPMC en me proposant en licence un stage dans lequel tu m'as initié à la recherche et aux techniques que j'allais utiliser pendant la thèse. C'est aussi grâce à toi que j'ai pu rencontrer toutes les personnes avec qui j'allais collaborer pendant ces trois années. Merci de ta disponibilité et tes conseils avisés concernant mon avenir professionnel.



Un autre facteur ayant contribué au bon déroulement de ma thèse est l'atmosphère conviviale au sein de l'équipe de Minéralogie Environnementale (MINENV). C'était un plaisir de partager la vie de labo à vos côtés. Je réalise qu'une partie de cette bonne ambiance découle de votre simplicité, votre humilité et votre passion pour votre travail. Guillaume, je te remercie pour ton accueil au sein de l'équipe, tes blagues et tes discussions politiques animées. Je te remercie en particulier d'avoir pris le temps de m'initier au traitement de données EXAFS et de ta disponibilité. Pierre, je voudrais te remercier pour les discussions que nous avons eu sur la minéralogie, la course à pied, et surtout le tour de France et les watts développés par Vingegaard. En tout cas, tes visites dans le bureau faisaient toujours plaisir ! Thierry, merci de ton accessibilité et de ta sérénité à toutes épreuves. Je te remercie encore de m'avoir donné l'opportunité d'étudier les échantillons de Pitinga et de m'avoir aidé à les interpréter. Julie, on ne se sera cotoyé qu'une petite année mais j'ai beaucoup apprécié ton arrivée dans l'équipe. J'espère que l'on pourra prendre encore plein de verres autour de Jussieu et discuter des potins du labo et de Navarre. Merci Ludovic pour ta serviabilité, ta gentillesse et ton aide pour les analyses DRX. D'ailleurs, je te décerne officiellement le titre de « personne la plus bricoleuse du couloir » (voire du laboratoire !). Au plaisir de rouler un jour avec toi ! Benoît, je te remercie pour ta précieuse aide pour tout ce qui touchait aux données de DRX : Rietveld, analyses sur synchrotron, analyses sur monocristal. Tu as permis d'exploiter au mieux les données de DRX. Merci à Farid et Georges pour les discussions que nous avons eues, même si nous n'avions pas eu beaucoup l'occasion d'échanger. Je terminerai ces remerciements de l'équipe par Étienne puisque c'est entièrement grâce à toi que je me suis orienté vers les géosciences dès la L1 et que j'ai pu délivrer des TD au cours de la thèse. Merci pour tes visites depuis l'étage du dessous pour nous raconter tes week-ends et tes parties de pêche.

Ce travail est aussi le fruit d'une collaboration avec de nombreux et nombreuses collègues qui m'ont aidé à obtenir des données et à les interpréter. Cécile, Alexandra, je vous remercie de votre bienveillance, de votre ouverture d'esprit et de votre aide inestimable au cours des manip où vous m'avez accompagné. Ce fut un véritable plaisir d'échanger avec vous pendant ces trois années et j'espère que nous collaborerons à nouveau ensemble. Merci aux responsables la plateforme MEB de l'IMPMC, Imène, Béatrice et Stéphanie de m'avoir appris à être autonome sur le MEB et de m'avoir aidé à résoudre les problèmes techniques. Merci au duo culte Michel et Nicolas de CAMPARIS pour avoir accepté d'analyser le tiers du tableau périodique pour l'analyse des pyrochlores (même si se faire engueuler dès 9h30 par Michel est une expérience déroutante la première fois !). Je voudrais remercier Delphine, Gautier et Olivier, les responsables de lignes de lumière LUCIA, SAMBA et BM23 pour leur disponibilité infaillible, que ce soit de jour comme de nuit, en semaine comme pendant les jours fériés. Merci infiniment pour les analyses complémentaires effectuées a posteriori des jours alloués. Je voudrais remercier Amélie et Hebatallah qui m'ont aidé à prendre en main les outils pour les simulations multiplets et d'avoir accepté de participer aux réunions où j'avais une multitude de questions sur la normalisation des spectres et les groupes de symétrie. Je souhaiterais remercier David de l'IEMN pour avoir réalisé 15 lames FIB d'excellente qualité en un temps record. Merci Nicolas, merci d'avoir pris le temps de faire du MET et de m'avoir montré comment interpréter les données, tout en discutant de nos concerts passés ou futurs. Un grand merci également à Corentin de l'IEMN pour son

expertise en analyse MET sur le monstre Titan de Lille et pour les bons moments passés lors du trajet retour, en sirotant l'apéro dans le train du retour. Je remercie également Andreï du SCMEM de l'Université de Lorraine pour avoir donné de sa personne et de nous avoir permis d'utiliser deux microsondes en même temps. Je souhaiterais remercier aussi Artur Bastos Neto de l'Université de Porto Alegre et Adriana Horbe de l'Université de Brasilia pour leur parfaite connaissance des latérites de Morro dos Seis Lagos et de Pitinga. Enfin, je voudrais remercier Loïc Labrousse, directeur de l'ED 398 et membre de mon comité de suivi de thèse. Lorsque nous avons partagé ta voiture pendant un stage de terrain de géologie en Italie, jamais je n'aurais imaginé que tu serais membre de mon comité de thèse ! Merci encore pour ta bienveillance qui m'a permis d'aborder relativement sereinement les deux comités.

Qu'auraient été ces trois années de thèse sans les doctorant.e.s de MINENV ? Je n'ose à peine l'imaginer. Il y aurait tellement de choses à dire, mais je vais tenter d'être bref (après tout, c'est ce que l'on est censé apprendre en thèse, non ?).

Pierre, tu étais le seul présent lors de mon premier jour de thèse en pleine crise sanitaire. Merci de ton accueil dans cette période difficile, de tes cafés qui font faire *boum boum boum* au cœur et pour ta sérénité contagieuse. Tu étais le co-bureau idéal toujours enclin à manger aux arènes de Lutèce et toujours dipo pour aller au bar. Enfin, je te remercie pour ta proposition de passer à Stanford pour faire un peu de synchrotron.

Maëva, les journées où tu étais présente au labo étaient forcément des bonnes journées. J'ai adoré nos conversations sur le féminisme et le couple à l'heure du repas et des pauses dans ton bureau. Merci de m'avoir invité avec le reste de l'équipe RUE DE L'ENFER dans ton petit paradis francilien. C'est un peu l'aventure pour y aller, mais c'est toujours avec une grande joie que l'on en repart. Tes talents pour faire parler les gens sont exceptionnels, et tu es la seule personne capable de me sortir de ma concentration avec des sujets de conversation captivants. Enfin, je profite de ces quelques lignes pour lancer un pavé dans la marre : quand est-ce que tu nous invites en Ardèche (parce que tu nous a bien donné envie avec tes photos) ?

Camille, je me souviens exactement du moment où tu m'as ajouté dans le groupe de discussion avec Maëva, à l'époque où ce groupe était un espace de libre discussion avant de devenir un groupe de sorties. J'ai adoré notre soutien mutuel quand tout était morose et incertain au début de 2021, que ce soit au labo ou à distance. Je vous dois beaucoup à toi et à Maëva. J'espère que ma vie sentimentale ne t'a pas trop ennuyée d'ailleurs ! Enfin, je ne vois pas comment il est possible de ne pas terminer par évoquer cette soirée mémorable passée chez toi que je ne développerai pas plus ici, histoire de titiller la curiosité des lecteur.trices. Clairement un des grands souvenirs de ces trois dernières années ! Fait attention tout de même, tu t'es cassée beaucoup trop de parties du corps ces dernières années !

Beatrix, on ne sera que très peu croisé finalement. Je me rappelle que de moments qualitatifs en ta présence. J'espère que l'on se recroisera d'autant plus que nous travaillerons sur les mêmes thématiques. Je fais mon *mea culpa* et je ne laisserai plus mes affaires traînées sur ton bureau !

Gaël, tu n'es pas à l'IMPMC, mais c'est pourtant tout comme. Tu es même un « frère de doctorat » comme tu l'as très bien dit. Merci de m'avoir invité sur ton premier run synchrotron où je me souviens des promenades nocturnes mémorables sur le plateau de Saclay pour rentrer à l'hôtel. Merci pour ton soutien tout au cours de la thèse et en particulier pendant le dernier mois de rédaction. J'espère que l'on travaillera un jour ensemble et que je pourrai te rendre visite pour boire des mojitos à la plage et apprendre le zouk à tes côtés.

Louise, je te mets dans cette section même si tu n'es restée que peu de longtemps à l'IMPMC, j'aurais adoré partager la vie de labo avec toi ! Tu es définitivement ma camarade d'école d'été et de congrès. J'espère que l'on pourra faire du synchrotron et travailler ensemble à l'avenir.

Öykü, que cela prend du temps à écrire en ! Avant de commencer tout ce que j'ai à dire, je m'excuse d'avoir mis un an à prononcer correctement ton prénom (à moins que je ne le sache toujours pas et que tu aies renoncé à me reprendre). Un mois après notre rencontre, j'avais l'impression que l'on se connaissait depuis des années. Que de souvenirs marquants partagés avec toi : les fêtes après les soutenances de Pierre et Camille, la fois où tu es venue en taxi à Jussieu, les sorties sur les quais, au cinéma, au restaurant (même quand je n'étais pas invité), l'affaire du ketchup et toutes tes aventures improbables qui t'arrivent au quotidien. Tu es aussi l'une des seules personnes avec qui je me suis disputé au cours de ma vie, alors c'est dire à quel point tu as marqué ces trois dernières années ! Merci pour tous les cadeaux et ta générosité. J'espère que tu m'excuseras d'avoir mis parfois plus de deux semaines à ouvrir tes cadeaux ! Je le répète une nouvelle fois ici, je ne suis pas un amateur de cadeaux (à bon entendeur pour ma soutenance qui approche !). Merci à ton papa à qui je dois de merveilleux porte-feuilles que j'espère garder toute la vie.

Ana, quel dommage que tu n'aies pas eu de bureau à l'IMPMC ! Même si tu étais plus souvent dans ton autre labo, sache que tu fais partie de l'équipe ! Nous n'avons finalement passé que peu de temps au labo ensemble mais des moments qualitatifs à jouer au *beer pong* et sur les quais.

Elora, que d'étapes franchies depuis le jour où tu m'as eu en TD jusqu'à aujourd'hui ! C'était un plaisir de voir ton évolution tant sur le plan professionnel et personnel au cours de ces trois dernières années. Je suis content d'avoir rencontré la seule personne qui partage aussi une passion pour les chaussons aux pommes et les pains aux raisins. Je crois que tu as pris le relai dans le soin des plantes que j'ai amenées alors je te les lègue officiellement car je suis certain que tu t'en occuperas bien et qu'elles s'en porteront à merveille.

Ramon, quel plaisir cela a été d'être en face de toi où nous rions à chaque fois que nos pieds se touchaient sous la table. Merci pour ton sourire et ton rire qui ont illuminé le bureau. Ton retour au Brésil fera un grand vide dans nos vies. Désolé pour mon manque de tactilité mais sache que je me m'améliore au fil des années ! On verra où mènera la vie mais je ne serais pas étonné si tu revenais en France plus souvent que ce tu avais prévu !

Öykü, Elora, Ramon, et les deux petites souris en cet été 2023, je vous laisse le bureau 504. Öykü, tu deviens à l'occasion la nouvelle reine du bureau. Pensez à passer un coup d'aspirateur

de temps à autres pour vos poumons et d'arroser les plantes (toujours vérifier que la terre est sèche). Je suis un peu triste de vous quitter mais rassuré de savoir que vous allez prendre soin de vous mutuellement.

Je remercie les incroyables doctorant.e.s de l'IMPMC que j'ai cotoyé.e.s au cours de ces trois ans pour toute la distraction et le soutien qu'il m'ont apportés. Octave, j'espère que l'on fera encore tout plein de concerts même si tu as beaucoup de runs synchrotrons prévus. Notre lien indéfectible grâce aux pyrochlores nous empêchera de nous perdre de vue. Martin, tu es le meilleur compagnon de piscine que l'on puisse avoir. Quel souvenir d'avoir participé à cette course de natation dans le canal saint Martin (ça ne s'invente pas)! Anne, ma partenaire pour supporter le XV de France (une cicatrice commune d'un dimanche 15 octobre en quart de finale nous lie), j'étais sûr et certain de passer de bon moments en ta compagnie. Geoffroy, on te doit la réinstauration de la pause de 16h entre les doctorant.e.s. Désolé d'ailleurs d'être toujours en retard à la pause du déjeuner sur l'herbe. Juliette, que de chemin parcouru depuis les pauses du midi quand on était en stage de M2. J'espère que l'on se croiera dans le quartier pour partager nos bonnes adresses de boulangerie.

Merci aussi aux doctorant.e.s de l'ISTEP en particulier Kévin, Marie, Maylis, Louise que j'ai eu l'occasion de croiser. Manon, merci de m'avoir mis un pied dans l'ISTEP en m'invitant à prendre le café et déjeuner dans votre labo! J'espère que l'on pourra tester plein d'autres bars à Paris ou à Lille (si on s'invite encore chez Mathilde!).

Je souhaite aussi remercier tous.tes mes ami.e.s de longue et de courte date qui m'ont soutenu et qui se sont intéressés à mon travail. Je souhaiterais en particulier remercier Mathilde pour toutes ces discussions que nous avons eu sur les minéraux. Je ne sais pas si j'aurais fait une thèse dans ce domaine si je ne t'avais pas connu. Jeanne et Julien, il n'y a que les meilleur.e.s ami.e.s qui proposent de relire la thèse pour corriger les fautes d'orthographe et de déplacer leurs vacances pour pouvoir venir à une soutenance. Je remercie aussi Emma (aka Croustille) pour la joie infinie que tu m'as apporté pendant ces trois années et le bonheur que tu continues de me donner.

Un grand merci à ma famille pour ne jamais m'avoir mis de pression dans mes études (même quand j'ai failli ne pas entrer en première scientifique à cause des maths - coucou Mme Legrand, j'ai une thèse désormais) et sans jamais m'avoir inciter à choisir une voie plutôt qu'un autre. Je les remercie pour toutes les fois où je me suis entraîné pour des présentations orales dans des sujets les plus improbables les uns que les autres durant lesquelles vous avez tout donné pour rester éveillés.

Ces trois années ont aussi été marquées par la découverte des sports d'endurance, parfois à l'excès, comme en témoignent les nombreuses blessures plus ou moins graves que j'ai rencontrées au cours de ma (courte) carrière. La course à pied a joué un rôle crucial dans la réussite de cette étude. Elle m'a aidé à gérer le stress au quotidien et à organiser le planning de ma thèse comme on organise un plan d'entraînement pour une course. Merci au Paris Sport Cub (PSC) et à son coach bienveillant, Jacques, de m'avoir appris les fondamentaux de la course à pieds. Merci aux membres du PSC pour leur soutien indéfectible autant dans le sport que dans la vie. Merci

au noyau dur du PSC que je vois quasiment tous les jours, Auriane, Pauline, Marwan, Vivien, Dimitri, Rémi, Lorine, Marion, Louisa, Brune, Lucie, Sarah, Marie, Laura, Arnaud, Gaëtan, Maël, Lucille.

Merci à @napa de m'avoir donné envie de nager en racontant l'histoire et son ressenti des 42 piscines municipales de Paris ( $\pm$  42 avec les fermetures pour rénovation!). J'ai pris goût à la natation grâce aux ambiances distinctes des différentes piscines. Je vais pouvoir prétendre à songer sérieusement à faire des bons temps en triathlon.

Merci à Daniel qui a permis de m'élever au statut de parisien suprême en m'ayant fait découvrir les KTA (qu'on devrait appeler Grand Réseau Sud d'ailleurs). Je me demande si ce n'est pas le moment d'exposer des minéraux dans la salle du cabinet minéralogique pour que cette salle mérite à nouveau de porter ce nom. Pourquoi pas une famille de pyrochlore sur chaque étage?



FIGURE 1 – Photographie du cabinet minéralogique situé sous la rue Saint-Jacques construit en 1811. Il est inscrit : « Bancs de pierre de cette carrière. De la surface de la terre au banc de roche 13 mètres – 40 pieds ». Ces salles n'exposaient pas des minéraux à proprement parlés mais les unités géologiques trouvés sous Paris. Chaque marche de l'escalier portait un échantillon mais les inscriptions ont disparu sur le front de la marche ont disparu en raison de la fréquentation de la salle. D'autres cabinets ont été construits mais ils ont été remblayés ou se sont effondrés.





# TABLE DES MATIÈRES

<b>Abstract</b>	<b>i</b>
Résumé . . . . .	ii
Abstract . . . . .	iii
<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Le niobium : panorama d'un élément critique pourtant méconnu</b>	<b>9</b>
1.1 De la découverte à la caractérisation du niobium . . . . .	10
1.1.1 Les éléments chimiques à la période pré-moderne . . . . .	10
1.1.2 Une découverte tumultueuse . . . . .	11
1.1.3 Des propriétés physico-chimiques inhabituelles . . . . .	12
1.2 Enjeux économiques, politiques, sociaux et environnementaux autour du niobium	13
1.2.1 Un métal critique pour les sociétés modernes . . . . .	13
1.2.2 Controverses environnementales et sociales . . . . .	15
1.2.3 Sécuriser l'approvisionnement, réduire les impacts . . . . .	17
1.3 Spéciation et distribution du niobium dans la géosphère . . . . .	20
1.3.1 Un comportement géochimique encore peu étudié . . . . .	20
1.3.2 Une minéralogie complexe dépendante de l'environnement de formation .	24
1.3.3 Un élément indicateur des processus géologiques . . . . .	26
<b>2 Approches méthodologiques</b>	<b>29</b>
2.1 Utiliser le rayonnement synchrotron pour étudier le comportement géochimique du niobium ? . . . . .	30
2.1.1 Évolution et lacunes des connaissances sur la minéralogie du niobium . .	30
2.1.2 Une approche multi-échelle pour répondre aux limites des études conven- tionnelles . . . . .	32
2.1.3 Potentiel de l'application des techniques synchrotron pour l'étude du nio- bium . . . . .	36
2.2 Sites d'étude et description des échantillons . . . . .	38
2.2.1 Description des latérites et du contexte géologique . . . . .	38
2.2.2 Motivations du choix des profils . . . . .	41
2.2.3 Sélection des minéraux de références . . . . .	42
2.2.4 Synthèse des oxydes de niobium . . . . .	43
2.3 Techniques analytiques . . . . .	44



2.3.1	Analyses minéralogiques et géochimiques sur échantillon total . . . . .	44
2.3.2	Analyses microscopiques . . . . .	51
2.3.3	Analyses sur synchrotron . . . . .	56
2.4	Calculs et modélisations . . . . .	63
2.4.1	Calculs multiplets de spectres XANES . . . . .	63
2.4.2	Ajustement couche par couche des oscillations EXAFS . . . . .	67
2.4.3	Ajustement des spectres expérimentaux par la méthode des moindres carrés	69
<b>3</b>	<b>Étude de la sensibilité des spectroscopies d'absorption X à l'environnement électronique du niobium</b>	<b>71</b>
3.1	Étude de l'environnement électronique du niobium dans les minéraux par spectroscopie XANES aux seuils L <sub>2,3</sub> du Nb . . . . .	72
3.2	Article : Niobium speciation in minerals revealed by L <sub>2,3</sub> -edges XANES spectroscopy	75
3.3	Étude de l'environnement électronique du niobium dans les minéraux par spectroscopie XANES au seuil K du Nb . . . . .	94
3.4	Article : Atomic-scale environment of niobium in minerals as revealed by X-ray absorption spectroscopy at the Nb K-edge . . . . .	97
3.5	Quels seuils utiliser pour étudier la spéciation du niobium dans des échantillons multiphasés ? . . . . .	118
<b>4</b>	<b>Spéciation et comportement géochimique du niobium dans une latérite formée à partir du granite de Pitinga</b>	<b>123</b>
4.1	Intérêt et résumé de l'étude . . . . .	124
4.2	Article : Multiscale processes controlling niobium mobility during supergene weathering . . . . .	127
<b>5</b>	<b>Spéciation et comportement géochimique du niobium dans une latérite formée à partir d'une carbonatite de Morro dos Seis Lagos</b>	<b>155</b>
5.1	Intérêt et résumé de l'étude . . . . .	156
5.2	Article : Mechanisms leading to exceptional niobium concentration during lateritic weathering : the key role of secondary oxides . . . . .	159
<b>6</b>	<b>Révéler les processus d'altération du pyrochlore par des approches à nano-échelle</b>	<b>189</b>
6.1	Observations de l'altération des pyrochlores de micro- à nano-échelle . . . . .	191
6.1.1	Identification des porteurs de Nb à l'échelle micrométrique . . . . .	191
6.1.2	Identification des porteurs de Nb à l'échelle nanométrique . . . . .	195
6.2	Processus et conditions physico-chimiques d'altération des pyrochlores . . . . .	203
6.2.1	Processus minéralogiques et cristallographiques d'altération des pyrochlores	203
6.2.2	Influence de la cristallographie des pyrochlores primaires sur la nature des phases issues de leur altération . . . . .	205
6.2.3	Conditions physico-chimique favorables à la dissolution des pyrochlores .	206
6.2.4	Effet de l'altération nano-échelle sur les processus de concentration du Nb dans les latérites . . . . .	207
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>209</b>

<b>8 Perspectives</b>	<b>215</b>
8.1 Relier la spéciation du niobium aux conditions paléo-climatiques d'altération . .	216
8.2 Contraindre le comportement géochimique du niobium et sa spéciation à l'aide de modélisations thermochimiques . . . . .	218
8.3 Déterminer l'écotoxicité du niobium . . . . .	220
<b>Annexes</b>	<b>223</b>
<b>A Analyses statistiques en composantes principales des spectres XANES</b>	<b>225</b>
<b>B Influence de la forme de la fonction de modélisation du fond d'absorption sur les résultats des ajustements des spectres XANES</b>	<b>227</b>
<b>C Suppléments de l'article sur l'étude des spectres XANES aux seuils <math>L_{2,3}</math> du Nb</b>	<b>229</b>
<b>D Suppléments de l'article sur l'étude des spectres XANES au seuil K du Nb</b>	<b>235</b>
<b>E Suppléments de l'article sur l'étude de la mobilité du Nb dans le profil de Pitinga</b>	<b>239</b>
<b>F Suppléments de l'article sur l'étude de la mobilité du Nb dans le profil de Morro dos Seis Lagos</b>	<b>249</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>290</b>
<b>Liste des éléments chimiques et leur symbole</b>	<b>291</b>
<b>Liste des minéraux cités dans le texte</b>	<b>293</b>
<b>Liste des Figures</b>	<b>300</b>
<b>Liste des Tables</b>	<b>303</b>



# INTRODUCTION

Les minéraux sont au coeur des cycles biogéochimiques en raison de leur capacité à piéger ou libérer les éléments chimiques dans l'environnement. La capacité de rétention des éléments par les phases minérales est un outil potentiel pour atténuer les changements environnementaux résultant des pressions anthropiques croissantes. Les minéraux pourraient jouer un rôle de premier plan dans la séquestration à long terme du carbone émis par l'usage des combustibles fossiles (Guyot et al., 2011) ou dans la rétention de certains radionucléides des déchets radioactifs (Ewing, 2015). En revanche, qu'il soit d'origine naturelle ou anthropique, le relargage des éléments chimiques dans l'environnement à cause de la destabilisation des minéraux est souvent source de problèmes sanitaires et environnementaux. L'altération naturelle des minéraux ou l'extraction de métaux par l'industrie minière sont par exemple à l'origine de nombreuses pollutions d'origine métalliques en France (Maillot et al., 2013; Preunkert et al., 2019; Delplace et al., 2022) et dans le monde (García-Carmona et al., 2019; Acharya and Kharel, 2020; Gerson et al., 2022). Dans la zone critique, c'est-à-dire la couche superficielle terrestre où interagissent processus chimiques, biologiques, physiques, géologiques et atmosphériques contribuant à son habitabilité, la présence de ces éléments chimiques polluants est à l'origine de préoccupations sanitaires et environnementales majeures (Brantley et al., 2007). La toxicité et la mobilité des métaux étant dépendantes de leur forme chimique, il est crucial d'analyser leur spéciation, c'est-à-dire les différentes formes chimiques aqueuses et solides dans lesquelles les éléments se trouvent, afin d'évaluer les risques associés (Hesterberg et al., 2011).

Un autre rôle important des minéraux pour nos sociétés est celui de sources de métaux, indissociables du développement technologique des sociétés modernes. Au sein de la zone critique, certains éléments chimiques comme l'aluminium, le cuivre, le fer, le manganèse, le cobalt, le nickel et certains métaux précieux comme l'or ou les platinoïdes (PGM) se concentrent dans des régolithes (Freyssinet et al., 2005), constituant la couverture de matériaux altérés à la surface terrestre. Aux latitudes tropicales, l'altération *in situ* des roches aboutit à des régolithes épais formant des profils latéritiques variant de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mètres d'épaisseur (Vasconcelos, 1999). Certains métaux comme le cobalt et le nickel présentent des concentrations qui, même si elles sont économiquement intéressantes, restent faibles. La détermination des processus amenant à la formation de gisements de métaux peu concentrés constitue un défi technique avec des méthodes d'analyse conventionnelles. L'application de méthodes initialement utilisées pour l'étude des éléments mineurs ou en traces toxiques telles que les techniques d'analyse sur synchrotron s'est révélée efficace pour déterminer les processus de concentration des métaux dans les latérites via l'étude de leur spéciation (Fandeur et al., 2009; Dublet et al., 2012; Janots et al., 2015; Muñoz et al., 2019; Chassé et al., 2019). La spéciation

des métaux dans les latérites est complexe car elle est déterminée par les multiples processus biophysicochimiques résultant de l'interaction de l'air, de l'eau et de la biologie avec les roches. Pour démêler l'influence de chacun de ces facteurs sur les processus de concentration des métaux, il est nécessaire d'avoir une vision des minéraux jusqu'à l'échelle atomique. Les méthodes utilisant le rayonnement synchrotron, telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X, offrent cette possibilité en donnant accès à l'environnement électronique spécifique d'un élément dans une structure minérale, même à des concentrations extrêmement faibles. Elles permettent ainsi, au travers de la spéciation, de déterminer les sources, la réactivité, la mobilité et la distribution d'un élément, fournissant ainsi des informations essentielles pour comprendre les processus de concentration des métaux dans les latérites. L'application de cette approche a permis de détailler les processus associés aux trois étapes communes de concentration des métaux comme le nickel, le cobalt et le manganèse dans les latérites, à savoir, 1) la dissolution de leurs porteurs primaires, 2) leur transport sous forme d'espèces solubles et 3) leur précipitation dans des minéraux issus de l'altération (Dublet et al., 2017; Roqué-Rosell et al., 2017; Sun et al., 2022).

Néanmoins, il existe un métal pour lequel ces processus de concentration ne semblent pas s'appliquer. Dès 1937, Goldschmidt a l'intuition que le niobium (Nb), en raison de son comportement insoluble peut s'enrichir dans les sols, jusqu'à 4 à 5 fois plus que dans la roche mère dont il est issu (Fleischer, 1952). Dans les années 1950, des campagnes d'exploration de latérites américaines et africaines découvrent des concentrations importantes en Nb dans lesquelles le pyrochlore ( $A_2Nb_2O_7$ )<sup>1</sup> est identifié comme porteur principal de Nb (Watts, 1960). Le modèle intuitif par Goldschmidt est rapidement affiné par l'augmentation du nombre de latérites étudiées. L'altération tropicale de carbonatites (une roche composée de plus de 50 pds% de carbonates) à pyrochlore entraîne la dissolution des carbonates tandis que les pyrochlores résistent à l'altération. L'accumulation des pyrochlores dans le profil ((Fig. 2) permet d'enrichir le Nb jusqu'à 10 fois la concentration initiale dans la roche mère (Mitchell, 2015). Ce modèle, pourtant admis, est remis en question dans une étude de 2022 proposant deux étapes (Williams-Jones and Vasyukova, 2022). Dans un premier temps, les eaux pluviales acides sont neutralisées par les carbonates présents dans la carbonatite, ce qui entraîne des modifications de la composition du pyrochlore qui évolue à la faveur des cations présents dans le milieu (Étape 1). Au fur et à mesure de l'altération et du développement de la latérite, la proportion de carbonates diminue ce qui ralentit la neutralisation des fluides (Fig. 2). Le processus de lessivage des cations du site A du pyrochlore prédomine sur le processus d'échange cationique, ce qui conduit à la formation d'un pyrochlore hydraté et lacunaire, contenant essentiellement un squelette d'unités  $Nb_2O_5$  considéré comme instable (Étape 2). Le dernier stade de l'altération mènerait à la formation de rutil et de brookite enrichis en Nb (Williams-Jones and Vasyukova, 2022). Ce modèle soulève différentes questions quant au comportement géochimique du Nb et de ses porteurs. Quelles sont les conditions géochimiques permettant le lessivage des cations du site A? Les oxydes de Ti sont-ils les seuls oxydes à même de piéger le Nb après l'altération du pyrochlore et par quels mécanismes cristallogéniques? Ces processus s'appliquent-ils dans des latérites formées à partir de roches autres que les carbonatites? Que peut-on déduire quant à la solubilité et la mobilité du Nb en contexte supergène?

---

1. formule générale du pyrochlore. Voir tableau 1.3.1 pour une nomenclature détaillée des pyrochlores

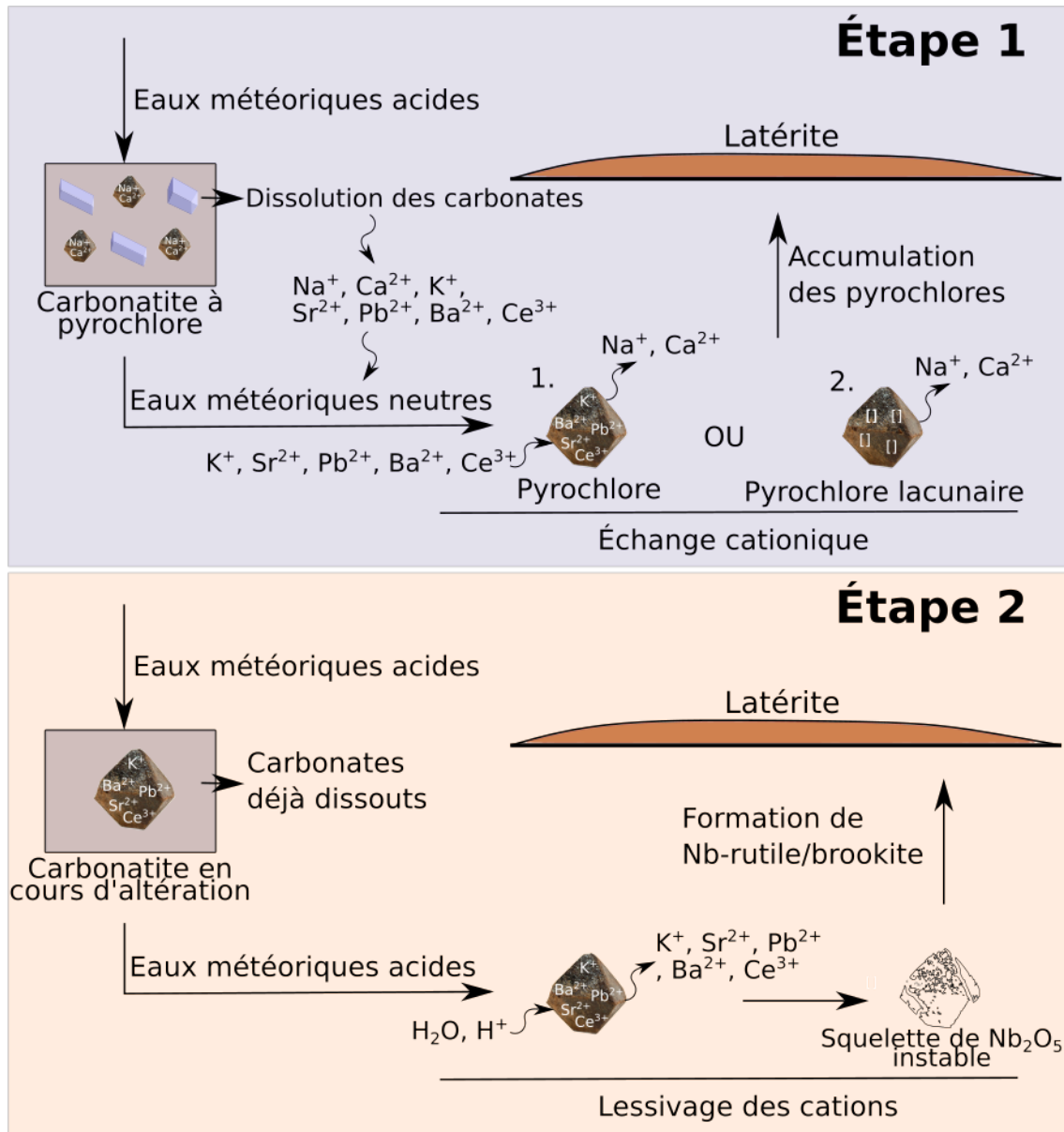


FIGURE 2 – État de l'art des processus de concentration de Nb dans les latérites. Les enrichissements dans certaines latérites semblent ne suivre que la première étape (modèle de Mitchell, 2015) tandis que d'autres semblent subir les deux étapes successivement (modèle de Williams-Jones et Vasyukova, 2022). Ces modèles restent théoriques, alimentés par de rares observations minéralogiques et géochimiques. Dans les deux cas, les conditions menant à la formation d'une latérite suivant un type de modèle ou l'autre restent inconnues.

En raison de son importance économique (fabrication des aciers, superalliages et aimants supraducteurs) et du monopole brésilien sur sa production et son exportation (Fig. 3), le Nb est considéré comme critique par la plupart des pays dans le monde (Schulz et al., 2017). Au-delà de ces facteurs économiques et géopolitiques, la criticité du Nb dépend aussi de facteurs géologiques tels que la rareté des gisements et de leur concentration en Nb (Calvo et al., 2018). Dans un monde aux ressources énergétiques limitées, il est essentiel de prendre en compte le coût énergétique de l'extraction d'un métal, car sa rareté thermodynamique (sa concentrations dans les gisements et son coût énergétique d'extraction) contribue à augmenter sa criticité (Calvo et al., 2018). Le coût énergétique de l'extraction du Nb varie non seulement entre les gisements

primaires et supergènes, mais aussi entre les différentes latérites. Chaque latérite enrichie en Nb en cours d'exploitation ou de prospection est en effet unique en termes de texture et de minéralogie en raison des processus d'altération uniques qui l'ont formée (Fig. 3). De plus, les variétés de pyrochlores et leur degré d'altération diffèrent d'une latérite à l'autre (Mitchell, 2015). La cristallographie des pyrochlores présents dans les latérites varie en fonction du type et du degré d'altération, ce qui nécessite l'utilisation de processus d'extraction distincts et entraîne donc des coûts énergétiques différents (Mitchell, 2015). En raison de son impact sur le taux de récupération, la spéciation du Nb affecte sa criticité (Fig. 3). Plusieurs études sur des latérites riches en Nb démontrent que les pyrochlores peuvent être remplacés par d'autres minéraux, tels que les oxydes de fer, de titane ou la crandallite enrichis en Nb (Lottermoser and England, 1988; Wall et al., 1996; Giovannini et al., 2017; Williams-Jones and Vasyukova, 2022). Ces minéraux formant des intercroissances avec le pyrochlore rendent l'extraction du Nb moins efficace (Chehreh Chelgani et al., 2012). Bien que l'importance relative de ces phases dans les latérites soit inconnue, le développement de procédés métallurgiques permettant la récupération du Nb de ces phases secondaires pourrait permettre de mieux exploiter cette ressource. En raison du manque de données sur l'énergie nécessaire pour extraire 1 t de Nb à partir d'un minerai de pyrochlore et de l'absence d'informations sur la spéciation du Nb dans les latérites, la rareté thermodynamique du Nb est calculée en considérant principalement la ferrocolumbite ( $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ )<sup>2</sup> comme principal minerai de Nb (Calvo et al., 2018). Les résultats de ces calculs indiquent que le Nb est thermodynamiquement rare, bien que de nombreuses incertitudes subsistent. L'étude de la spéciation et de la distribution du Nb dans les latérites est donc primordiale pour affiner l'évaluation de sa criticité et adopter des processus métallurgiques permettant l'optimisation de son extraction tout en minimisant la production de déchets.

Dans le but d'affiner les modèles de concentrations du Nb dans les latérites, une approche multi-échelle allant de l'échelle de l'horizon altéré à l'échelle moléculaire est utilisée pour suivre l'évolution de la spéciation du Nb dans deux profils latéritiques brésiliens de plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Leur intérêt scientifique est multiple en raison de leurs minéralogies uniques et de leur enrichissement en Nb différent. Les différences lithologiques majeures des roches mères desquelles elles sont issues permettent de déterminer l'influence de la nature du corps parent sur les processus de concentration du Nb. Un travail préliminaire a été mené afin de déterminer le potentiel de la spectroscopie d'absorption des rayons X pour déterminer la spéciation du Nb dans des échantillons multiphasés comme les latérites. Cette technique doit aussi permettre de déterminer l'environnement électronique local du Nb dans les minéraux et d'en déduire les processus minéralogiques de piégeage du Nb au cours de l'altération supergène. Dans un second temps, le suivi du Nb de la roche mère jusqu'aux horizons ayant subi une altération intense à l'aide des spectres d'absorption des rayons X doit permettre de mieux contraindre la mobilité du Nb en contexte supergène.

Cette thèse est divisée en six chapitres. Les chapitres 3, 4 et 5 sont issus de travaux publiés ou soumis, expliquant l'alternance entre français et anglais selon les parties du manuscrit. Chaque article est replacé dans le contexte général de ce manuscrit et fait l'objet d'un résumé en français. Les données brutes de ce travail peuvent être retrouvées en accès libre sur la plateforme Zenodo

---

2. Tableau 1.3.1

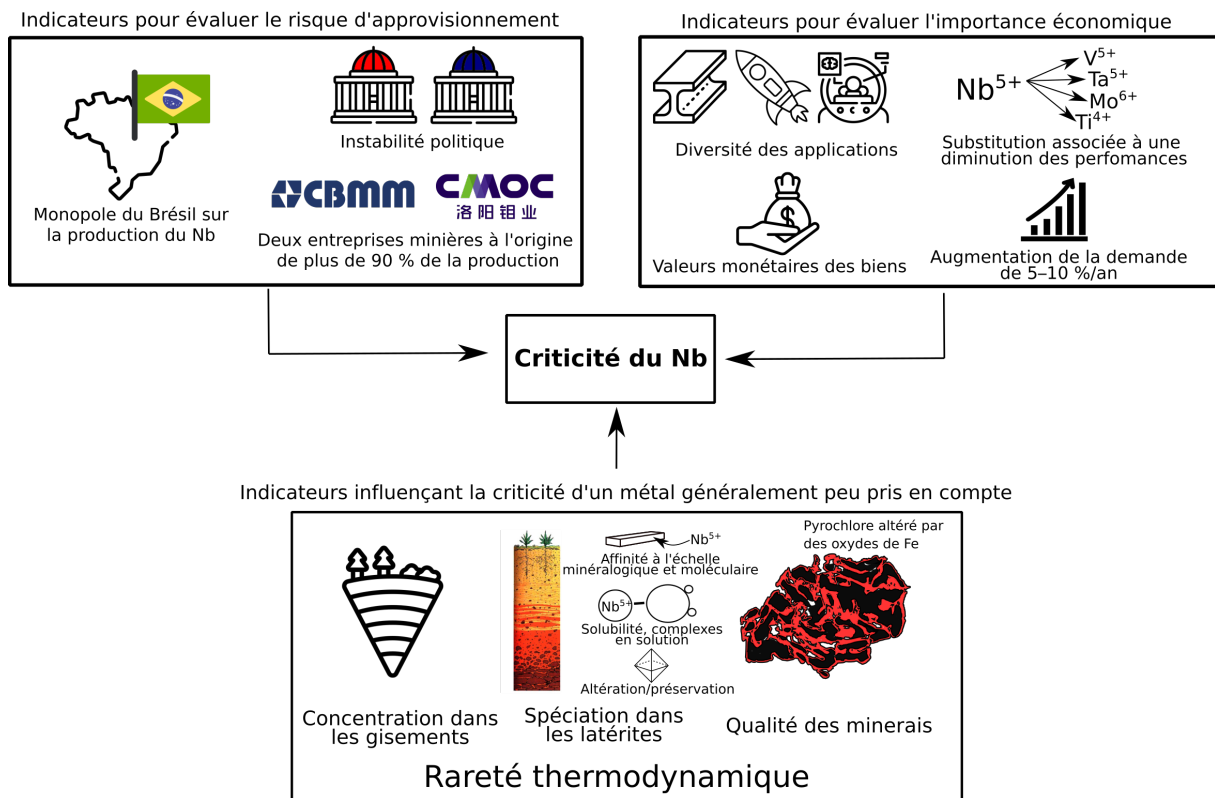


FIGURE 3 – Schéma illustrant les indicateurs permettant d'évaluer le risque d'approvisionnement et l'importance économique du Nb (Frenzel et al., 2017; European Commission, 2023). La rareté thermodynamique du Nb, à savoir sa concentration, sa spéciation dans les gisements et la qualité des minerais ne sont pas prises en compte dans l'évaluation de sa criticité alors qu'elles influencent le coût énergétique de son extraction.

avec un lien en début de chaque article.

Le premier chapitre présente les connaissances et les enjeux actuels associés au Nb. Nous présentons en particulier les éléments d'histoire des sciences associés au Nb, de sa découverte à l'étude de ses propriétés physico-chimiques qui le rendent unique et expliquent son rôle pour les technologies modernes. Nous verrons en quoi la production de cet élément est souvent exploitée à des fins électoralistes et géopolitiques allant au détriment de la logique économique et de l'environnement. Les tensions entourant l'approvisionnement mondial en Nb pourraient pourtant être atténuées grâce à des solutions telles que la relocalisation de la production ou l'extraction à partir de résidus miniers. Cependant, outre les obstacles politiques entravant de telles mesures, le manque d'études approfondies sur la géochimie et la minéralogie du Nb constitue un autre obstacle important à surmonter.

Le second chapitre justifie et détaille le choix de l'approche méthodologique employée en s'appuyant sur une étude bibliographique montrant les limites des études sur les porteurs de Nb dans les latérites avec des techniques d'analyse conventionnelles. Par ailleurs, le potentiel de cette approche est confirmé par d'autres études ayant permis de déterminer les processus de concentration d'autres métaux rares dans les latérites. Nous définissons les objectifs permettant de répondre aux questions présentées dans l'introduction. Le contexte géologique des profils d'al-



tération et les échantillons sont présentés. La préparation des échantillons ainsi que la conduite des analyses géochimiques, microscopiques et spectroscopiques sont décrites.

Le troisième chapitre consiste en une analyse détaillée des spectres d'absorption des rayons X aux seuils K et L<sub>2,3</sub> du Nb dans des minéraux de référence. L'acquisition de spectres dans des minéraux de référence est essentielle puisque cela permet de déterminer la spéciation du Nb dans les latérites par comparaison avec ces spectres. L'analyse approfondie des spectres, constituant l'originalité de ce travail, est essentielle car elle fournit des informations quantitatives sur l'environnement électronique du Nb, telles que la distance interatomique, la distorsion du site, l'ordre local à moyenne distance et l'hybridation des orbitales avec les ligands dans les minéraux. Ces informations sont interprétées à la lumière des processus de latéritisation afin de déduire l'effet des processus d'altération sur la spéciation du Nb. Ces travaux ont aussi des implications significatives en spectroscopie, en minéralogie et en sciences des matériaux, car ils permettent de relier l'origine des spectres d'absorption des rayons X du Nb à son environnement électronique dans des minéraux de Nb ou dans des phases où le Nb est substitué à d'autres cations. C'est pourquoi ces recherches ont donné lieu à la rédaction de deux articles, l'un portant sur les seuils L<sub>2,3</sub> publié dans *American Mineralogist*, et l'autre sur le seuil K, soumis à *European Journal of Mineralogy* qui est, en juillet 2023, en cours d'examen par les pairs.

Le quatrième chapitre est l'étude d'une latérite formée au dessus du granite de Madeira dans la région de Pitinga au Brésil. Cette étude est notamment menée à l'aide des spectres des minéraux de référence analysés dans le troisième chapitre. L'enrichissement modéré en Nb dans cette latérite provient de la décomposition de l'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>) et des oxydes de Ti du granite parent libérant le Nb dans les fluides supergènes. Ce modèle diffère des deux modèles précédemment présentés dans l'introduction de la thèse (Fig. 2). Le Nb est incorporé dans la goethite et l'anatase par substitution avec Fe et Ti. Au-delà des informations fondamentales sur le comportement géochimique du Nb, ce travail publié dans la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* met en évidence l'influence de mécanismes de transports latéraux dans la formation du profil étudié.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude de la latérite de Morro dos Seis Lagos au Brésil, actuellement la plus grande réserve mondiale de Nb. Les pyrochlores et oxydes de Ti de la carbonatite à sidérite sont progressivement altérés au cours de la latéritisation. Le Nb est incorporé dans les premiers stades de l'altération dans les oxydes de Fe, en particulier la goethite par substitution avec Fe. Les conditions favorables à la formation d'oxydes de Ti dans la latérite supérieure, ainsi que les processus de dissolution-reprécipitation de la goethite enrichie en Nb, entraînent la migration du Nb vers les oxydes de Ti. Ces oxydes de Ti présentent une capacité à incorporer le Nb plus importante que les oxydes de Fe. Enfin, la présence de Nb dans des veines à Mn et Ce traversant la latérite met en évidence la mobilité du Nb à l'échelle du profil. Ces travaux déterminants pour mieux contraindre les processus de formation des gisements de Nb ainsi que pour comprendre les facteurs permettant l'altération du pyrochlore, ont été soumis à la revue *Chemical Geology* en juin 2023.

Le sixième et dernier chapitre est une étude à l'échelle micrométrique et nanométrique de

l'altération des pyrochlores au cours de l'altération hydrothermale et supergène. Nous mettons en évidence à l'aide d'analyses chimiques et minéralogiques utilisant la microscopie électronique à transmission des interfaces et des surfaces minérales poreuses permettant de déduire les processus cristallogénétiques et atomiques d'altération des pyrochlores. Nous montrons également que la nature des phases formées à l'issue de l'altération dépend de la cristallogénétique des pyrochlores. L'identification des phases porteuses de Nb en intercroissances à l'échelle nanométrique avec d'autres phases minérales rares permet de nous renseigner sur la composition des fluides à l'origine de l'altération des pyrochlores et de la mobilité du Nb. Ces preuves d'altération soulignent la nécessité de mener des études complémentaires sur les facteurs qui conduisent à l'altération des pyrochlores dans des conditions de surface, étant donné que ces minéraux sont envisagés comme matrice d'immobilisation et de stockage des déchets nucléaires.



## CHAPITRE 1

# LE NIOBIUM : PANORAMA D'UN ÉLÉMENT CRITIQUE POURTANT MÉCONNU

## 1.1 De la découverte à la caractérisation du niobium

### 1.1.1 Les éléments chimiques à la période pré-moderne

Avec les combustibles et les non-métaux (sable, gravier, argile), les métaux, c'est-à-dire des éléments ayant tendance à former des cations, constituent les piliers de la civilisation industrielle. Dès l'Antiquité, six métaux (or, cuivre, argent, fer, plomb et étain) sont utilisés pour fabriquer des objets de la vie quotidienne, notamment des bijoux, des sculptures, des masques funéraires et des pièces de monnaie (Mainz, 2015). Comme ils sont communément trouvés à l'état natif, c'est-à-dire prêts à être utilisés tels quels, l'or et le cuivre ont été les premiers métaux à être collectés et traités à partir de -7000 av. J.-C. (Rasmussen et al., 2015). Le développement de la métallurgie est intrinsèquement lié à la fabrication des poteries. Bien que l'étain et le plomb puissent être facilement fondus à la température d'un simple feu de camp en raison de leur faible point de fusion (232 °C et 327 °C, respectivement), le point de fusion du cuivre nécessite d'atteindre des températures plus élevées techniquement complexes à atteindre. Motivé par la conception d'objets en cuivre, le développement des fours à haute température équipés de systèmes de flux d'air et de concentration de la chaleur permettant d'atteindre une température d'environ 1 200 °C, supérieure à celle de la fusion du cuivre. Celle-ci aurait été découverte accidentellement en mettant un minerai de cuivre utilisé comme pigment dans un klin de poterie, qui a ensuite été réduit en cuivre métallique (Coghlan, 1939). Le plus ancien four reconnu pour la fonte du cuivre date de -5000 av. J.-C. en Serbie orientale (Radivojević et al., 2010).

Entre l'âge du Bronze et le début du Moyen Âge, (-3000 av. J.-C. – 500 ap. J.-C.), seuls quelques éléments supplémentaires comme l'antimoine, l'arsenic et le mercure sont découverts. Ils sont principalement utilisés comme pigments (cinabre –  $\text{HgS}$  – pour le vermillon, orpiment –  $\text{As}_2\text{S}_3$  – pour le jaune) ou comme poisons (trioxyde d'arsenic). Au cours du Moyen Âge, à l'exception du bismuth, identifié à l'état natif dans les mines d'argent, de nombreux éléments étaient couramment utilisés pour leurs propriétés physico-chimiques, bien que la présence de ces métaux n'ait pas été reconnue ou prouvée analytiquement à l'époque. C'est par exemple le cas du cobalt utilisé comme pigment bleu dans le verre et la céramique ou du zinc dans la conception du laiton. Les minerais de fer enrichis en chrome et en nickel sont également utilisés pour la fabrication d'armes en fer réputées pour leur qualité supérieure. Néanmoins, à la fin du Moyen Âge, seuls onze métaux étaient identifiés sur les 86 connus aujourd'hui (Laznicka, 2006).

Au XVIII<sup>e</sup> siècle, la découverte de nouveaux éléments chimiques provient du développement de la minéralogie. Dès cette époque, l'intérêt pour la minéralogie n'est pas seulement alimenté par son importance économique mais aussi par l'engouement des aristocrates et des non-nobles désireux d'afficher leur raffinement pour les collections de minéraux (Simon, 2002). Ces nouveaux minéraux sont analysés par les minéralogistes et les chimistes. Lorsque l'analyse d'un minéral manque de quelques pourcents pour rendre compte de sa composition complète, la présence d'un nouvel élément est suspectée. Les nouveaux métaux découverts de la sorte sont généralement étudiés après avoir été isolés d'un oxyde. Ainsi, la recherche de nouveaux minéraux combinée au développement des techniques de quantification chimique permet d'isoler pas moins de 43 éléments entre 1735 et 1860 (Fig. 1.1.1). Le niobium, d'abord appelé *columbium* à l'époque, est

l'un d'entre eux.

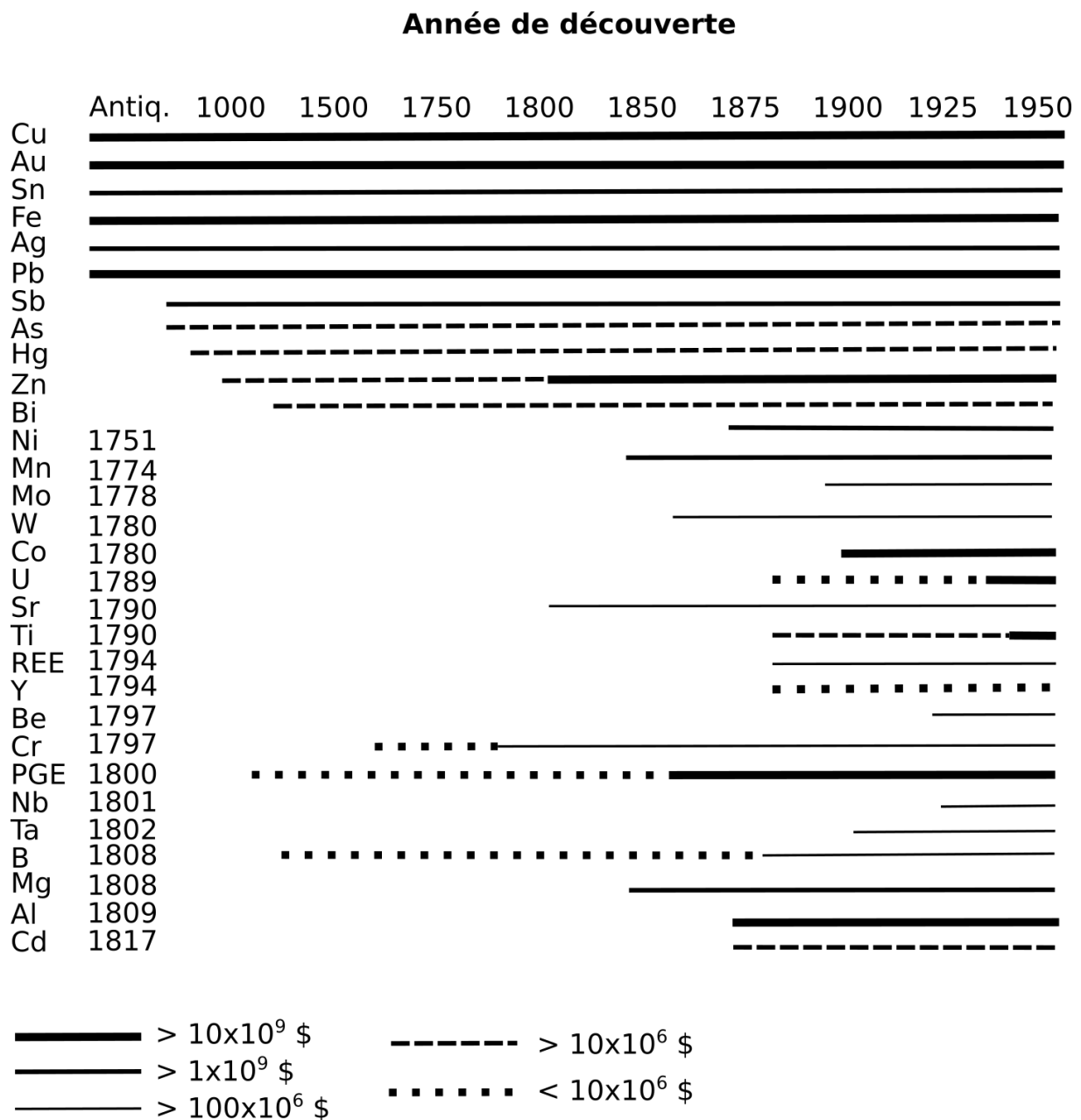


FIGURE 1.1.1 – Évolution de la découverte et de l'importance économique des métaux utilisés dans l'industrie. L'épaisseur du trait correspond à la valeur monétaire de la production.

### 1.1.2 Une découverte tumultueuse

Le 26 novembre 1801, Charles Hatchett fait part à la Royal Society de la découverte d'un nouveau métal qu'il nomme *columbium* (Wollaston, 1809). Il explique à l'auditoire qu'une « pierre noire très lourde avec des stries dorées », échantillonnée dans l'actuel Connecticut, a attiré son attention alors qu'il rangeait des minéraux au *British Museum*. Intrigué par la ressemblance de ce spécimen avec les chromates sibériens sur lesquels il travaillait et par le manque d'informations à son sujet, il commence à l'étudier. Hatchett fusionne le minéral avec du carbonate de

potassium, traite le mélange à l'eau bouillante et sépare la solution du résidu restant. Il ajoute de l'acide nitrique à la solution produisant un précipité blanc qui peut être interprété comme un mélange de pentoxydes de *columbium* et de tantale. À partir de 12,96 g de minerai, il obtient 2,72 g d'oxyde de fer et 9,72 g de précipité blanc<sup>1</sup>. Après avoir décrit ses résultats à la *Royal Society*, il conclut que les propriétés de ce métal « le distinguent de l'arsenic, du tungstène, du molybdène, du chrome, d'autres métaux tels que l'uranium, le titane et le tellure » (Hatchett, 1802). L'origine du nom *columbium* pourrait avoir été donnée en l'honneur de Christophe Colomb car l'échantillon a été découvert pour la première fois en Amérique du Nord.

C'est à ce moment-là que le débat sur l'existence du *columbium* commence. Un an après sa découverte, un nouveau métal est découvert par Anders Ekeberg, un chimiste suédois. Il l'appelle tantale, car la recherche de ce métal était passionnante, mais longtemps hors de portée<sup>2</sup>. En 1809, William H. Wollaston compare les échantillons de Hatchett et d'Ekerberg et conclut à tort que le *columbium* et le tantale sont identiques. Cette hypothèse est retenue par la communauté scientifique pendant plus de quarante ans. Dans les années 1840, deux chimistes relancent le débat autour du *columbium*. En 1845, Heinrich Rose, un chimiste allemand, est convaincu d'avoir découvert deux nouveaux métaux dans un échantillon de tantalite de Bavière : le niobium et le pelopium, dont les noms proviennent respectivement de Niobé et de Pélops, fille et fils de Tantale, afin de rappeler leurs similitudes physico-chimiques avec le tantale (Rose, 1845). En 1847, R. Hermann pense avoir également découvert dans un échantillon d'yttrotalite des monts Ilmen un nouveau métal qu'il nomme ilménium, distinct du tantale, du columbium et du niobium. Rose et Hermann émettent successivement des doutes sur leurs théories respectives dans une série de communications. Le chimiste suisse Jean-Charles Marignac met fin au débat en 1866 en montrant que le *columbium*, le niobium et le pelopium sont identiques, mais que le tantale est différent (Marignac, 1866). Ce n'est qu'en 1907 que Werner von Bolton, de la société Siemens, parvient à isoler pour la première fois des échantillons purs de niobium et de tantale. Un siècle sépare donc la découverte du niobium de son isolement. Afin de disposer d'une nomenclature standardisée, l'Union internationale des sciences pures et appliquées (IUPAP) officialise les noms des éléments niobium et tantale, bien que le terme *columbium* apparaisse parfois dans des communications américaines.

### 1.1.3 Des propriétés physico-chimiques inhabituelles

L'étude des propriétés physico-chimiques du niobium (Table 1.1.1) fait suite à son obtention sous forme métallique. En 1929, dans l'article décrivant le premier processus commercial de production de niobium, le chimiste Balke a l'intuition que la plupart des propriétés du niobium ne sont pas encore connues (Balke, 1929; Hidnert and Krider, 1933). Le niobium est alors considéré

1. L'analyse par sonde électronique 200 ans après indique que cet échantillon est de la columbite avec 54,7 % en poids de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (soit 4,92 g de Nb dans l'échantillon) et 26,3 % en poids de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (2,96 g de Ta) (Williams et al., 2001). Cela correspond à 4,92 g de Nb et 2,96 de Ta dans l'échantillon. La somme de ces deux valeurs n'est pas égale à 9,72 g puisque des impuretés autres que le fer comme le thorium, des terres rares ou l'étain sont aussi présentes dans les columbites.

2. Le verbe *tantalize* en anglais rappelle la mythologie grecque. Après avoir offensé les dieux, Tantale, roi de Lydie, est condamné aux enfers et plongé dans l'eau jusqu'au menton dans le fleuve Hadès. Le roi ne pouvait ni manger ni boire malgré l'abondance d'eau et d'arbres fruitiers car l'eau reculait devant lui lorsqu'il se baissait pour boire et les fruits étaient toujours hors de portée lorsqu'il passait près d'un arbre.

comme une curiosité chimique aux propriétés physico-chimiques similaires à celles du tantale, mais plutôt inférieures (Sears, 1918). Les deux se caractérisent par leur point de fusion élevé, leur ductilité, leur ténacité et leur malléabilité. Ils sont même plus ductiles que l'argent ou l'or. Ils sont extrêmement résistants aux acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique, et leurs oxydes sont insolubles dans les solutions acides. Ce n'est que dans les années 1930 que les propriétés remarquables du niobium sont découvertes. La supraconductivité du niobium, lorsqu'il est associé à d'autres métaux, est découverte en 1930 (Meissner and Franz, 1930). Les propriétés de résistance à la corrosion et de dureté des composés de niobium, et en particulier des carbures de niobium, sont mises en évidence pour la première fois quelques années plus tard (Balke, 1935). Dans les années 1940, la capacité exceptionnelle du niobium à former des carbures stables et à maintenir une fine taille de grain dans les aciers à haute température est découverte. La section efficace de capture des neutrons, remarquablement faible, est mesurée en 1947 (Anderson et al., 1947).

Propriétés	Nb	Ta	Fe
Numéro atomique	41	73	26
Masse molaire (kg/mol)	92,906	180,947	55,845
Densité à l'état métallique (kg/m <sup>3</sup> )	8,57	16,65	7,87
Section efficace d'absorption d'un neutron (barns)	1,1	21,3	2,6
Electronégativité	1,6	1,5	1,8
Résistivité électrique at 20 °C (10 <sup>-8</sup> ohm.m)	13.2–14.8	12,5	8,6
Température de fusion (K)	2195	2723	1536
Capacité thermique massique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	272	140	470

TABLE 1.1.1 – Principales propriétés physico-chimiques du niobium. Les propriétés physiques du tantale, dans la même colonne du tableau périodique et du fer, métal de transition plus commun, sont données à titre de comparaison.

## 1.2 Enjeux économiques, politiques, sociaux et environnementaux autour du niobium

### 1.2.1 Un métal critique pour les sociétés modernes

Une grande partie de l'attention portée sur les processus géologiques de concentration du Nb provient de ses multiples applications dans l'industrie. Parmi ses applications les plus courantes (Fig. 1.2.1), il est utilisé dans l'industrie des aciers de construction (ponts, gratte-ciel, plateforme off-shore, gazoducs, oléoducs), des superalliages (moteurs d'avion et de fusées, cellules photovoltaïques) et des aimants supraconducteurs (imagerie médicale, production d'énergie nucléaire). Son utilisation pourrait aussi contribuer à la transition écologique et énergétique. L'addition d'une petite quantité de Nb (typiquement moins de 0,1 pds%) dans les aciers permet de les rendre plus durs et résistants, donc d'en utiliser moins et d'extraire moins de matières premières. De la même manière, l'augmentation de l'utilisation des aciers contenant du Nb dans les véhicules motorisés permettraient d'alléger de plus de 100 kg leur poids permettant d'économiser environ 5 % de carburant (Jansto, 2018). Il n'est en revanche pas précisé si ces estimations prennent en compte les émissions de gaz à effet de serre de la production du Nb qui émet pourtant environ 100 fois plus de gaz à effet de serre que la production de Fe composant les aciers



(Azadi et al., 2020).

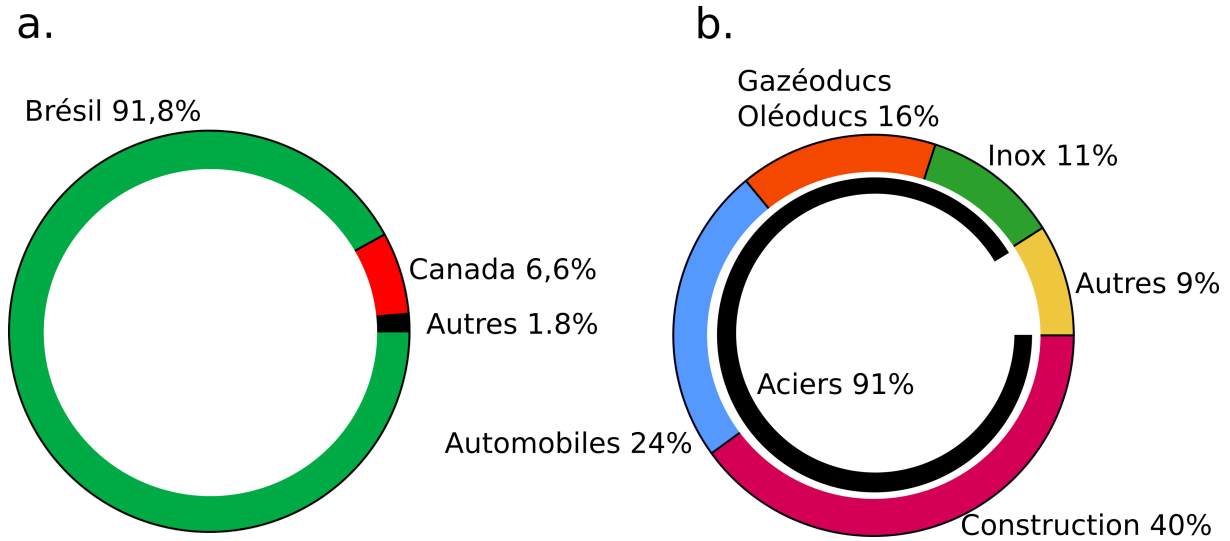


FIGURE 1.2.1 – Répartition de a) la production du Nb dans le monde et b) de ses usages principaux en 2023.

Avec l'émergence de nouvelles applications, telles que les nouvelles batteries à base de Nb (Yi et al., 2021), et la croissance économique de la Chine qui représente 35 % des importations, la demande de Nb est en augmentation (McCaffrey et al., 2023). Entre 2000 et 2010, la production de Nb a augmenté de 10 % par an atteignant 70 000 tonnes de Nb (U.S. Geological Survey, 2022). Il est projeté que la demande en alliage FeNb (représentant 90 % du marché) augmente de 6 % par an atteignant son pic en 2030 (Alves and Coutinho, 2015). Malgré la pandémie du COVID19 ayant entraîné une chute de la production de Nb de 30 % entre 2019 et 2020, la production augmente à nouveau en accord avec les modèles autour de 6–10 % par an (U.S. Geological Survey, 2022). Environ un quart de la production de Nb est destiné à l'Union Européenne (Silveira and Resende, 2020). En l'absence de production de Nb sur son sol, l'UE est intégralement dépendante de la production de Nb de pays extérieurs, à savoir, le Brésil (91,8 %), le Canada (6,6 %), la Russie (0,6 %), la République Démocratique du Congo (0,6 %), du Rwanda (0,2 %), du Nigéria (0,1 %), du Burundi (< 0,1 %), de la Chine (< 0,1 %), de l'Éthiopie (< 0,1 %), du Mozambique (< 0,1 %) et de l'Ouganda (< 0,1 %) (European Commission, 2023). La production mondiale se concentre à 75 % autour de la seule mine d'Araxá au Brésil (Dolganova et al., 2020). L'approvisionnement européen et mondial en Nb est donc dépendant de la production d'une seule mine, augmentant ainsi le risque de rupture en cas d'incidents techniques ou diplomatiques. En l'absence de substituts aux performances équivalentes (Graedel et al., 2015; European Commission, 2023) et compte tenu de la vulnérabilité de son approvisionnement et de son importance économique, l'Union Européenne a classé le Nb comme matériau critique dès la première liste établie en 2011. Dans la dernière mise à jour de criticité des matériaux datant de 2023 (Fig. 1.2.2), le Nb est le plus critique des matériaux pour l'UE au même niveau que le magnésium. Son importance économique primordiale est utilisée à des fins électoralistes au Brésil au détriment de la logique économique, de la protection de l'environnement et de la biodiversité.

### 1.2.2 Controverses environnementales et sociales

Bien que le Nb soit présenté par les industriels comme un métal clef de la transition écologique et de la lutte contre le réchauffement climatique, la production de Nb n'est pas sans impact sur l'environnement. Cette dernière est particulièrement génératrice de déchets solides et liquides. La production de 2,5 t de FeNb nécessite le traitement de 100 t de minerais (2,5 % Nb) utilisant 14 m<sup>3</sup> d'eau dont 1 m<sup>3</sup> est directement rejeté dans l'environnement après traitement (Alves and dos Reis Coutinho, 2019). Les quelques 7 t de déchets produits sont enfouis et ne font pas l'objet de revalorisation (Alves and dos Reis Coutinho, 2019). Le traitement du minerai de Nb génère aussi des polluants atmosphériques (CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Pb, SO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl) et des particules fines retenues sur des filtres empêchant leur entrée dans l'atmosphère (Alves and dos Reis Coutinho, 2019). Des risques radiologiques existent aussi puisque les résidus miniers sont généralement riches en radionucléides comme l'uranium ou le thorium (El Hajj et al., 2019; da Silva et al., 2022), qui peuvent être lixiviiés à partir des résidus stockés à l'air libre (Li et al., 2019).

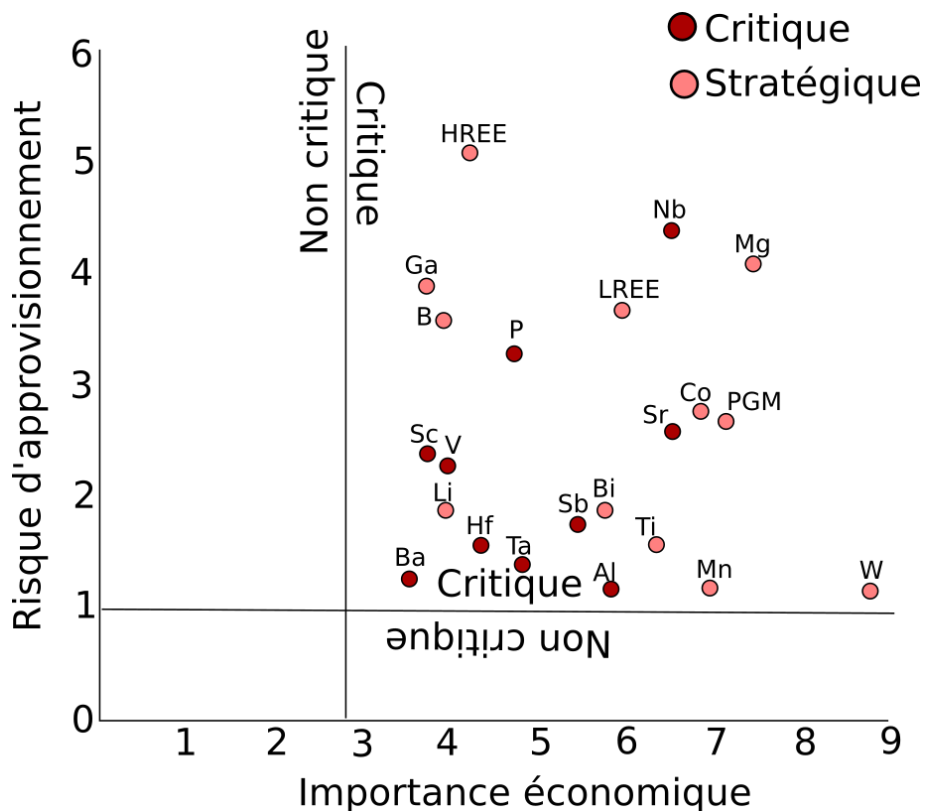


FIGURE 1.2.2 – Grille des matériaux critiques pour l'UE en 2023. Le rapport de 2023 introduit la notion de matériaux stratégiques nécessaires à la transition environnementale et numérique ainsi qu'aux objectifs en matière de défense et d'aérospatial.

Bien que la production d'électricité brésilienne soit assurée à hauteur de 70 % par les centrales hydroélectriques, émettant relativement peu de gaz à effet de serre par rapport à la combustion d'énergies fossiles (Von Sperling, 2012), la production de Nb est particulièrement énergivore. La production de Nb en 2018 aurait généré un peu plus de 1000 MtCO<sub>2</sub>eq (Nuss and Eckelman, 2014) soit l'équivalent des émissions de CO<sub>2</sub> d'un pays comme l'Indonésie (Muntean et al.,

2018). Ce chiffre est néanmoins un peu surestimé puisqu'il considère que la production provient à 100 % du Canada où les gisements sont moins concentrés que dans les mines brésiliennes. Une autre estimation basée sur les émissions des mines brésiliennes indique des émissions d'environ 400 MtCO<sub>2</sub>eq (da Silva Lima et al., 2022) soit les émissions de CO<sub>2</sub> de l'Italie en 2021 (Muntean et al., 2018). Finalement, il n'existe aucune étude permettant d'établir si les applications du Nb ont un réel avantage environnemental, compte tenu des impacts négatifs résultant de sa production.

Les mines brésiliennes actuellement en fonctionnement pourraient satisfaire l'ensemble de la demande mondiale en Nb pour plus de 200 ans, avec une demande stable au niveau actuel (Costa, M. M. and Medeiros, K. A. and Lima, E. T. M, 2019). Il existe pourtant une volonté politique d'ouvrir de nouvelles mines faisant l'objet de controverses. En 2018, Jair Bolsonaro reprend les théories ultranationalistes d'Enéas Carneiro à des fins électorales, nourrissant la croyance que l'ouverture de nouvelles mines de Nb serait vecteur de richesse et de prospérité pour l'ensemble du pays (Phillips, 2019). Les critiques principales à l'encontre de cette politique sont d'ordre économiques, environnementales et sociales. D'une part, l'exploitation de nouveaux gisements irait à rebours de la logique économique qui consiste à faire correspondre l'offre et la demande sur les marchés internationaux (Siqueira-Gay and Sánchez, 2020). D'autre part, l'exploitation de ces mines aurait des conséquences dévastatrices pour la biodiversité. Le gisement de Morro dos Seis Lagos, cible principale de Bolsonaro, constitue la plus grande réserve de Nb au monde avec environ 2 900 Mt nichée au coeur d'une zone biologique protégée du nord ouest de l'Amazonie. Bien qu'il soit interdit d'ouvrir des mines sur cette zone, les aires protégées brésiliennes sont particulièrement touchées par des changements légaux permettant la réautorisation des activités anthropiques dans les zones protégées, la réduction de leur superficie, voire l'élimination complète de leur statut de protection (en anglais, *protected area downgrading, downsizing and degazettement - PADDD*). Ainsi, plus de 67 zones protégées sont déclassifiées entre 1900 et les années 2010, ce qui correspond à plus de 6 % des zones protégées du Brésil (Pack et al., 2016). Ce dernier chiffre est sous-estimé puisqu'il ne prend pas en compte le déclassement causé par l'industrie minière à cause du manque de documentation juridique. Les auteur.e.s de cette étude estiment qu'il existerait 76 cas probables de déclassement dûs à l'exploitation minière. Un tel déclassement de la réserve de Morro dos Seis Lagos pouvant conduire au développement minier de la région nécessiterait la construction d'infrastructures et de routes pouvant causer des dommages écosystémiques importants (Dobson et al., 2006). Les modélisations estiment que 30 000 à 80 000 km<sup>2</sup> de déforestation pourrait être engendrée par l'exploitation de ce gisement (Siqueira-Gay and Sánchez, 2020). Au-delà des préoccupations écologiques, les populations indigènes patissent également du déclassement des zones protégées. Le nord du village de Santa Isabel do Rio Negro, un territoire indigène, a récemment fait l'objet d'un permis d'exploration contribuant ainsi à empiéter sur les terres indigènes et à l'expropriation des habitants (BenYishay et al., 2017). Face à ces conséquences, il semble primordial de renoncer définitivement aux gisements amazoniens et de développer à la place des solutions permettant de diminuer le monopole brésilien sur la production de Nb pour en sécuriser son approvisionnement.

### 1.2.3 Sécuriser l’approvisionnement, réduire les impacts

Depuis la fin des années 2010, l’UE met régulièrement à jour une liste des matériaux critiques et propose des mesures permettant de sécuriser leur approvisionnement. En mars 2023, la Commission Européenne publie un règlement intitulé *Critical Raw Material Act* – «*CRM act*» donnant pour la première fois des objectifs définis qui pourront faire l’objet de mesures si ces derniers ne sont pas atteints à partir de 2030 (European Commission, 2023). Les objectifs suivants concernent les matériaux stratégiques (gallium, magnésium, PGM, lithium...) à distinguer des matériaux critiques (terres rares, niobium, phosphore, strontium...) :

1. « une extraction intra-européenne d’au moins 10 % de la consommation annuelle de l’UE »
2. « une transformation intra-européenne d’au moins 40 % de la consommation annuelle de l’UE »
3. « une production par recyclage d’au moins 15 % de la consommation annuelle »
4. « une limitation de la provenance des importations à hauteur de 65 % pour un métal et pour un même pays, de sorte à diversifier les sources d’approvisionnement »

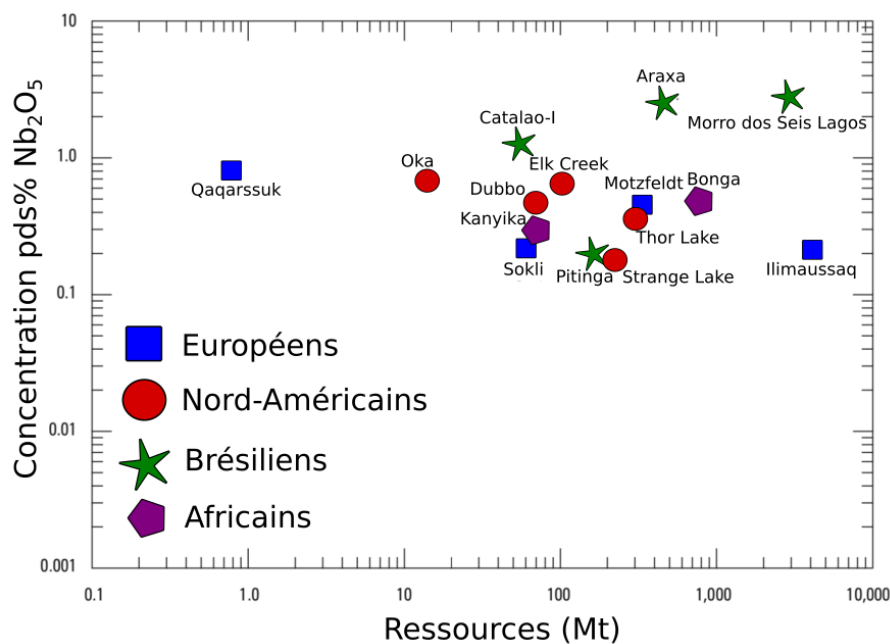


FIGURE 1.2.3 – Graphique log-log des teneurs en Nb rapportées au volume de la ressource pour les principaux gisements connus. Les figurés représentent les zones géographiques. Les données regroupent les ressources mesurées, indiquées et présumées. Les données sont principalement issues de (Schulz et al., 2017), à l’exception de celles des gisements européens provenant de (Jonsson et al., 2023).

Malgré sa criticité importante (Fig. 1.2.2), le Nb n’est pas classé comme stratégique et n’est donc pas soumis à ces objectifs. Une des raisons qui transparaît dans les rapports de la Commission Européenne serait que la répartition géographique inégale du Nb ne permettrait pas une production européenne. Pourtant, même si elles sont dans leur ensemble relativement méconnues, il existe des ressources (des gisements aux concentrations importantes) et des réserves

(des ressources dont le minerai est de qualité en quantité suffisante pour qu'elles soient économiquement viables) de Nb en Europe (Sadeghi et al., 2020; Jonsson et al., 2023). En France métropolitaine, les granites de Beauvoir en Auvergne Rhône-Alpes (Cuney et al., 1992) et de Tréguenec en Bretagne (BRGM, 2011) pourraient constituer une ressource primaire de Nb à l'échelle européenne (Fig. 1.2.4). En Guyane, il existe une trentaine de gisements alluvionnaires (Fig. 1.3.2) formés à partir de pegmatites enrichies en Nb sous la forme de columbite (Gourcerol et al., 2020). Seules quelques localités dépassent les 100 t de Nb rendant leur potentiel économique modeste mais non négligeable à l'échelle nationale. De nombreux granites alcalins enrichis en columbite (ainsi qu'en tantalite et en cassitérite) sont présents dans le massif ibérique avec notamment les gisements de Golpejas et de Penouta (González et al., 2017), même si la ressource totale en Nb de ces gisements n'est pas connue ou indiquée. Enfin, les carbonatites du bouclier scandinave et les granites hyperalcalins de l'ouest du Groenland (pays constitutif du Danemark) sont parmi les plus grandes réserves de Nb au monde. Les gisements de Motzfeldt et d'Ilimaussaq à pyrochlore, pérovskite niobifère, rinkite et eudialyte sont estimés à 340 Mt et 54 Mt de Nb, respectivement (Sørensen, 1992; Steinfeldt et al., 2016; Drew, Mike, 2011). Les carbonatites à pyrochlore de Sokli voient leur réserve de Nb estimée à 100 Mt environ (Siirama, 2009). Même s'ils n'ont pas encore été suffisamment étudiés, les gisements scandinaves de Nb pourraient réduire les risques liés à l'approvisionnement en Nb car ces derniers présentent des concentrations et des quantités équivalentes à celles des plus grands gisements mondiaux (Figure 1.2.3).

En plus de la relocalisation de la production, le recyclage du Nb en Europe pourrait limiter la dépendance de l'UE envers le Brésil ainsi que les conséquences environnementales néfastes liées à l'extraction de ressources primaires. Bien que les aciers FeNb soient recyclés à plus de 50 %, la part de Nb extraite des aciers en fin de vie est nulle (European Commission, 2023). Le Nb fait en effet objet de recyclage non fonctionnel, c'est-à-dire que ses propriétés remarquables ne sont plus exploitées car il est dilué de manière aléatoire dans d'autres matériaux (Graedel et al., 2011). Le recyclage du Nb serait pourtant une des solutions qui pourrait limiter les impacts environnementaux de son extraction et qui permettrait de réduire le risque de pénurie. Bien qu'ayant une faible concentration de Nb (<0,1 %), les 40 millions de voitures hors d'usage (en 2010) pourraient constituer une source secondaire importante de Nb. Le recyclage fonctionnel du Nb des voitures pourrait réduire les émissions de gaz à effet de serre de 18 % par rapport à l'extraction primaire du Nb seule (Golroudbary et al., 2019). Globalement, le recyclage du Nb des aciers permettrait de réduire les importations de l'Europe de 6 % et donc de limiter sa dépendance envers le Brésil (Blengini et al., 2019). La viabilité de la production de Nb à partir de déchets miniers est aussi de plus en plus considérée. L'exploitation de la mine d'étain de Penouta fermée en 1985 a généré des terrils miniers d'environ 6.8 Mt contenant de la columbite (Blengini et al., 2019). La revalorisation des résidus miniers (Fig. 1.3.1) pourrait couvrir 1 % des besoins mondiaux de Nb (Magdalena et al., 2021). En supposant une production destinée à l'Europe uniquement, l'extraction du Nb à partir des déchets de Penouta couvrirait environ 4-5 % de la demande européenne. Les déchets miniers d'autres mines d'étain dans le monde contiennent également des concentrations significatives de Nb (0,47 à 14,1 pds% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), mais les méthodes d'extraction actuelles utilisant des acides forts restent peu respectueuses de l'environnement (Allain et al., 2019; Rodríguez et al., 2020; De Oliveira et al., 2023). Les résidus

miniers provenant de l'extraction du Nb pourrait également faire l'objet de recyclage non fonctionnelle, c'est-à-dire pour d'autres utilisations que celles liées aux propriétés du Nb. En raison de leur activité masique importante due à la présence de Th, les résidus miniers pourraient être utilisés dans la construction d'infrastructures extérieures telles que des ponts, des routes ou des chaussées plutôt que dans des habitations, où l'exposition aux rayons gamma pourrait être néfaste pour la santé (Silva Lima et al., 2022).

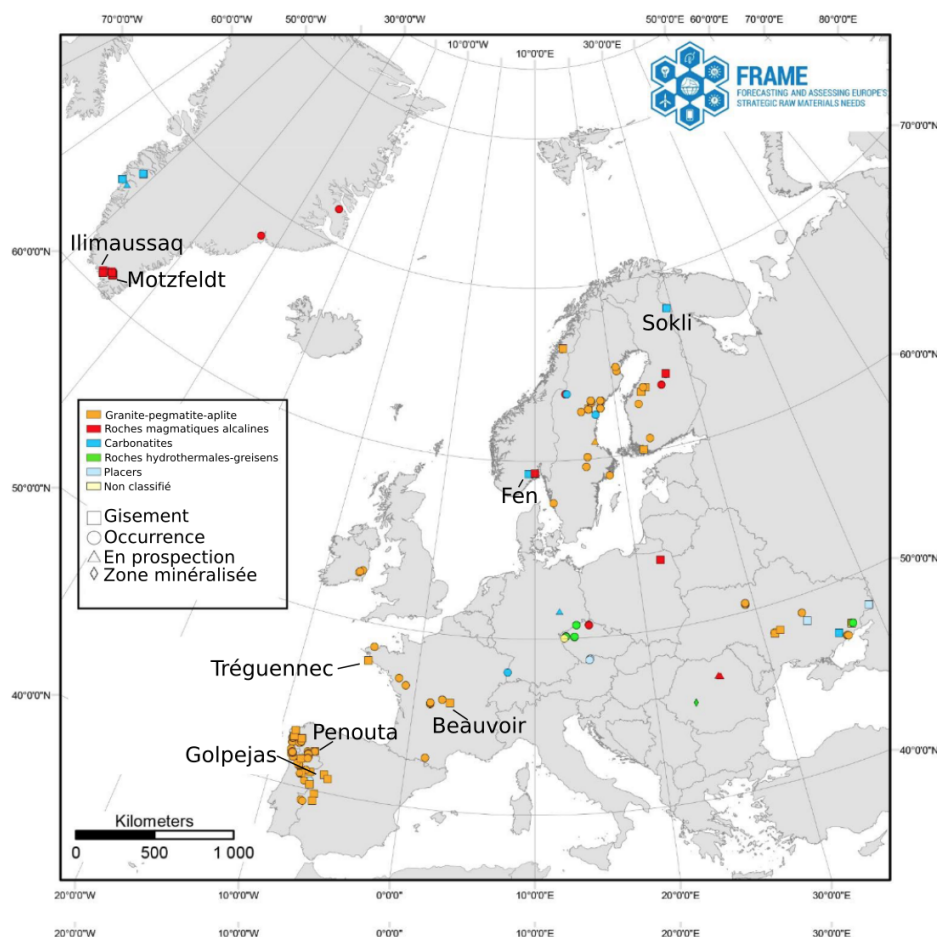


FIGURE 1.2.4 – Carte des minéralisations de Nb en Europe classées par lithologie et potentiel économique (gisement, occurrence, perspective et zone minéralisée). Compilation des données réalisée par le projet FRAME (*Forecasting and Assessing Europe's Strategic Raw Materials Needs*) à partir des bases de données des service géologiques nationaux des pays européens et des compagnies minières.

Les mesures précédentes s'inscrivent dans le paradigme de la « croissance verte », trajectoire choisie par l'Union Européenne pour limiter le réchauffement climatique tout en développant son économie (Fetting, 2020). La croissance verte fait le pari, sans preuve empirique à l'appui, que la croissance économique est compatible avec la protection du climat et de l'environnement en faisant l'hypothèse que le progrès technologique permettra le découplage du PIB de l'utilisation des ressources géologiques et des émissions de gaz à effet de serre (Hickel and Kallis, 2020). Il n'y a pas d'études quantifiant les avantages environnementaux et climatiques du recyclage, de l'extraction à partir de sources secondaires ou de la relocalisation de la production de Nb

souhaités par l'UE. Cependant, un nombre croissant d'études mettent en doute l'efficacité de ces mesures pour répondre à l'urgence de limiter le réchauffement climatique à 1,5 °C (Hickel and Kallis, 2020; Keyßer and Lenzen, 2021). Une alternative proposée dans la littérature serait le changement du paradigme actuel de la croissance verte vers celui de la décroissance durable. Cette dernière est définie comme « la réduction équitable de la production et de la consommation qui accroît le bien-être humain et améliore les conditions écologiques aux niveaux local et mondial » (Schneider et al., 2010). Cette approche permettrait une réduction des émissions de gaz à effet de serre sans dépendre d'avancées technologiques incertaines, telles que la transition rapide vers les énergies renouvelables et l'élimination des gaz à effet par la géoingénierie (Keyßer and Lenzen, 2021). Il n'existe encore que très peu d'études sur l'impact de la décroissance sur la diminution des gaz à effet de serre puisque les scénarios de mitigation font généralement l'hypothèse que l'économie doit être maintenue croissance (Hickel and Hallegatte, 2022). Toutefois, le rapport *Mitigation of Climate Change* du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) publié en avril 2022 évoque pour la première fois la décroissance comme une alternative à considérer malgré les difficultés politiques qui freineraient la mise en place de telles mesures (Pörtner et al., 2022). En l'appliquant au cas du Nb, une des mesures les plus efficaces pouvant faire diminuer la production de Nb serait probablement l'instauration d'un système de quota personnel d'énergie qui permettrait de limiter l'achat ou la fabrication de biens utilisant plus ou moins directement de l'acier en FeNb (Parrique, 2019). Limiter l'achat et l'utilisation de voitures personnelles et de l'avion permettrait de faire diminuer la production de ces transports et d'arrêter la prospection de pétrole et de gaz dont la vente nécessite des oléoducs et des gazéoducs. Des consultations citoyennes permettraient de recueillir l'avis des personnes directement concernées par des projets de construction d'infrastructures routières et ferroviaires, qui sont très consommatrices d'acier. Certains mégaprojets, à l'instar du creusement de la ligne transalpine Lyon-Turin suscitent de vive contestation depuis des décennies. La population locale considère ce projet comme superflu, car il est énergivore et nécessite une consommation importante de ressources pour produire de l'acier, malgré l'existence d'une route déjà en place. Outre ce gaspillage, le creusement du tunnel nécessite le drainage de la nappe phréatique et l'excavation de millions de tonnes de mètre cube de roches contenant de l'amiante et présentant des risques radiotoxiques importants (Marincioni and Appiotti, 2009).

## 1.3 Spéciation et distribution du niobium dans la géosphère

### 1.3.1 Un comportement géochimique encore peu étudié

Les multiples applications du Nb motivent le besoin de déterminer ses caractéristiques géochimiques et minéralogiques dans le but de déterminer les processus favorisant sa concentration. Le niobium est le 41<sup>e</sup> élément ( $Z = 41$ ) du tableau périodique de Mendeleïev. La configuration électronique du métal Nb est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^4$ . Sa sous-couche électronique  $d$  étant partiellement remplie, il est classé parmi les métaux de transition. Il existe 32 radio-isotopes du Nb dont les numéros de masse sont compris entre 81 et 113. Le  $^{93}\text{Nb}$  est le seul isotope stable et naturel du Nb. La plupart d'entre eux ont des demi-vies relativement courtes (moins d'un mois), à l'exception du  $^{92}\text{Nb}$  (34,7 Ma), du  $^{94}\text{Nb}$  (20 ka) et du  $^{91}\text{Nb}$  (700 ans). Le  $^{94}\text{Nb}$  est particulièrement étudié parce qu'il se trouve dans les déchets faiblement radioactifs

généralisés par l'activation neutronique du  $^{93}\text{Nb}$ .



FIGURE 1.3.1 – Terril de l'ancienne mine de Penouta en Espagne (Strategic Minerals Spain).

La première estimation de la teneur en Nb de la croûte terrestre dans les années 1920 était de 30 ppm (Clarke and Washington, 1924). Les estimations actuelles montrent que le Nb est moins abondant avec 8 ppm en moyenne dans la croûte continentale, ce qui en fait le 35<sup>e</sup> élément le plus abondant entre les concentrations du Pb (34<sup>e</sup>) et du Th (36<sup>e</sup>) (Rudnick and Gao, 2014). Le Nb est par exemple moins commun que la terre rare la plus abondante (Ce = 43 ppm) mais bien plus abondant que les métaux précieux (Ag = 56 ppb, Pd = 1,5 ppb, Au = 1,3 ppb, Re = 0,188 ppb). La concentration de Nb dans le manteau terrestre est environ 10 fois plus faible que dans la croûte (environ 0,595 ppm - Palme and O'Neill, 2003).

Le Nb se présente généralement sous sa forme pentavalente  $\text{Nb}^{5+}$  dans les minéraux. En raison de sa valence élevée par rapport à son faible rayon ionique (0,64 Å en coordination octaédrique), le Nb est un *high field strength element* en anglais. Bien que la taille de  $\text{Nb}^{5+}$  soit dans la gamme de nombreux cations, la substitution du Nb pour d'autres cations nécessite des processus de compensation de charge pour maintenir l'électroneutralité dans une structure cristalline. La probabilité de substitution à d'autres cations est donc faible dans les minéraux communs de la croûte terrestre en raison d'un coût énergétique plus élevé. Ces caractéristiques expliquent le comportement incompatible du Nb dans la plupart des minéraux formant les roches, ce qui signifie qu'il reste préférentiellement dans le liquide lors de la cristallisation fractionnée ou qu'il se concentre dans le liquide au cours de la fusion partielle. Ce comportement explique l'enrichissement en Nb plus élevé dans la croûte supérieure (environ 12 ppm) que dans la croûte inférieure (environ 5 ppm). Le Nb peut également être présent sous forme de Nb métallique,  $\text{Nb}^{2+}$  et  $\text{Nb}^{4+}$  dans quelques minéraux (Martin and Wülser, 2014), mais à ce jour, seule l'edgarite ( $\text{FeNb}^{3+}_2\text{Nb}^{4+}\text{S}_6$  - Barkov et al., 2000) est approuvée par l'*International mineralogical*



association (IMA). Ces minéraux extrêmement rares ne sont probablement pas représentatifs des processus géologiques formant les minéraux de Nb. Des expériences montrent que le Nb est uniquement présent sous forme de  $Nb^{5+}$  dans des magmas représentatifs des conditions du manteau supérieur (Burnham et al., 2012; Cartier et al., 2015). Pour ces raisons, les minéraux contenant du Nb métallique ou bien  $Nb^{2+}$  et  $Nb^{4+}$ , n'ont pas été étudiés au cours de ce travail.

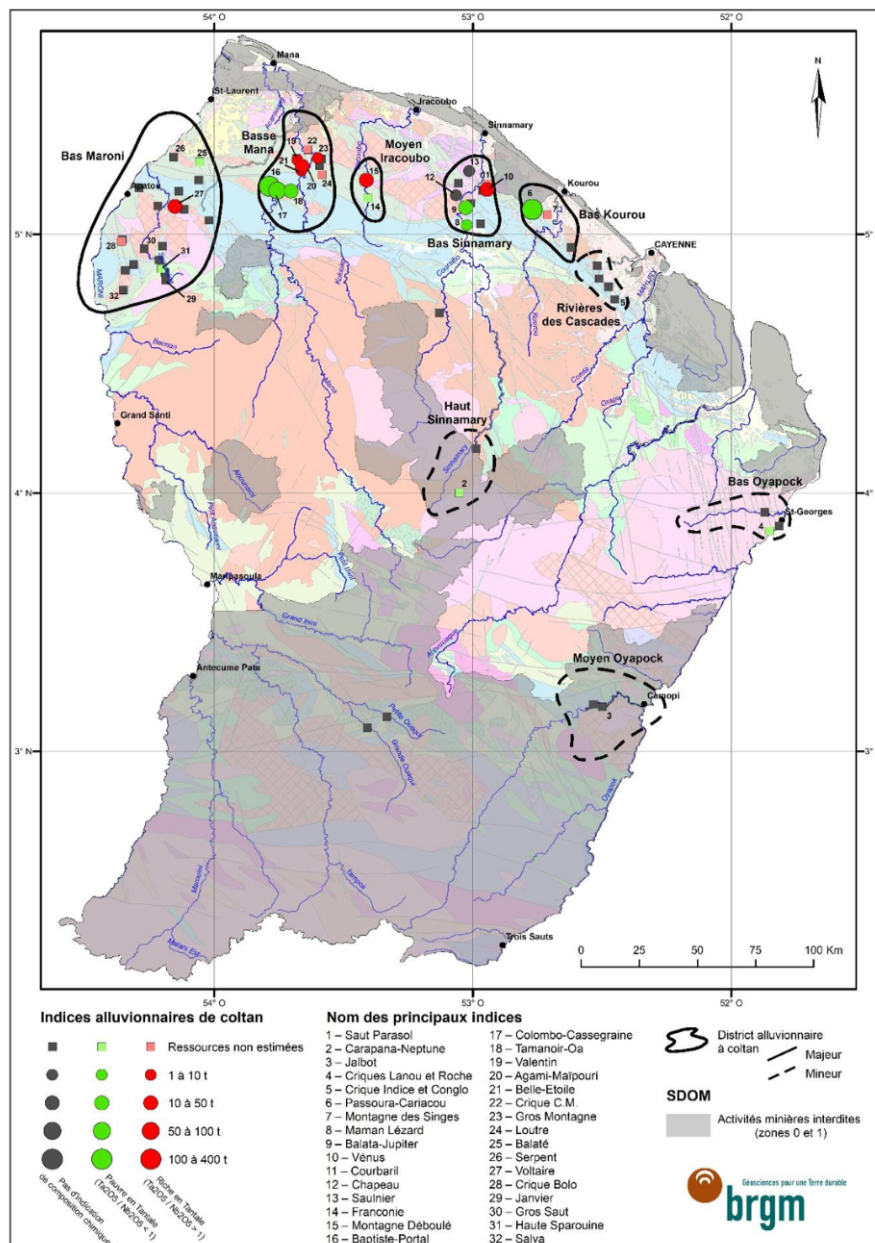


FIGURE 1.3.2 – Carte de localisation des principaux indices a colombo-tantalite en Guyane et distribution des districts mineralises (sur fond geologique 1/500 000). Il existe de nombreuses occurrences d'alluvions riches en columbite en Guyane comme indiqué par les figurés verts. D'après Gourcerol et al. (2020).

Compte tenu de sa charge élevée et de son faible rayon ionique, le  $Nb^{5+}$  a un faible potentiel ionique qui le rend insoluble dans l'eau (Goldschmidt, 1937). La solubilité du Nb dans les eaux à  $pH = 7$  est estimée à  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (Babko et al., 1963). En raison de divergences dans la

littérature, selon les polymorphes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  étudiés et la limite de détection de la technique utilisée pour mesurer la teneur en Nb dissous, les agences nucléaires encadrent la solubilité de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  entre  $10^{-4}$  et  $10^{-7}$  mol.L $^{-1}$  (Duro et al., 2006). Quelques études ont examiné la solubilité du Nb en fonction du pH dans les solutions alcalines. Malgré la faible solubilité du composé  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pour un pH < 6, elle augmente de quatre ordres de grandeur pour un pH entre 6 et 9. Cette variabilité est attribuée à la formation d'espèces hydroxylées  $[\text{Nb}(\text{OH})_x]_{5-x}$  (Yajima, 1994; Peiffert et al., 2010). D'autres études identifient la présence de l'anion hexaniobate  $[\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{(8-x)}$  à pH basique (Etxebarria et al., 1994; Deblonde et al., 2015). La solubilité de cette espèce est plus importante  $1.10^{-2}$  mol/L $^{-1}$  pour des pH > 11 (Deblonde et al., 2015). La plupart des études de solubilité sont réalisées en milieu alcalin (NaOH et KOH), car moins nocives que les milieux fluorés et chlorés. Elles ont été initiées dans le but de développer un procédé industriel de récupération du Nb à partir de minerais ou de concentrés sans acide fluorhydrique ou chlorohydrique (Yang et al., 2013). Les quelques études sur la solubilité du Nb en présence des ligands  $\text{F}^-$  et  $\text{Cl}^-$  montrent des solubilités plus importantes. Le Nb pentavalent est un cation dur, c'est-à-dire sans électron sur sa couche électronique externe, capable d'accepter des électrons pour former des complexes avec des anions durs comme  $\text{F}^-$  caractérisé par un rapport charge/rayon et une électronégativité élevés (Pearson, 1963). De très grandes concentrations en Nb allant jusqu'à 500 g/L sont obtenues dans des solutions fluorées (Ferris, 1966). Une telle concentration est attribuée à la formation de complexes fluorés stables tels que  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$  et  $[\text{NbF}_6]^-$  (Agulyansky, 2004; Akinfiev et al., 2020). Cependant, ces espèces sont peu susceptibles de se former en contexte environnemental car elles nécessitent des solutions très concentrées en fluorure (> 1 mol/L $^{-1}$ ) (Filella and May, 2020). À température élevée (100–150 °C), des complexes hydroxofluorures sont mis en évidence pour des teneurs en HF supérieures à 0,001 mol/L $^{-1}$  (Timofeev et al., 2015). Le chlore, avec un rapport charge/rayon intermédiaire mais une électronégativité élevée, pourrait être un autre candidat pour former des complexes avec le Nb. Certains hydroxychlorures se sont révélés relativement solubles mais ces expériences ont été réalisées avec des concentrations très élevées de HCl (Kanzelmeyer et al., 1956). Ces conditions sont néanmoins peu représentatives des contextes naturels. Dans les environnements superficiels où la matière organique est présente, les acides organiques ont la capacité de complexer les métaux en solution (Jones, 1998). Comme pour les ligands inorganiques, le degré de complexation dépend du ligand organique et des métaux concernés. Les premières études réalisées dans les années 1950–1960 montrent la capacité relative de ligands organiques tels que l'oxalate, le tartrate et le citrate à former des complexes avec le Nb (Haïssinsky and Jeng-Tsong, 1950). Cependant, il convient de prendre en compte ces études réalisées dans des conditions acides et avec des phases solides peu caractérisées avec précaution (Filella and May, 2020). En raison du manque de représentativité des études expérimentales avec les environnements naturels et de la faible diversité des ligands étudiés, notre connaissance de la spéciation du Nb demeure lacunaire à l'heure actuelle.

La toxicité du Nb est généralement considérée comme faible en raison de sa faible solubilité limitant sa dispersion dans les écosystèmes. Cependant, la toxicité du Nb est en soi méconnue (Filella et al., 2014). Les quelques études existantes portant sur les rats démontrent un degré de nocivité important (Bingham et al., 2001). Le pentachlorure de niobium est considéré comme le composé le plus toxique. Une dose de 14 mg/kg suffit pour provoquer une intoxication chez les rats, se manifestant par divers symptômes (Cochran et al., 1950). En revanche, la dose létale

médiane LD50 (c'est-à-dire la dose nécessaire pour tuer la moitié des membres d'une population testée) du niobate de potassium est très élevée (3000 mg/kg). Il présente donc une toxicité faible. La toxicité dépend également de la voie de pénétration dans l'organisme ; en particulier, le niobate de potassium est plus toxique lorsqu'il accède directement la circulation sanguine que par ingestion (Haley et al., 1962). La comparaison de la toxicité du Nb avec celle d'autres métaux lourds mieux connus, tels que l'arsenic, suggère qu'ils peuvent avoir une toxicité équivalente selon les composés. Selon l'espèce d'arsenic et la voie de pénétration, la DL50 varie de 10 à 300 mg/kg lorsqu'il est administré à des rats (INERIS, 2010). Bien que la concentration de Nb dans certains sols puisse être élevée, il ne pénètre pas facilement dans le corps humain en raison de sa faible solubilité dans l'eau (4 ppb de Nb dans les cours d'eau européens, Salminen et al., 2005) et de sa faible bioaccumulation dans les plantes (typiquement 10 à 100 fois moins que le Zn ou le Cu dans les écosystèmes de mangrove, Ray et al., 2020). Malgré l'absence d'intoxication aiguë par le Nb dans la littérature, le manque de données sur la toxicité du Nb pour l'homme est problématique pour les travailleurs des mines ou les habitants des districts miniers qui sont exposés à des doses plus élevées. Les travailleurs d'une mine de la région amazonienne ont en moyenne des concentrations urinaires de Nb quinze fois plus élevées que les témoins, mais les effets de cette exposition sont inconnus (Julião et al., 2007). À ce jour, il n'existe aucune étude sur l'écotoxicité du Nb.

### 1.3.2 Une minéralogie complexe dépendante de l'environnement de formation

En 2023, l'IMA répertorie 163 minéraux de Nb, c'est-à-dire des minéraux dans lesquels le Nb fait partie intégrante de la structure. La majorité d'entre eux sont des oxydes (52 %) et des silicates (44 %). Les 4 % restants sont des sulfures (4 minéraux), des phosphates (2 minéraux), un borate et un carbure dans lequel le Nb est présent sous forme métallique. La plupart des oxydes contenant du Nb forment des minéraux à cristallographie complexe avec une multitude de pôles différents pour chaque groupe (Table 1.3.1). Cette complexité résulte de la tolérance de ces structures à incorporer des cations avec des valences et des rayons ioniques variés entraînant des substitutions hétérovalentes entre le site A de coordinence 8 et le site B de coordinence 6 (Hogarth et al., 2000). C'est le cas du supergroupe du pyrochlore ( $A_{2-x}B_2(O,OH)_6(OH,F,H_2O)_{1-y}$ ), du groupe de la colombite et autres structures de la forme  $AB_2O_6$ , du groupe de la fergusonite ( $ABO_4$ ) et des pérovskites ( $ABO_3$ ).

Dans les phases minérales communes des roches lithosphériques, le cation  $Nb^{5+}$  se substitue à divers cations dans des proportions plus ou moins importantes selon la structure minéralogique hôte (Černý and Ercit, 1989). Du Nb a été identifié dans des oxydes simples de Fe, Ti, Sn et W. Le minéral présentant le plus grand potentiel d'incorporation du  $Nb^{5+}$  est le rutile, avec des concentrations jusqu'à 50 pds%  $Nb_2O_5$  (Guo et al., 1996). Le terme aujourd'hui désuet d'ilménorutile a été employé pour désigner une variété de rutile riche en Nb. Des concentrations significatives de Nb sont aussi décrits dans de l'anatase (Angélica and da Costa, 1993) et de la brookite (Werner and Cook, 2001) mais ces derniers cas sont moins bien documentés que pour le rutile. La présence de Nb est aussi identifiée dans de la cassitérite ( $SnO_2$ ), de la goethite ( $FeOOH$ ), de l'ilménite ( $FeTiO_3$ ) et plus rarement dans de la wolframite ( $[Fe,Mn]WO_4$ ). Il

est aussi couramment trouvé dans des titanosilicates comme la titanite ( $\text{CaTi}[\text{SiO}_4][\text{O,OH,F}]$ ) ou l'eudialyte ( $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{25}\text{O}_{73}][\text{O,OH,H}_2\text{O}]_3[\text{Cl,OH}]_2$ ) et des zirconosilicates comme le zirconolite ( $[\text{Ca,Y}]\text{Zr}[\text{Ti,Mg,Al}]_2\text{O}_7$ ).

TABLE 1.3.1 – Oxydes de Nb classés selon le degré de polymérisation des octaèdres  $\text{NbO}_6$  respectant la nomenclature officielle de l'IMA.

Formule générale	Groupe	Nom du minéral (IMA)	Composition chimique	
$\text{A}_{2-x}\text{B}_2(\text{O,OH})_6(\text{OH,F,H}_2\text{O})_{1-y}$	Pyrochlore	Oxycalciopyrochlore	$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{O}$	
		Hydroxycalciopyrochlore	$(\text{Ca},\#)_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})$	
		Fluorcalciopyrochlore	$(\text{Ca},\#)_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	
		Oxynatropyrochlore	$(\text{Na},\#)_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{O}$	
		Hydroxynatropyrochlore	$(\text{Na},\#)_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})$	
		Fluornatropyrochlore	$(\text{Na},\#)_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	
		Hydropyrochlore	$(\text{H}_2\text{O},\#)_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$	
		Hydrokenopyrochlore	$(\square,\#)_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$	
		Hydroxykenopyrochlore	$(\square,\#)_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})$	
		Oxyplumbopyrochlore	$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{O}$	
Kenoplumbopyrochlore	$(\text{Pb},\#)_2\text{Nb}_2\text{O}_6\square$			
$\text{AB}_2\text{O}_6$	Aeschynite	Aeschynite-(Ce)	$(\text{Ce,Ca,Fe,Th})(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_6$	
		Aeschynite-(Y)	$(\text{Y,Ln,Ca,Th})(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_6$	
		Aeschynite-(Nd)	$(\text{Nd,Ln,Ca})(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_6$	
	Euxenite	Euxenite-(Y)	$(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$	
		Tantaeuxenite-(Y)	$\text{Y}(\text{Ta,Nb,Ti})_2(\text{O,OH})_6$	
		Polycrase-(Y)	$\text{Y}(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_6$	
		Uranopolycrase-(Y)	$(\text{U,Y})(\text{Ti,Nb,Ta})_2(\text{O,OH})_6$	
	Fersmite	Fersmite	$(\text{Ca,Ce,Na})(\text{Nb,Ta,Ti})_2(\text{O,OH,F})_6$	
		Columbite	Columbite-(Mn)	$\text{MnNb}_2\text{O}_6$
			Columbite-(Fe)	$\text{FeNb}_2\text{O}_6$
	Tantalite-(Mn)		$\text{Mn}(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$	
	Tantalite-(Fe)		$\text{Fe}(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$	
$\text{ABO}_4$	Fergusonite	Fergusonite-(Ce)	$\text{CeNbO}_4$	
		Fergusonite-(Y)	$\text{YNbO}_4$	
	Samarskite	Samarskite-(Y)	$\text{YFeNb}_2\text{O}_8$	
		Samarskite-(Yb)	$\text{YbNbO}_4$	
		Calciosamarskite	$(\text{Ca,Fe,Y})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_4$	
		Ishikawaite	$(\text{U,Fe,Y})\text{NbO}_4$	
Shakhdaraita-(Y)	$(\text{U,Fe,Y})\text{NbO}_4$			
$\text{ABO}_3$	Perovskite	Latrappite	$\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$	
		Loparite-(Ce)	$(\text{Na,Ce,Sr})(\text{Ce,Th})(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$	
		Lueshite	$\text{NaNbO}_3$	
$\text{BO}_2$	Ixiolite	Ixiolite	$(\text{Ta,Mn,Nb})\text{O}_2$	

La nature des minéraux de Nb observés dépend de leur contexte de formation et varie en fonction de facteurs tels que la composition chimique du fluide à partir duquel ils précipitent et des conditions physico-chimiques du milieu. Le facteur le plus important et le plus évident favorable à la cristallisation de ces minéraux est la concentration en Nb du milieu. Certains magmas peuvent faire l'objet d'une pré-concentration en Nb dès leur formation dans le manteau lithosphérique. Le métasomatisme du manteau pourrait entraîner la formation d'amphibole, de phlogopite et de perovskite riches en Nb du fait de leur forte affinité pour cet élément. Le Nb étant incompatible, la fusion partielle à faible degré de ce manteau pré-enrichi pourrait former un liquide résiduel particulièrement enrichi en Nb (Arzamastsev et al., 2001). La nature des fluides qui pénètrent dans le manteau supérieur détermine la réaction de fusion au cours du dégazage du manteau et donc la nature des magmas produits. Des fluides enrichis en  $\text{CO}_2$  conduisent à des magmas carbonatitiques et néphélinitiques tandis que des fluides avec plus de  $\text{H}_2\text{O}$  que de

CO<sub>2</sub> sont à l'origine de magmas alcalins (Martin and De Vito, 2005).

Dans le cas des magmas carbonatitiques, le Nb se concentre au début de la cristallisation fractionnée par la formation de minéraux de Nb qui sont redistribués par des courants de densité (Mitchell, 2005). Les carbonatites ainsi formées ont typiquement des concentrations autour de 250–550 ppm Nb même si certaines localités voient leur concentration en Nb dépasser le dixième de pourcent (Chakhmouradian, 2006). Les minéraux de Nb typiques de ce contexte sont les groupes des pyrochlores, des perovskites ainsi que des silicates de Nb du groupe des cuspidines (Ca<sub>4</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][F,OH]<sub>2</sub>) (Chakhmouradian, 2006; Zaitsev et al., 2011; Mitchell, 2015; Walter et al., 2018). À l'inverse, il est proposé qu'une cristallisation fractionnée prolongée des magmas alcalins concentre le Nb dans les liquides résiduels jusqu'à atteindre la limite de solubilité des minéraux de Nb (Stepanov et al., 2014). Les minéraux se formant au stade pegmatitique incluent les groupes des columbites, des aeschynites, des euxenites et des samarskites (Tindle and Breaks, 2000; Ercit, 2005; Linnen et al., 2012). Les pyrochlores sont aussi communs dans les granites hyperalcalins (Yong et al., 2023).

Dans certains cas, des événements de métasomatisme altèrent la minéralisation primaire, mobilisent le Nb, qui finalement reprécipite sous une autre paragenèse (Dostal et al., 2014; Timofeev and Williams-Jones, 2015). Plus rarement, des processus d'immiscibilité liquide entre des fluides silicatés et fluorés/chlorés ont été proposés dans le modèle de formation de certains granites hyperalcalins enrichis en Nb (Vasyukova and Williams-Jones, 2014; Kynicky et al., 2019). Néanmoins, l'identification de ces processus et leur contribution à l'enrichissement en Nb demeurent débattus.

### 1.3.3 Un élément indicateur des processus géologiques

En raison du comportement conservatif attendu du Nb, peu affecté par les processus géochimiques, et de sa forte affinité avec le Ta, le rapport Nb/Ta est utilisé pour caractériser les processus géologiques tels que la formation des roches et leur contexte géodynamique. Au cours d'études mesurant le rapport Nb/Ta dans de nombreux types de roches et avec le développement d'outils analytiques plus précis tels que l'ICP-MS dans les années 1990, il a été constaté que le rapport Nb/Ta dans toutes les roches est toujours inférieur à celui des chondrites. Le rapport Nb/Ta moyen dans la Terre silicatée totale, en tant que moyenne de toutes les roches étudiées, est de  $14,0 \pm 0,3$ , tandis que celui des chondrites est de  $19,9 \pm 0,6$ . Ces différences suggèrent un fractionnement entre Nb et Ta et impliquent la présence d'un réservoir non échantillonné ayant un excès de Nb. Différentes hypothèses sont avancées, telles que l'existence d'un réservoir éclogitique dans le manteau profond (Ringwood, 1990; McDonough, 1991) ou un réservoir enrichi en Nb formé pendant la collision des embryons planétaires au moment de l'accrétion terrestre (Fig. 1.3.3a) (Nebel et al., 2010). Cependant, la séquestration du Nb dans le manteau profond pendant 4,5 milliards d'années est peu probable en raison de la redistribution du Nb induit par la genèse des basaltes des îles océaniques (OIB) et de la convection du manteau profond (Munker et al., 2003). La dernière hypothèse est la séquestration du Nb dans le noyau qui devient sidérophile à une pression de 25 GPa représentative du fond d'un océan magmatique de 700 km de profondeur juste après la collision des embryons planétaires (Fig. 1.3.3b) (Li and Agee, 1996;

Wade and Wood, 2001). Dans les conditions propres à l'océan magmatique profond, le Nb est plus sidérophile que le Ta, ce qui implique que le Nb manquant se trouve dans le noyau (Huang et al., 2020). Ce problème de longue date a motivé de nombreuses études sur la géochimie, la minéralogie et la spéciation du Nb dans les compartiments profonds de la Terre. Paradoxalement, notre connaissance du Nb est donc meilleure dans la Terre profonde que dans la zone critique, qui est pourtant beaucoup plus facile d'accès.

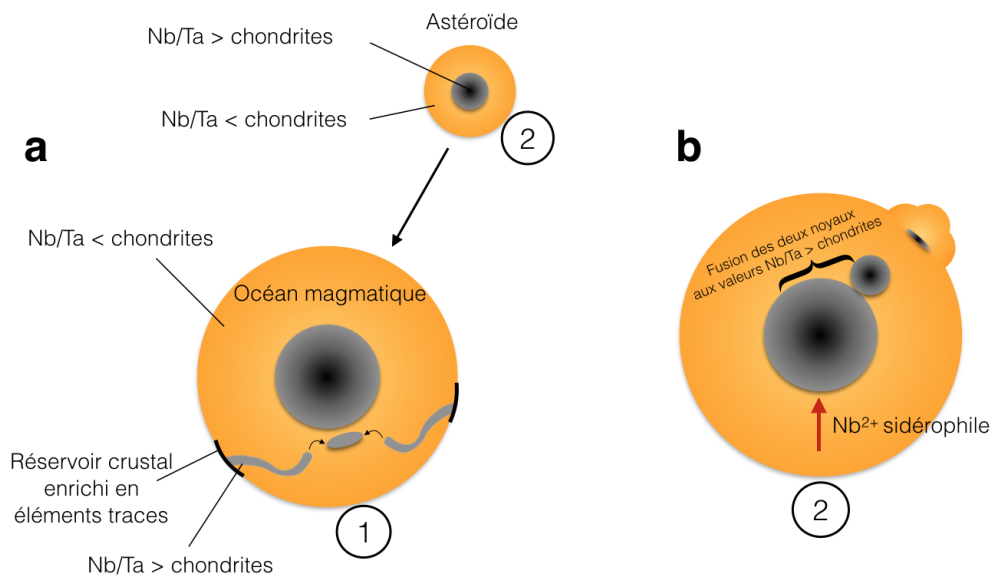


FIGURE 1.3.3 – Schémas représentant les principales hypothèses expliquant le ratio Nb/Ta subchondritique des roches terrestres. L'hypothèse (1) correspond à un réservoir riche en Nb qui se serait formé au moment de l'accrétion terrestre puis redistribué dans le manteau profond. L'hypothèse (2) implique le comportement sidérophile du Nb qui devient divalent dans des conditions de pression représentatives de l'accrétion terrestre.

L'altération chimique des roches à la surface terrestre est à l'origine de la fabrication des surfaces continentales et influe sur le cycle géochimique des éléments. Les latérites, qui se forment sur de longues périodes de plusieurs millions d'années (Allard et al., 2018, 2020), sont l'objet d'un intérêt particulier en raison de leur complexité résultant de divers processus chimiques et mécaniques, tels que l'action des cours d'eau et des vents, qui entraînent la remobilisation et la redistribution des éléments chimiques (Fig. 1.3.4). Une méthode couramment utilisée pour déterminer l'origine de la composition chimique des profils d'altération sont les bilans de masse (Ji et al., 2004). Cette méthode permet de déterminer la mobilité des éléments au sein d'un profil d'altération par rapport à l'élément le moins mobile (Brimhall et al., 1991). La mobilité relative des éléments est qualitativement bien établie depuis les années 1980 : tandis que les alcalins et alcalino-terreux sont mobiles au cours de l'altération, les éléments comme le Nb historiquement considéré insoluble sont immobiles (Du et al., 2012). À notre connaissance, il n'existe qu'une étude ayant démontré la relative immobilité du Nb dans un régolithe (Kurtz et al., 2000). Cette dernière montre que le Nb est le plus immobile des éléments avec Ta dans des sols formés de l'altération de basaltes hawaïens. Ces conclusions reposent sur des arguments géochimiques tels que la préservation du rapport Nb/Ta et l'enrichissement en Nb par rapport au basalte parent.

Depuis, il est fréquemment utilisé comme élément conservatif dans de nombreuses études d'environnements de surface (par exemple, Holub et al., 2001, Oh and Richter, 2005, Brantley and White, 2009, Guinoiseau et al., 2021, Nabi et al., 2021, Braga and Biondi, 2023). Ce choix quasi-systématique suscite toutefois des interrogations, car la mobilité du Nb dépend de sa solubilité ainsi que de l'altérabilité des minéraux qui le contiennent initialement. Ces études menées dans des environnements d'altération différents d'Hawaï et des roches mères distinctes des basaltes n'examinent pourtant pas les porteurs de Nb rendant son utilisation comme élément conservatif discutable. L'hypothèse quasi admise de l'immobilité du Nb dans tous les environnements est problématique car cela ne motive pas la conduite d'études sur le comportement géochimique du Nb en contexte environnemental. Utiliser le Nb comme élément conservatif à mauvais escient peut avoir des répercussions significatives sur les calculs de bilans de masse et donc sur les contraintes apportées sur les flux associés aux cycles géochimiques des éléments. À l'échelle plus locale, cet usage peut engendrer une mésinterprétation de l'origine et des processus de formation des régolithes.

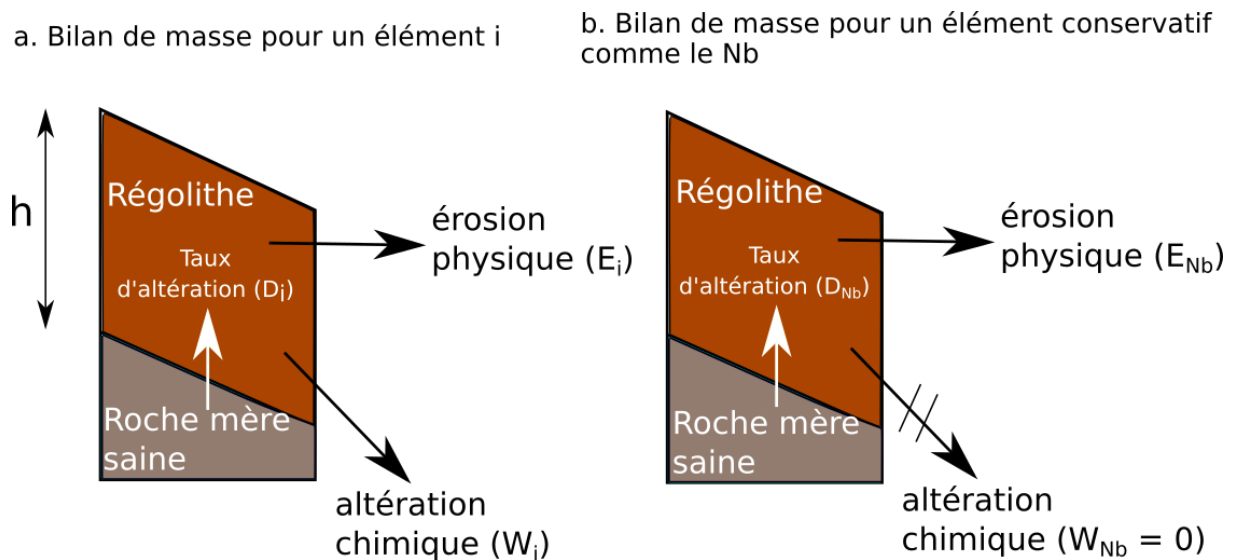


FIGURE 1.3.4 – Schéma représentant les bilans de masse dans un régolithe simplifié pour (a) des éléments solubles et pour (b) le Nb. La production de sol ( $D$ ) est égale à la somme de l'érosion physique ( $E$ ) et à l'altération chimique ( $W$ ), maintenant la profondeur du sol constante ( $h$ ). Dans le cas d'un élément soluble  $i$ , une partie de  $i$  est lessivée ( $W_i$ ) ou érodée ( $E_i$ ) tandis qu'une partie sera conservée dans le régolithe. Dans le cas du Nb, faisant l'hypothèse qu'il est conservatif, la totalité du Nb de la roche mère est transférée au régolithe ( $D_{Nb}$ ) puisque l'altération chimique  $W_{Nb}$  est nulle. Néanmoins, une perte de masse du Nb peut se produire par érosion physique ( $E_{Nb}$ ). Modifié d'après Riebe et al. (2003).

## CHAPITRE 2

# APPROCHES MÉTHODOLOGIQUES

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>De la découverte à la caractérisation du niobium . . . . .</b>	<b>10</b>
1.1.1	Les éléments chimiques à la période pré-moderne . . . . .	10
1.1.2	Une découverte tumultueuse . . . . .	11
1.1.3	Des propriétés physico-chimiques inhabituelles . . . . .	12
<b>1.2</b>	<b>Enjeux économiques, politiques, sociaux et environnementaux au-</b>	
	<b>tour du niobium . . . . .</b>	<b>13</b>
1.2.1	Un métal critique pour les sociétés modernes . . . . .	13
1.2.2	Controverses environnementales et sociales . . . . .	15
1.2.3	Sécuriser l’approvisionnement, réduire les impacts . . . . .	17
<b>1.3</b>	<b>Spéciation et distribution du niobium dans la géosphère . . . . .</b>	<b>20</b>
1.3.1	Un comportement géochimique encore peu étudié . . . . .	20
1.3.2	Une minéralogie complexe dépendante de l’environnement de formation	24
1.3.3	Un élément indicateur des processus géologiques . . . . .	26

---



## 2.1 Utiliser le rayonnement synchrotron pour étudier le comportement géochimique du niobium ?

### 2.1.1 Évolution et lacunes des connaissances sur la minéralogie du niobium

À travers la bibliographie, nous montrons les progrès significatifs réalisés dans la caractérisation de la minéralisation du Nb et de ses processus de concentration dans les latérites, tout en identifiant les aspects qui demeurent encore incertains depuis les premières descriptions des latérites niobifères de Lueshe en République Démocratique du Congo (Van Wambeke, 1960), de Mrima au Kenya (Coetzee, 1959), et de Panda en Tanzanie (Jäger et al., 1959).

Dès les années 1960, les sols formés à partir de l'altération tropicale des carbonatites sont considérés comme les plus grands gisements de Nb au monde (De Kun, 1962). Ils sont interprétés comme résultant de la solubilisation des carbonates et de l'accumulation des pyrochlores (Watts, 1960). En raison de leur abondance dans les produits d'altération des carbonatites, les pyrochlores ont fait pour la première fois l'objet d'études approfondies au début des années 1960. Un pyrochlore à la composition originale par rapport aux observations faites jusqu'alors, enrichi en Ba et Sr et dépourvu de Na et Ca, a été identifié pour la première fois dans la latérite de Panda puis dans celles d'Aráxa (Jäger et al., 1959) et de Mrima (Harris, 1965). Ces différences cristallographiques sont interprétées comme étant dues à la présence de lacunes ou de molécules d'eau dans le site A du pyrochlore. En raison de ces différences importantes avec les pyrochlores enrichis en Na et Ca, Jäger et al. (1959) ont nommé ce type de pyrochlore pandaite, un terme aujourd'hui abandonné. En étudiant la cristallographie du pyrochlore à la lumière de sa texture, Harris, en 1965, explique la différence de cristallographie entre les pyrochlores de la carbonatite et de la latérite de Mrima comme résultant de processus d'altération. Il émet l'hypothèse que les cations Ca et Na deviennent solubles tandis que les cations Ba et Sr, moins solubles provenant de la décomposition des carbonates, sont incorporés avec des molécules d'eau dans la structure du pyrochlore au cours de l'altération supergène tropicale (Harris, 1965). Cette théorie est reprise par Van Wambeke (1970) mais ce dernier associe la présence de 20 à 25 % de lacunes dans le site A et la présence de Ba et Sr à des processus d'altération hydrothermale. Malgré la quasi absence de cations dans leur site A (Ercit, 1994; Wall et al., 1996), la persistance des pyrochlores dans le profil latéritique de Lueshe provient de la stabilité du site B formant des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène, ce qui permet de maintenir la structure du pyrochlore au cours de l'altération (Vandenborre and Husson, 1983; Lumpkin and Ewing, 1995). Ainsi, la proportion et la nature des cations dans le site A calculée en considérant l'occupation totale du site B est une méthode pour classer les différences cristallographiques des pyrochlores (Hogarth, 1977; Lumpkin and Ewing, 1995). La stabilité du site B permet ainsi l'accumulation de pyrochlores chimiquement variés dans les latérites.

Bien que ce modèle de concentration soit généralement accepté (Mitchell, 2015), des preuves minéralogiques remettent en question la stabilité totale de la structure du pyrochlore au cours de l'altération. À notre connaissance, la première description de pyrochlores altérés provient de la latérite de Mount Weld en Australie. Les pyrochlores montrent des textures typiques de processus d'altération comme un remplacement partiel par de la crandallite (Lottermoser and

England, 1988) et de la florencite (Willett et al., 1986). La présence de Nb dans les oxydes de fer, l'anatase et la crandallite issus de l'altération des phases primaires de la carbonatite de Mount Weld est un autre indicateur de l'altération des pyrochlores (Lottermoser and England, 1988). L'hydropyrochlore de la latérite de Lueshe (anciennement nommé kalipyrochlore) est aussi remplacé par de la crandallite (Fig. 2.1.1c) et de la goethite (Wall et al., 1996). En raison des textures des intercroissances entre le kalipyrochlore et la goethite, cette étude soulève des incertitudes quant à la véritable présence de Nb dans la goethite (Wall et al., 1996). De la goethite avec environ 35 pds%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a été reportée dans la latérite de Tchivira en Angola (Melgarejo et al., 2012). Néanmoins, de telles concentrations en Nb interrogent étant donné la proximité de la goethite avec le pyrochlore (Fig. 2.1.1b), laissant supposer que la composition de la goethite a pu être contaminée par une partie du pyrochlore. Enfin, de la goethite enrichie en Nb a été identifiée dans le régolithe formé par l'altération de la carbonatite à pyrochlore de Chuktukon (Chebotarev et al., 2017). Toutes ces études considèrent la goethite comme étant le produit final de l'altération latéritique du pyrochlore. Néanmoins, la contribution de la goethite à la spéciation moyenne du Nb vis-à-vis de celle du pyrochlore à l'échelle de la latérite demeure incertain. Une étude révèle la disparition totale des pyrochlores dans la latérite de Morro dos Seis Lagos (Brésil), pourtant présent dans la carbonatite parente et dans le bas du profil latéritique (Fig. 2.1.1d) (Giovannini et al., 2017). Des oxydes de Ti (rutile et brookite) et de la goethite enrichis en Nb sont décrits et interprétés comme produits finaux de l'altération des pyrochlores (Giovannini et al., 2017). Nous retenons de cette étude que l'altération des pyrochlores est possible, bien que les processus géochimiques et minéralogiques mis en jeu restent inconnus. Enfin, la diversité des minéraux secondaires dans lesquels du Nb a été identifié (goethite, rutile, brookite, crandallite) interroge sur les processus géochimiques, cristallogénétiques et moléculaires favorisant la présence de Nb dans ces phases.

En raison de leur potentiel économique relativement limité, la minéralisation en Nb des latérites se développant sur des roches autres que des carbonatites n'a jamais fait l'objet d'études approfondies. Cependant quelques informations tirées de la littérature offrent un aperçu du comportement géochimique du Nb dans ces latérites moins enrichies. La latérite de Pitinga (0,3 pds% Nb) est formée à partir d'un granite alcalin contenant des pyrochlores et des columbités comme minéraux porteurs de Nb (Horbe and da Costa, 1999). Cette dernière étude montre la préservation des porteurs primaires du Nb bien que le pyrochlore semble être moins résistant à l'altération que la columbite (Horbe and da Costa, 1999). De l'ilménite et du rutile niobifères considérés comme réfractaires à l'altération supergène ont été identifiés dans un échantillon de pédolithe issu du granite de Zhaibei (Borst et al., 2020). À l'inverse, certaines études mettent en évidence des différences entre les porteurs de Nb des roches primaires et de profils d'altération sus-jacents, impliquant des transformations minéralogiques. Alors que des pyrochlores et des columbités ont été identifiés dans une roche sédimentaire de Schugorsk, de l'anatase avec une grande concentration en Nb (jusqu'à 20 pds%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) a été identifiée dans la bauxite résultant de l'altération de cette roche (Mordberg et al., 2001). Enfin, la comparaison des concentrations en Nb entre les phases porteuses et les sédiments (Zhao et al., 2017; Zhu et al., 2021) a conduit à l'hypothèse selon laquelle le Nb pourrait s'adsorber sur les argiles présentes dans les sédiments complexes de la région de Guizhou (Dai et al., 2010; Zhao et al., 2017; Deng et al., 2022). Bien que ces sédiments ne soient probablement pas d'origine supergène, la présence de Nb dans les

argiles aurait des implications importantes dans le cadre de notre étude car les argiles sont des minéraux souvent présents dans les latérites. Cependant, il est difficile de démontrer cette présence en raison des faibles quantités présumées de Nb.

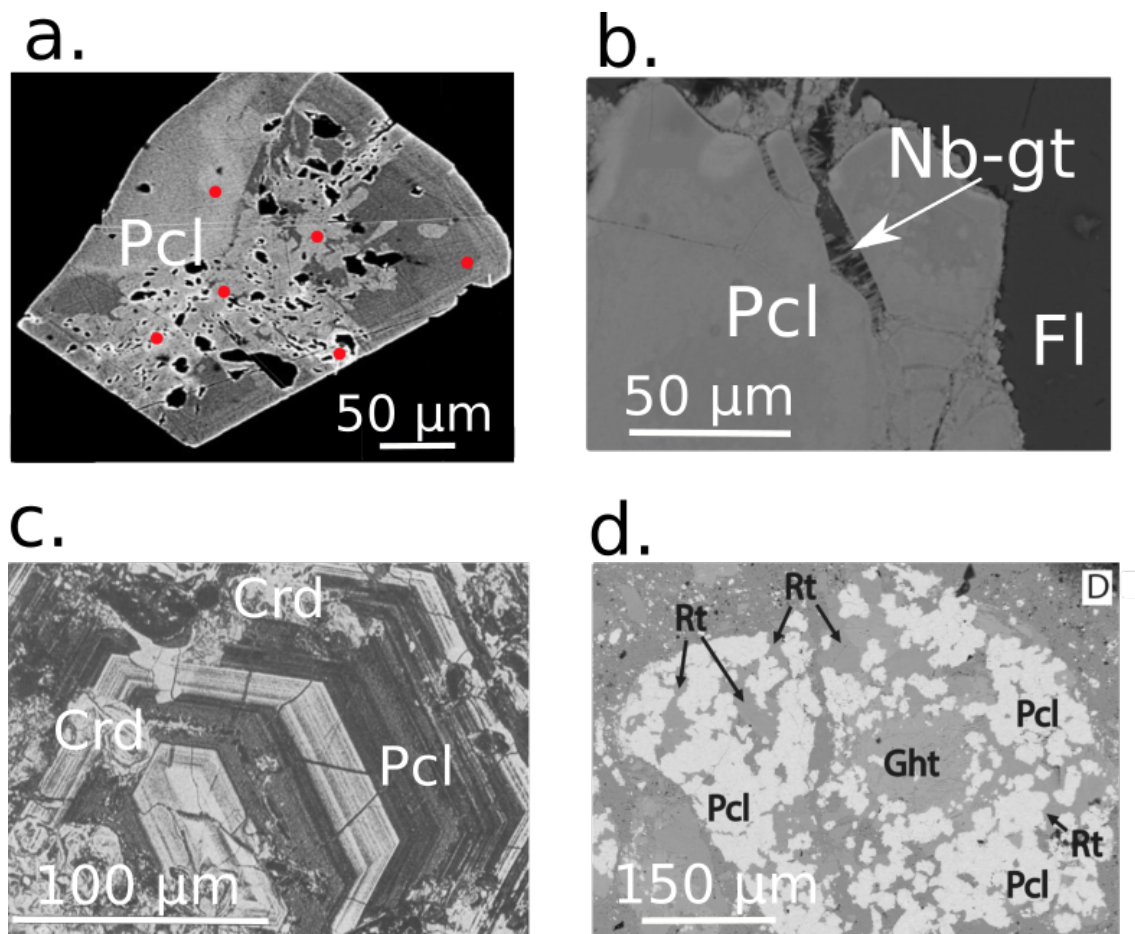


FIGURE 2.1.1 – Textures de pyrochlores altérés dans diverses latérites dans le monde. Les pyrochlores sont classés par ordre d'altération croissante. (a) Pyrochlore poreux dans la latérite de Loe-Shilman (Khan et al., 2021). (b) Goethite niobifère en bordure de pyrochlore dans la latérite de Tchivira (Melgarejo et al., 2012). (c) Remplacement d'un pyrochlore zoné par de la crandallite à Lueshe (Wall et al., 1996). (d) Désagrégation du pyrochlore de Morro dos Seis Lagos en goethite et rutile (Giovannini et al., 2021). Abréviations : Pcl : pyrochlore, Fl : fluorite, Crd : crandallite, Rt : rutile.

### 2.1.2 Une approche multi-échelle pour répondre aux limites des études conventionnelles

Cette revue de la littérature a mis en évidence la diversité et la complexité des minéralisations en niobium dans les latérites. Il en découle que le modèle de concentration systématiquement admis, basé sur l'insolubilité des minéraux primaires, tel que proposé par Goldschmidt et repris dans la littérature actuelle, n'est pas toujours valable. Afin de comprendre les processus à l'origine de ces minéralisations, il est crucial d'identifier de manière précise et de caractériser de manière fiable les phases porteuses, ainsi que de déterminer leur importance respective.

Cependant, les analyses conventionnelles en géosciences comme des analyses minéralogiques ou chimiques en micro-faisceau ont des limites dans le cadre de notre problématique. Ainsi, dans le cas des analyses chimiques spatialement résolues telles que celles réalisées à la microsonde électronique (EPMA) ou par spectroscopie à dispersion d'énergie couplée à un microscope électronique à balayage (MEB-EDS), la détection de Nb dans certaines phases finement cristallisées à proximité de phases niobifères doit être prise avec précaution. En effet, les relations texturales ne permettent pas de déterminer de manière univoque si les produits d'altération contiennent du Nb puisque la poire d'interaction des analyses peut dépasser la taille de la phase analysée. C'est probablement l'une des raisons pour lesquelles il existe peu d'images et d'analyses chimiques à fort grandissement de l'altération des pyrochlores (Fig. 2.1.1).

La minéralogie automatisée basée sur la microscopie électronique à balayage a déjà été utilisée dans la caractérisation de minerais de terres rares et de Nb (Neumann and Medeiros, 2015). Bien que cette méthode fonctionne dans le cas des terres rares, il existe des incohérences entre la quantité de Nb estimée à partir de la minéralogie quantitative et les données géochimiques. Cette différence est attribuée à l'altération généralisée des minéraux, à la petite taille des cristaux et à la présence d'impuretés chimiques rendant la création de classes minéralogiques complexe. Une autre raison pouvant donner lieu à cette incohérence est la présence de Nb dans des concentrations en dessous de la limite de détection du MEB-EDS dans d'autres phases. Cette méthode a également pour inconvénient d'être chronophage, ce qui limite le nombre de zones étudiées, et par conséquent, la représentativité des résultats.

Enfin, même si la diffraction des rayons X (XRD) est une méthode pouvant être utilisée pour suivre la proportion de pyrochlore dans les différents horizons altérés (Philippo et al., 1997), cette méthode ne permettrait pas de suivre l'évolution des porteurs de Nb si ces derniers sont présents en trop faible proportion pour être détectés.

## Objectifs

Pour répondre à notre problématique et en raison des difficultés analytiques mises en évidence, nous adoptons dans cette thèse une approche multi-échelle permettant de suivre la spéciation du Nb le long des horizons des latérites. Cette approche a pour but d'identifier et de quantifier les différentes phases minérales porteuses de Nb et sa spéciation au sein de celles-ci afin de déterminer sa dynamique au cours de l'altération et de déduire les processus de concentration dans différents profils latéritiques. Le cheminement de notre approche peut se diviser en plusieurs objectifs résumés Fig. 2.1.2 :

1. **Identifier et caractériser les porteurs de Nb dans la roche mère et les horizons altérés.**

Le premier objectif est réalisé par des analyses classiques en géosciences en utilisant principalement des méthodes de caractérisation microscopique (MEB, EPMA) et de diffraction (XRD).

**2. Quantifier et suivre l'évolution de la spéciation du Nb dans chaque horizon.**

La quantification de la spéciation du Nb est réalisée avec des techniques utilisant le rayonnement sur synchrotron telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et la micro-fluorescence des rayons X ( $\mu$ -XRF). Ces dernières ont l'avantage d'analyser la spéciation du Nb de manière sélective et résolue spatialement. La spectroscopie d'absorption X est réalisée sur des échantillons broyés afin d'obtenir des spectres moyens que nous ajustons à l'aide de combinaisons linéaires de spectres de composés de référence. Pour ce besoin, nous avons acquis des spectres sur une grande variété de références minéralogiques enrichies en Nb, naturelles et synthétiques, susceptibles d'être des phases porteuses de Nb dans les latérites à la lumière des résultats obtenus suite à l'objectif 1. L'acquisition de spectres spatialement résolus permet d'étudier des phases porteuses mineures n'ayant pas été identifiées dans l'approche moyenne ainsi que d'étudier leur distribution spatiale. Un autre avantage réside dans le fait que l'analyse de la spéciation s'effectue directement sur l'échantillon avec très peu, voire aucune préparation, contrairement aux méthodes d'extraction qui exposent l'élément étudié à des conditions qui diffèrent de celles qu'il a pu rencontrer dans son environnement naturel (Gräfe et al., 2014).

**3. Déterminer l'influence de l'environnement électronique du Nb sur les signatures des spectres XAS dans des minéraux de référence.**

L'étude des spectres XAS des références naturelles et synthétiques permet d'obtenir des informations sur l'environnement électronique du Nb, comme sa coordinence, la symétrie de son site, la distance entre les liaisons formées et la nature chimique des liaisons. De telles informations sont primordiales pour étudier l'influence de l'altération sur les phases porteuses de Nb et d'en déduire l'origine de l'affinité du Nb pour certains oxydes.

**4. Interpréter l'évolution de la spéciation du Nb à l'appui des mécanismes moléculaires de piégeage du Nb sur les phases porteuses.**

Suite à l'étude de l'environnement électronique du Nb dans les minéraux de référence, la comparaison des spectres acquis dans les latérites et les spectres de référence permet de déterminer l'environnement local du Nb dans les phases porteuses, d'en déduire les mécanismes de piégeage du Nb à l'échelle atomique et les relier aux mécanismes d'altération.

Résumé des objectifs et de la démarche

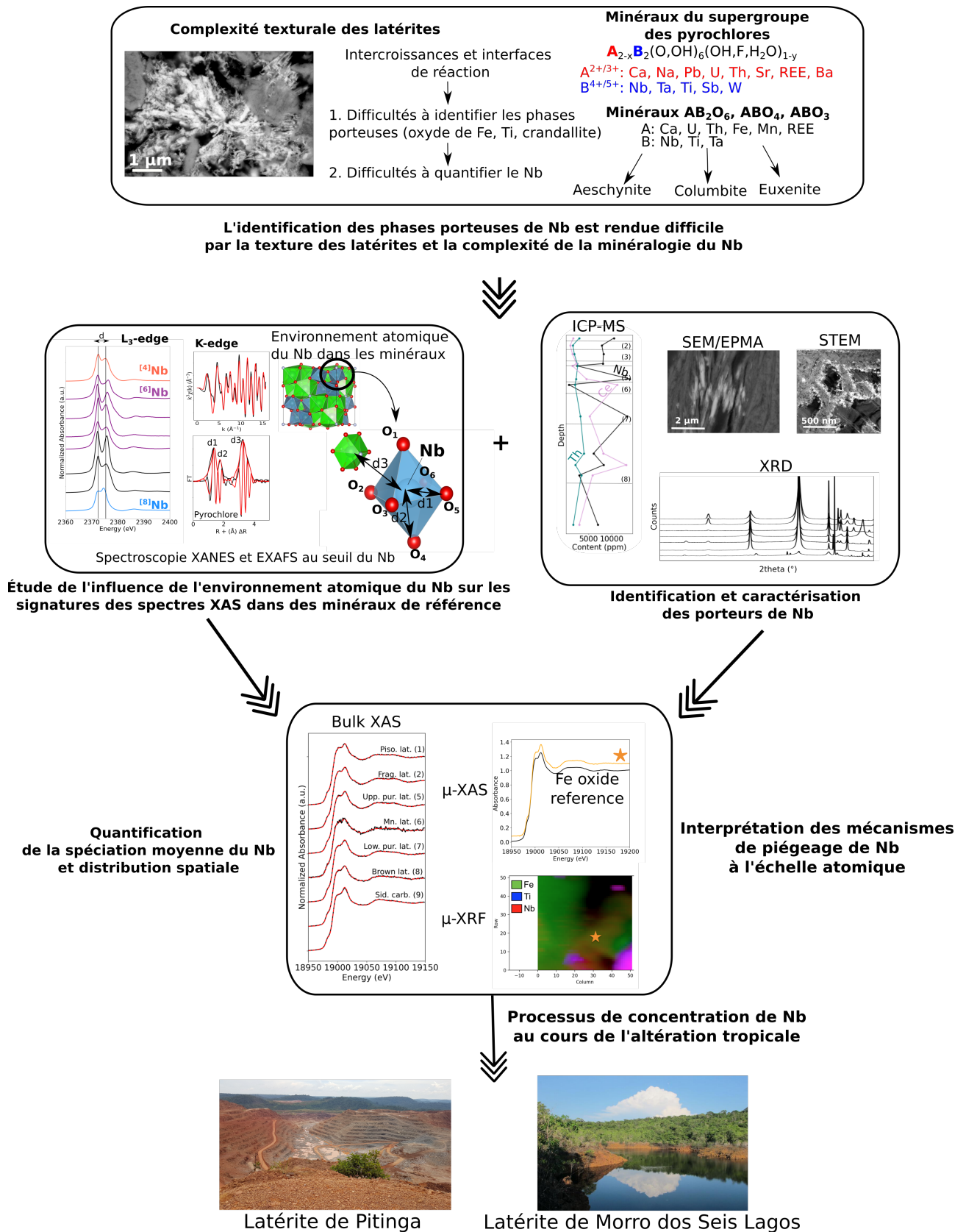


FIGURE 2.1.2 – Approche méthodologique multi-échelle élaborée pour déterminer les processus de concentration de Nb au cours de l'altération tropicale via l'analyse de sa spéciation.

### 2.1.3 Potentiel de l'application des techniques synchrotron pour l'étude du niobium

Dans cette section, nous mettons en perspective l'utilisation des techniques synchrotron en géosciences et démontrons l'intérêt de notre approche en illustrant ce que ces techniques ont permis de révéler sur la spéciation d'autres métaux critiques et stratégiques.

L'utilisation des techniques synchrotron est inégale en géosciences. Bien que ces techniques se soient développées en sciences de l'environnement depuis le début des années 1990 à travers l'étude des processus de concentrations d'éléments polluants présents en traces ( $< 1000$  ppm) (Luo and Zhang, 2010), l'utilisation de méthodes synchrotron est confidentielle en géochimie et en minéralogie. Parmi les 20 000 études de minéralogie et de géochimie publiées en 2022, seulement 112 d'entre elles font appel à des techniques synchrotron, soit 0,5 %. Leur nombre a malgré tout triplé depuis 25 ans (Fig. 2.1.3) (Web Of Science). Les techniques sur synchrotron sont encore moins utilisées dans l'étude des minéralisations des métaux, comme en témoigne le faible nombre d'études (une vingtaine) publiées dans la revue de référence du domaine *Ore Geology Reviews*. Ce faible nombre d'études peut en partie s'expliquer par l'accès limité aux synchrotrons en raison de leur répartition géographique inégale entraînant des frais élevés de déplacement (Lanzirotti et al., 2021). La complexité relative du traitement des données par rapport aux analyses géochimiques classiques plus directes, en particulier en spectroscopie d'absorption X (une des méthodes analytiques les plus couramment utilisées) pourrait constituer un obstacle supplémentaire. L'augmentation de l'utilisation des techniques sur rayonnement synchrotron est susceptible d'avoir un impact positif sur la recherche en géosciences en favorisant l'interdisciplinarité et l'interaction entre scientifiques issu.e.s de différentes disciplines telles que la physique, la chimie, les sciences des matériaux et la microbiologie, pour une approche plus collaborative en sciences de la Terre (Brown and Warschauer, 2006).

Nous ne nous attarderons pas dans cette partie sur toutes les applications des méthodes sur synchrotron en géosciences, mais nous nous concentrerons uniquement sur certaines études récentes ayant permis une meilleure compréhension des processus de concentrations des métaux critiques et stratégiques dans des environnements altérés. Nous laisserons ainsi de côté de nombreuses applications, telles que la coordinence des métaux dans les fluides, la spéciation des métaux dans des inclusions fluides ou encore les applications dans le domaine des hautes pressions.

Les environnements superficiels altérés tels que les sols sont des réserves importantes de métaux comme Ni (Gleeson et al., 2003; Freyssinet et al., 2005) et Co (Newsome et al., 2020) dans les bauxites et les terres rares dans les latérites formées à partir de roches ultramafiques (Chassé et al., 2017; Aiglsperger et al., 2016) et granitiques (Berger et al., 2014; Estrade et al., 2019). Les processus de concentration de ces métaux dans les latérites étaient peu connus au début des années 2010, mais l'utilisation de techniques synchrotron a permis de mieux comprendre la dynamique et la spéciation de ces éléments.

L'obtention de spectres XAS d'échantillons latéritiques ont permis d'identifier et de suivre

la spéciation complexe du Ni le long des profils. Les changements de spéciation mis en évidence (olivines et phyllosilicates dans les roches mères ultramafiques, phyllosilicates et goethite dans la saprolite, augmentation de la contribution de la goethite dans les horizons les plus altérés) reflètent la dynamique moléculaire du Ni au cours des processus de latéritisation (Dublet et al., 2012; Villanova-de Benavent et al., 2017; Roqué-Rosell et al., 2017; Ratié et al., 2018; Sun et al., 2022). La modélisation des spectres a mis en évidence deux types de distribution du Ni dans les phyllosilicates (sous forme de cluster ou distribué aléatoirement dans la structure) ayant permis de déterminer si leur formation était d'origine hydrothermale ou supergène (Dublet et al., 2012; Roqué-Rosell et al., 2017). Plus récemment, l'étude de la spéciation du Mn dans un profil latéritique du Myanmar enrichi en Ni a montré que la présence d'oxydes de Mn favoriserait l'oxydation de l'olivine porteuse de Ni et la formation de goethite nickellifère (Sun et al., 2022).

## "Synchrotron"/"XAS" dans les articles de minéralogie et de géochimie

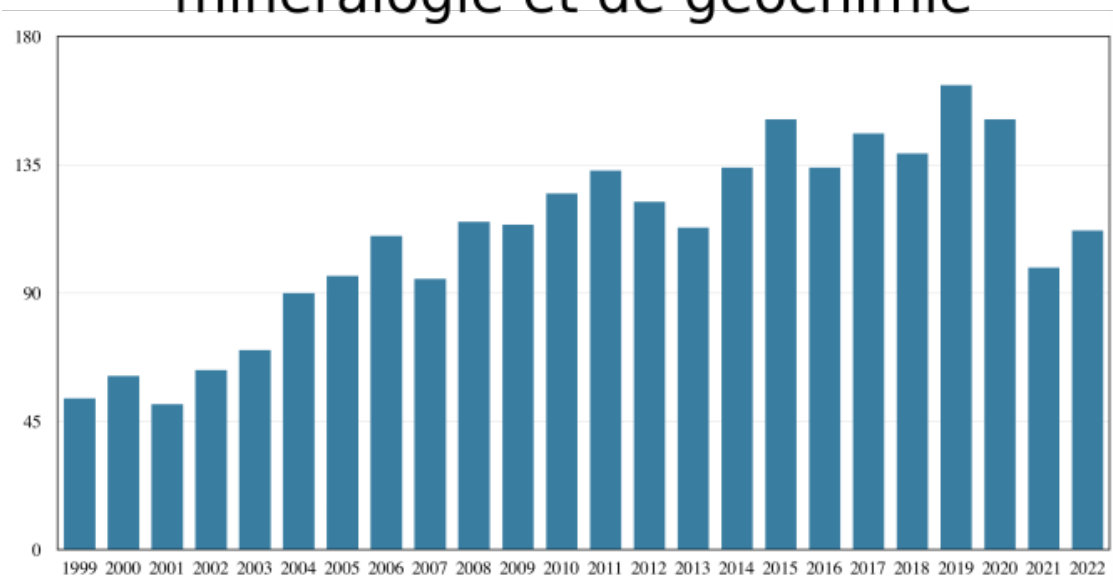


FIGURE 2.1.3 – Évolution du nombre d'études ayant utilisé des méthodes sur synchrotron entre 1999 et 2022 résultant de la recherche suivante sur Web of Science : ((WC=synchrotron) OR (WC=XAS)) AND ((IO= Geochemistry and Geophysics) OR (IO=Mineralogy)). Les mots clefs « XAS » et « synchrotron » sont ceux qui génèrent le plus grand nombre d'études.

Des études similaires ont été menées sur les terres rares afin d'expliquer les mécanismes à l'origine de leur forte concentration dans les latérites et pour élucider les variations de leur comportement dans ces milieux. La micro-spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du Ce dans un profil latéritique de Madagascar a révélé des hétérogénéités de l'état d'oxydation du Ce au sein d'un même échantillon de sol (Janots et al., 2015). Cette étude montre également que le Ce n'est pas fractionné des autres terres rares au cours de l'altération supergène. L'analyse de la spéciation du Ce par spectroscopie XAS et  $\mu$ -XRF sur synchrotron d'une latérite enrichie en terres rares révèle la prédominance de  $Ce^{4+}$  lié aux oxydes de Fe et Mn (Ram et al., 2019). La spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du Sc a permis d'expliquer l'immobilité relative du Sc par rapport aux autres terres rares en montrant l'affinité du Sc pour la goethite par



adsorption (Chassé et al., 2017) ou co-substitution (Qin et al., 2020) selon les latérites étudiées. Enfin, une étude sur les latérites malgaches combinant XAS et  $\mu$ -XRF a démontré l'adsorption des terres rares lourdes sous forme de complexes de sphères externes sur la surface de la kaolinite, confirmant le potentiel économique élevé des latérites argileuses en raison de leur nature facilement lixiviable (Borst et al., 2020).

## 2.2 Sites d'étude et description des échantillons

### 2.2.1 Description des latérites et du contexte géologique

Deux profils latéritiques aux roches mères et caractéristiques distinctes ont été sélectionnés dans le cadre de cette thèse. Le premier est un profil latéritique échantillonné par Thierry Allard (IMPMC) et Adriana Horbe (Université de Brasilia) dans la région de la mine de Pitinga (Amazonas, Brazil) dans le cadre de du projet ANR RECA (relation entre le changement climatique et formation des latérites). La province de Pitinga est située au sein d'une ceinture granitoïde de type A, typique des contextes d'extension dans la partie méridionale du bouclier guyanais, datée à 1,82 Ga (Bastos Neto et al., 2009; Bettencourt et al., 2016). Ce contexte tectonique, caractérisé par la formation de magmas riches en métaux rares combiné à des événements hydrothermaux, a entraîné des concentrations significatives en étain (Sn), tantale (Ta) et Nb, qui sont aujourd'hui exploités dans le granite à albite (Fig. 2.2.1b). Les échantillons altérés ont été prélevés au dessus du granite à biotite et feldspaths alcalins (Fig. 2.2.1a) avec un taux d'enrichissement en Nb modéré (ca. 50 ppm, Costi et al., 2000). Dix échantillons ont été prélevés de 3 à 50 m de profondeur (Fig.2.3.1). À partir de leurs caractéristiques macroscopiques et des observations de terrain réalisées par Thierry Allard, cinq horizons ont été distingués au sein du profil, du haut vers le bas : (1) la duricrust ferrugineuse, (2) l'horizon bauxitique, (3) l'horizon latéritique argileux, (4) la zone tachetée et (5) la roche mère granitique (Fig. 2.3.1). La roche mère n'ayant pas pu être prélevée sur place, un échantillon du granite à biotite modérément riche en Nb (Fig.2.3.1d) caractérisée dans la thèse d'Hilton Costi nous a été envoyé *a posteriori* par Adriana Horbe (Université de Brasilia). L'étude du comportement géochimique du Nb et de sa spéciation dans la latérite formée à partir d'altération du granite à biotite fera l'objet du chapitre 4. D'autres échantillons de granites de la région de Pitinga ont été prélevés et analysés. Ces granites enrichis en Nb font partie des faciès à albite de bordure et de coeur dont la minéralisation en Nb est caractérisée par la présence de pyrochlores et de columbites (Fig. 2.2.1). La minéralogie et les spectres acquis sur ces granites seront présentés aux chapitres 2 et 6.

La région de Pitinga, située dans la forêt amazonienne, est caractérisée par un climat tropical humide avec des précipitations intenses ( $2000 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$ ) tout au long de l'année, des températures chaudes (environ  $26 \text{ }^\circ\text{C}$  en moyenne) et une longue saison des pluies (5 à 6 mois). La couverture latéritique se trouve au sommet des plateaux régionaux à une altitude d'environ 250 mètres. Dans la région, elle peut atteindre une épaisseur de 50 mètres (Horbe and da Costa, 1999; Alves et al., 2018). L'âge minimum estimé pour atteindre une telle épaisseur est de 1 million d'années, en tenant compte d'un front d'altération progressant à une vitesse d'environ  $0,05 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$  (Mathieu et al., 1995). Le développement à long terme de la latérite est rendu possible par l'élévation du profil (Fig. 2.2.1c) qui le protège des événements de transgression marine, ainsi que par la stabilité de la latitude du craton de l'Amazonie depuis 160 millions

d'années, maintenant ainsi un climat tropical au cours du Cénozoïque et d'une partie du Mésozoïque (Monteiro et al., 2018).

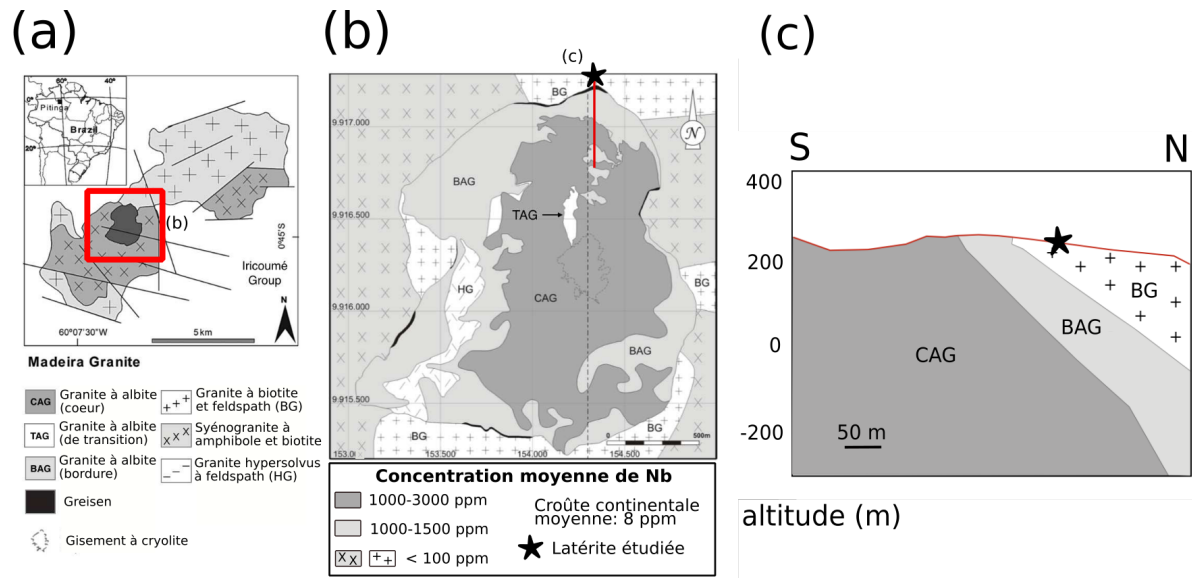


FIGURE 2.2.1 – Contexte géologique du granite de Madeira situé dans la région de Pitinga d’après Costi et al. (2000); Bastos Neto et al. (2009). (a) Carte des faciès du granite de Madeira. (b) Enrichissement en Nb des faciès des granites. (c) Coupe géologique S–N localisant l’échantillonnage du profil.

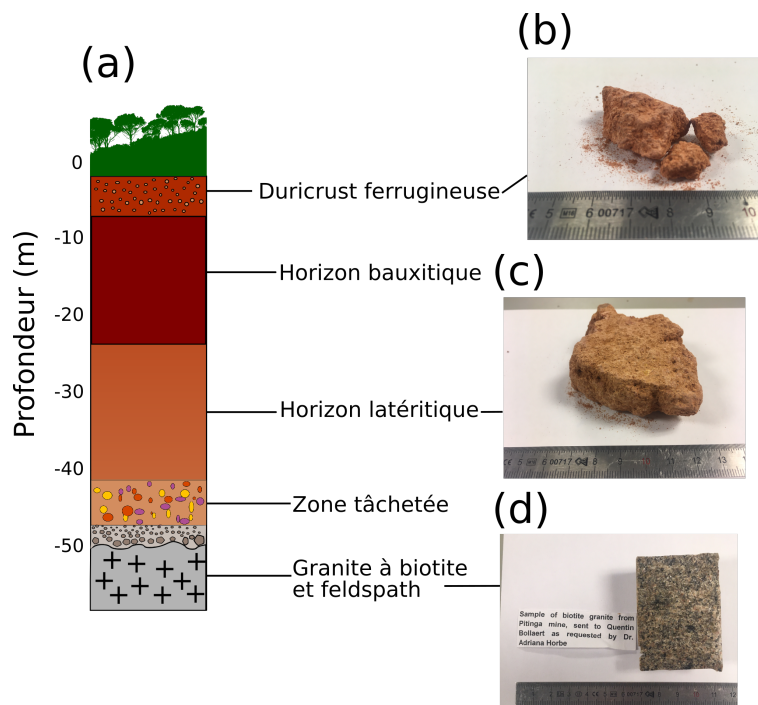


FIGURE 2.2.2 – (a) Schéma simplifié du profil latéritique réalisé à partir des études de terrain et des observations macroscopiques des échantillons. (b) Photographie d’un échantillon de la duricrust ferrugineuse. (c) Photographie d’un échantillon de l’horizon latéritique argileux. (d) Photographie du granite à biotite et feldspath alcalin de Madeira.

Le second profil est celui de Morro dos Seis Lagos (Amazonas, Brazil) faisant l'objet de l'étude de Giovannini et al. (2017). Le complexe de Morro dos Seis Lagos est formé de trois massifs circulaires à une altitude de 300–400 m dans la partie sud-ouest du bouclier guyanais (Issler and Silva, 1980). Le massif principal formé de carbonatite à sidérite (une roche magmatique composé de plus de 50 % de sidérite de formule  $\text{FeCO}_3$ ) a un diamètre de 3 km (Fig. 2.2.3a). L'âge de formation de la carbonatite demeure débattu. Tandis qu'une datation U-Pb de zircons donne un âge de 1.3 Ga (Rossoni et al., 2017), les données isotopiques Sm-Nd and Rb-Sr donnent un âge plus jeune autour de 200 Ma (Giovannini et al., 2020). La sensibilité de la carbonatite à l'altération (Lottermoser, 1990) combinée à un climat tropical depuis au moins l'Éocène (Vasconcelos et al., 1994) ont conduit à la formation d'une épaisse couverture latéritique atteignant plus de 250 m d'épaisseur par endroits (Giovannini et al., 2017).

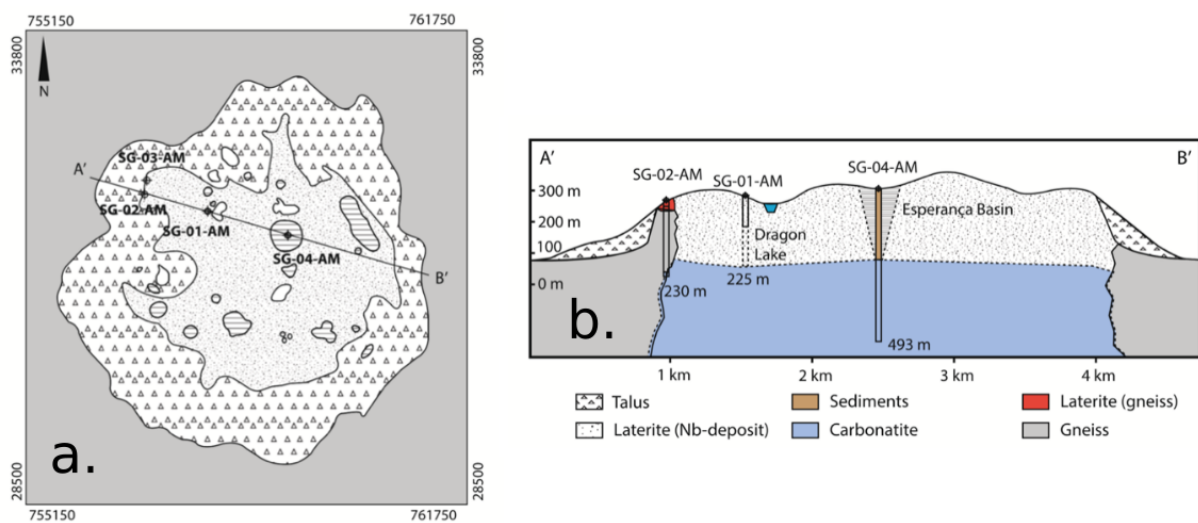


FIGURE 2.2.3 – Contexte géologique de la carbonatite de Morro dos Seis Lagos tiré de Giovannini et al. (2021). (a) Carte géologique du massif principal carbonatitique. (b) Coupe géologique représenté par un trait sur (a) de l'échantillonnage du profil d'altération (SG-01-AM) et de la carbonatite à sidérite (SG-04-AM).

Nous étudions ici le sondage SG-01-AM de 100 m de profondeur collecté dans le cadre du projet Seis Lagos (Viegas Filho and Bonow, 1976). Ce profil, aux concentrations exceptionnelles en Nb avoisinant 3 pds%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a été rééchantillonné à Manaus au Département National de la Production Minéral en mai 2011 puis divisé en six horizons distincts basés sur des différences macroscopiques et chimiques (Giovannini et al., 2017). Les horizons décrits du haut vers le bas sont les suivants : (1) l'horizon pisolitique, (2) l'horizon fragmenté, (3) l'horizon tachetée, (4) l'horizon violet, (5) l'horizon manganifère, (6) l'horizon brun et (7) la carbonatite à sidérite (Fig. 2.2.4). Les trois horizons supérieurs résultent d'un remaniement physique et chimique près de la surface à l'origine d'un degré d'altération plus avancé (Fig. 2.2.4). L'horizon manganifère consiste en un horizon ferrugineux semblable au reste du profil, à la différence qu'il est recoupé par des veines de taille centimétrique et des masses irrégulières d'oxydes de Mn. L'autre partie du profil, de 100 m à 250 m de profondeur, qui comprend la carbonatite à sidérite parent, n'a pas pu être prélevée sur place (Giovannini et al., 2020). La roche mère de la carbonatite présentée dans cette étude est la « core carbonatite » que nous traduirons par carbonatite de coeur décrite

dans Giovannini et al. (2017). Celle-ci a été prélevée dans le forage SG-04-AM entre 280 et 343 m de profondeur à un kilomètre environ à l'est du profil étudié (Fig. 2.2.3b). Une partie de l'étude de la latérite de Morro dos Seis Lagos s'attardera donc à déterminer si la roche mère du forage SG-04-AM est représentative pour étudier la spéciation du Nb du profil d'altération SG-01-AM. Nous tenons à préciser que cette étude a été rendue possible par Artur Bastos Neto qui nous a gracieusement envoyé douze échantillons représentatifs des différents horizons.

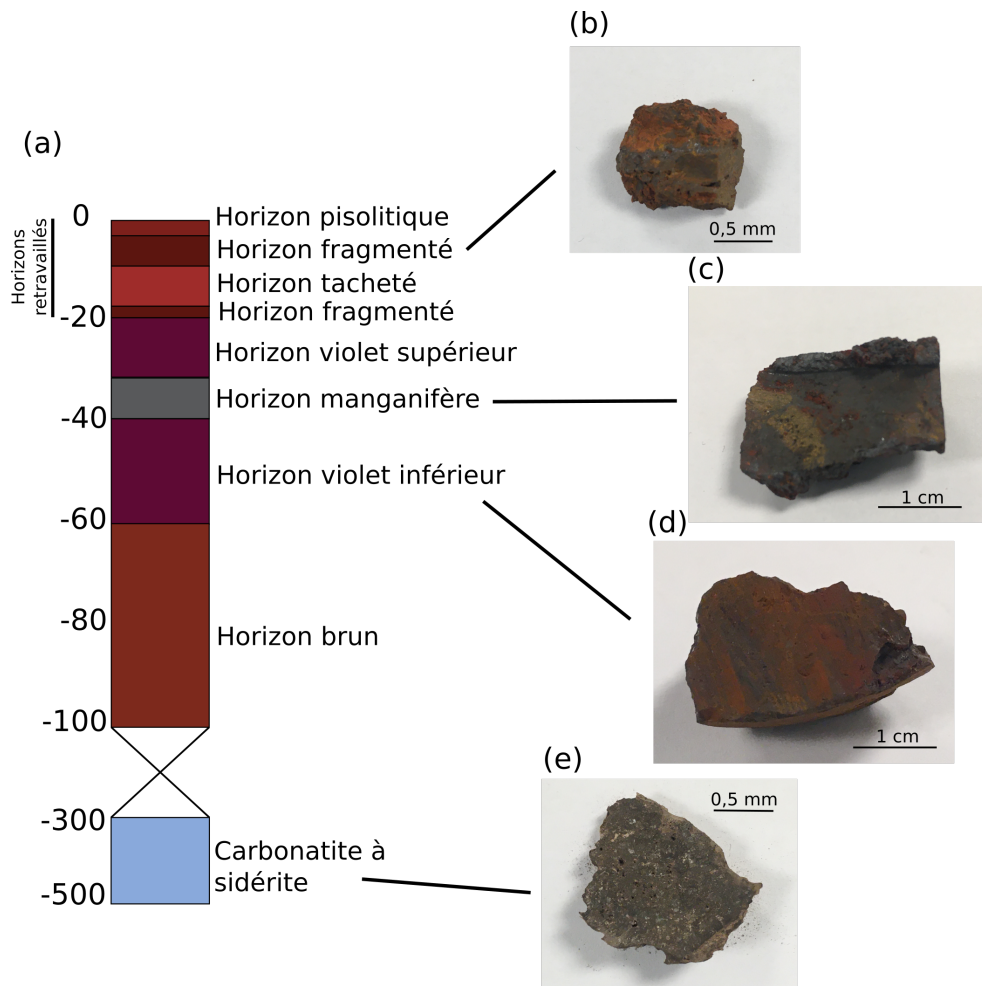


FIGURE 2.2.4 – (a) Schéma simplifié du profil latéritique d'après Giovannini et al. (2017). Photographies des horizons (b) fragmenté, (c) manganifère, (d) violet et (e) de la carbonatite à sidérite.

## 2.2.2 Motivations du choix des profils

Le choix de ces deux profils latéritiques a été motivé par deux raisons principales :

1. ils sont formés à partir de roches mères différentes (granite alcalin pour Pitinga, carbonatite à sidérite pour Morro dos Seis Lagos) permettant ainsi de déterminer l'influence de la roche mère sur les processus de concentration du Nb.
2. ils présentent des enrichissements en Nb différents. La latérite de Pitinga, formée d'un granite avec un enrichissement en Nb 5 à 8 fois supérieur que la croûte continentale moyenne, peut être considérée comme un témoin des processus de concentration de Nb

dans la plupart des latérites formées de granites classiques non enrichis. À l'inverse, la carbonatite de Morro dos Seis Lagos, avec un enrichissement exceptionnel en Nb (2.81 pds% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soit environ 3500 fois la concentration de la croûte moyenne) sert de modèle pour l'étude des gisements de classe-mondiale brésiliens.

Nous souhaitons souligner que le choix de la latérite de Seis Lagos n'a pas été guidé par son intérêt économique, car celle-ci est actuellement protégée et doit le rester en raison de son importance écologique.

### 2.2.3 Sélection des minéraux de références

Dans notre approche visant à quantifier les porteurs de Nb et à comprendre les mécanismes de concentration du Nb à l'échelle atomique dans les latérites, nous avons choisi les minéraux de référence (Table. 2.2.1) en fonction des porteurs couramment mentionnés dans la littérature pour les granites, les carbonatites et les latérites, ainsi qu'en se basant sur l'étude microscopique des échantillons de Pitinga et de Morro dos Seis Lagos. Seuls les échantillons les plus homogènes par microscopie électronique à balayage ont été sélectionnés afin d'éviter d'analyser des mélanges contenant plusieurs phases de Nb. Cela permet de garantir la qualité des spectres d'absorption des rayons X et la robustesse de nos interprétations.

TABLE 2.2.1 – Minéraux de Nb de référence analysés.

Minéral	Formules	Provenance (collection)	Origine
Fluorocalciopyrochlore	(Ca, Na) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F	Sorbonne Université	Tatarka, Russie
Hydropyrochlore	(H <sub>2</sub> O, □) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> (O,OH) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O	Sorbonne Université	Lueshe, R.D. Congo
Ba-kenopyrochlore	(□, Ba) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Sorbonne Université	Bingo, R.D. Congo
U-oxynatropyrochlore	(Na, Ca, U) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Rod Ewing	Woodcox, USA
Lueshite	NaNbO <sub>3</sub>	ENSMP	Lueshe, R.D. Congo
Nb Perovskite	CaTi <sub>1-2x</sub> Fe <sub>x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	ENSMP	Oka, Canada
Columbite-(Mn)	(Mn,Fe)(Nb,Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	ENSMP	Musha, Rwanda
Niocalite	Ca <sub>7</sub> Nb(Si <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )O <sub>3</sub> F	ENSMP	Oka, Canada
Wöhlerite	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> ZrNb(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F	ENSMP	Telemark, Norvège
Fergusonite-(Y)	YNbO <sub>4</sub>	ENSMP	Malasy
Aeschynite-(Y)	(Y,Ln,Ca,Th)(Ti,Nb) <sub>2</sub> (O,OH) <sub>6</sub>	ENSMP	Risal, Norvège

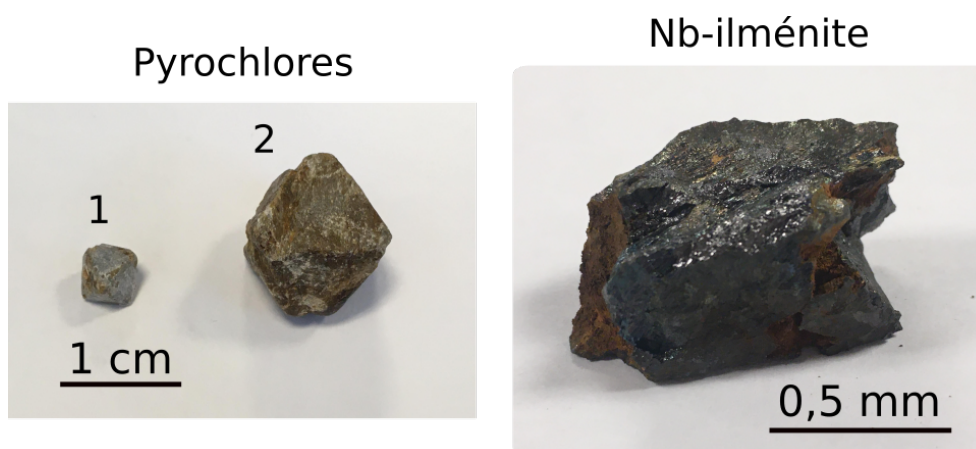


FIGURE 2.2.5 – Photographies de pyrochlores utilisés comme référence (1) : hydropyrochlore et (2) : fluorcalciopyrochlore et de Nb-ilménite.

## 2.2.4 Synthèse des oxydes de niobium

En raison de leur rareté naturelle sous forme de cristaux macroscopiques individuels, l'anatase, le rutile, l'hématite, la goethite et la cérianite enrichis en Nb ont été synthétisés dans des concentrations représentatives des enrichissements naturels (Table. 2.2.2). Les protocoles suivants permettent la synthèse d'oxydes de Ti, Fe et Ce dans lesquels les cations  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  sont substitués par du  $Nb^{5+}$ .

**Goethite enrichie en Nb (1 pds% Nb) par substitution de  $Fe^{3+}$ .** Environ 0,291 g de  $NbCl_5$  a été mélangé à 10 mL d'HCl à 3 M. Le pH a été ajusté à 1 après l'ajout de NaOH goutte à goutte. Environ 4,5 g de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  et environ 0,291 g de  $NbCl_5$  ont été dissous séparément dans 25 mL d'eau déionisée avec une conductivité de 18,2  $M\omega cm$ . Ils ont ensuite été mélangés dans une bouteille en polypropylène d'un litre. L'ajout de 50 mL de NaOH à 1,35 M a élevé le pH de la solution à 13, ce qui a entraîné la précipitation de la ferrihydrite ( $Fe^{3+}O_3 \cdot 0,5H_2O$ ). Le volume de la bouteille a été complété avec 33 mM de NaOH jusqu'à atteindre 1 L. La solution a été chauffée à 70 °C dans un bain-marie avec une agitation modérée pendant 48 heures. La solution a été centrifugée pendant 10 minutes à 8 000 tr/min, puis pendant 10 minutes à 10 000 tr/min pour séparer le produit solide du surnageant. Afin d'éliminer le Nb éventuellement adsorbé, le solide a été lavé en ajoutant de l' $H_2SO_4$  à 3 M. Cette solution a été placée dans un bain à ultrasons, puis dans un bain d'eau pendant 2 heures à 45 °C. Après avoir éliminé le surnageant par centrifugation à 10 000 tr/min pendant 10 minutes, le solide a été lavé trois fois avec de l'eau déionisée d'une conductivité de 18,2  $M\omega cm$ . Le solide a ensuite été séché pendant 24 heures à 45 °C dans un autoclave, donnant ainsi 1 g de goethite substituée au Nb.

**Hématite enrichie en Nb (1 pds% Nb) par substitution de  $Fe^{3+}$ .** La goethite substituée au Nb a été chauffée dans un four à 300 °C pendant 2 heures. La goethite substituée au niobium a été convertie en hématite substituée au Nb par déshydratation.

**Anatase enrichie en Nb (5 pds% Nb) par substitution de  $Ti^{4+}$ .** Cette synthèse a été réalisée en collaboration avec Sophie Cassaignon du laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris (LCMCP, Sorbonne Université). Environ 5,5 mL de  $TiCl_4$  ont été mélangés à 44,5 mL d'HCl 3 M dans un bain de glace sous agitation intense. Environ 675 mg de  $NbCl_5$  a été dilué dans 20 mL d'HCl 12 M et ajoutés à la solution acide de  $TiCl_4$ . De la soude 10 M a été ajoutée progressivement sous agitation intense tout en mesurant le pH. Une fois le pH atteignant environ 3-4, de la soude 3 M a été ajoutée goutte à goutte jusqu'à atteindre un pH d'environ 5. De la soude 1 M a été ajoutée progressivement pour augmenter le pH jusqu'à 6. Un soin particulier a été apporté à cette étape, car le pH augmente rapidement avant de diminuer modérément lorsqu'une goutte de soude est incorporée, rendant le dosage du pH difficile. La solution a été chauffée pendant 60 minutes dans un four à micro-ondes à 800 W avec une rampe de température atteignant 200 °C en 10 minutes. Après refroidissement, la solution a été lavée deux fois avec de l'eau déionisée, une fois avec de l' $HNO_3$  3 M pour éliminer les phases amorphes, puis une dernière fois avec de l'eau déionisée. Avant chaque centrifugation, la solution a été placée dans un bain à ultrasons, puis agitée à l'aide d'un vortex. Après chaque centrifugation, le surnageant a été éliminé. Les nanoparticules d'anatase substituées au Nb ont finalement été séchées dans

un four pendant la nuit à 60 °C. L'anatase substituée au Nb (1 pds% et 10 pds% Nb) a été aimablement fournie par Sophie Cassaignon du LCMCP.

**Rutile enrichi en Nb (5 pds% Nb) par substitution de  $Ti^{4+}$ .** Le rutile substitué au Nb a été obtenu en chauffant l'anatase substituée au Nb (5 % en poids de Nb) dans un four à 700 °C pendant 3 heures.

**Cérianite enrichie en Nb (10 pds% Nb) par substitution de  $Ce^{3+}$ .** 1 g de cérianite substituée au Nb (10 % en poids de Nb) a été synthétisé en homogénéisant 0,9 g de  $Ce^{4+}O_2$  avec 0,0441 g de  $Nb_2O_5$  et 0,0559 g de  $Nd_2O_3$  pour satisfaire l'équilibre de charge dans un mortier en agate avec de l'éthanol. La synthèse a été achevée en chauffant le mélange à 1300 °C pendant six heures. Une étape de température de 10 °C · min<sup>-1</sup> a été utilisée jusqu'à 1000 °C, suivie d'une étape de température de 5 °C · min<sup>-1</sup> jusqu'à 1 300 °C. L'opération a été répétée trois fois après homogénéisation dans un mortier en agate pendant 30 minutes entre chaque exécution.

**Lueshite ( $NaNbO_3$ ).** En raison du délai pris pour trouver un échantillon naturel de lueshite, un prêt de lueshite synthétique réalisé par Guillaume Gouget (Institut des sciences chimiques de Rennes) nous a permis d'analyser de la lueshite au synchrotron. Cette synthèse à laquelle nous n'avons pas contribué est décrite dans Gouget et al. (2019).

TABLE 2.2.2 – Minéraux de Nb synthétisés de référence.

Minéral	Formules	Concentration en Nb dans les références substitués (pds% Nb)
Goethite	FeOOH	1 %
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 %
Anatase	TiO <sub>2</sub>	5 et 10 %
Rutile	TiO <sub>2</sub>	5 et 10 %
Cérianite	CeO <sub>2</sub>	1 et 10 %
Lueshite	NaNbO <sub>3</sub>	

## 2.3 Techniques analytiques

### 2.3.1 Analyses minéralogiques et géochimiques sur échantillon total

#### Analyses chimiques des latérites

Les proportions d'éléments majeurs, mineurs et traces des échantillons de Pitinga ont été analysées par le service d'analyse des roches et des minéraux (SARM) du centre de recherches pétrographiques et géochimiques (CRPG) de Vandœuvre-lès-Nancy. Deux grammes représentatifs de l'hétérogénéité des échantillons de latérites ont été broyés avec une taille de grains inférieure à 50 μm puis envoyés au SARM. Les concentrations des éléments majeurs et traces ont été analysées par ICP-OES (iCap6500 ThermoFisher) et ICP-MS à quadrupôle (iVapQ ThermoFisher), respectivement, après une fusion alcaline au tétraborate de lithium (Carignan et al., 2001). La perte au feu (L.O.I., *loss on ignition*) permettant de mesurer la concentration des volatils (H<sub>2</sub>O, gaz dissous, carbone organique) a été obtenue par analyse gravimétrique à 1020 °C.

La composition des échantillons de la latérite de Morro dos Seis Lagos a été déterminée

par Giovannini et al. (2017) au laboratoire ACME Analytical Laboratories Ltd au Canada. Les éléments majeurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et traces (Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Ni, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, plus 14 terres rares et Y) ont été analysés par ICP-MS après fusion alcaline et digestion à l'acide nitrique de 0,2 g d'échantillons. D'autres éléments traces (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, Zn) ont été analysés par ICP-MS après digestion de 0,5g d'échantillon. La perte au feu est estimée par différence de masse après chauffage à 1000 °C des échantillons.

Des calculs de bilan de masse ont été réalisés sur les échantillons de la latérite de Pitinga dans le but d'évaluer la mobilité des éléments au cours de la formation du profil latéritique. Deux choix importants doivent être faits pour mener à bien ces calculs : (1) le choix de la roche à partir duquel les horizons se sont formés et (2) le choix d'un élément conservatif, demeurant plus ou moins immobile au cours de l'altération. Bien que le choix (1) était aisé dans le cas de Pitinga, le choix (2) a fait l'objet d'une réflexion approfondie que nous présenterons dans le Chapitre 4 et l'Annexe E. Ces calculs n'ont pas pu être réalisés dans la latérite de Morro dos Seis Lagos car plusieurs roches mères aux compositions chimiques distinctes sont à l'origine des horizons étudiés.

La quantification des gains et pertes chimiques nets des éléments a été réalisée à l'aide de l'équation de conservation de la masse suivante (Brimhall et al., 1991) :

$$\frac{V_p \rho_p C_{j,p}}{100} + m_{j,flux} = \frac{V_w \rho_w C_{j,w}}{100} \quad (2.3.1)$$

où  $V$  est le volume de l'échantillon en  $\text{cm}^3$ ,  $\rho$  la masse volumique en  $\text{g.cm}^{-3}$ ,  $C$  la concentration en (pds%) d'un élément  $j$  dans le matériau parent ( $C_{j,p}$ ) et dans les produits de l'altération ( $C_{j,w}$ ). Appliqué aux latérites, le matériau parent est la roche mère et les produits de l'altération sont les horizons latéritiques. La masse de l'élément  $j$  est représentée par le terme  $m_{j,flux}$ , qui est positif quand l'élément  $j$  s'accumule par apport extérieur au système, et négatif quand il quitte le système étudié.

Un index de déformation volumétrique  $\epsilon_{i,w}$  correspondant au changement de volume entre l'horizon latéritique et la roche mère par :

$$\epsilon_{i,w} = \frac{\rho_p C_{i,p}}{\rho_w C_{i,w}} - 1 \quad (2.3.2)$$

où  $\rho$  est la masse volumique des échantillons obtenue par la méthode de la paraffine (Blake, 1965),  $C_{i,p}$  et  $C_{i,w}$  sont les concentrations d'un élément de référence (considéré comme immobile pendant l'altération) dans la roche mère et les horizons, respectivement. Une déformation volumétrique de zéro indique une altération isovolumétrique, sans gain ou perte de volume entre la roche mère et les horizons. Les valeurs positives indiquent une expansion et les valeurs négatives une contraction du volume des échantillons.



Horizon	Dur. Ferr. 1	Dur. Ferr. 2	Baux. 1	Baux. 2	Lat.	Tacheté. 1	Tacheté. 2	Granite
Profondeur (m)	-3,0	-5,0	-9,0	-21,0	-30,0	-43,0	-47,0	-53,0
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1,37	1,47	1,56	1,44	1,54	1,22	1,21	2,56
SiO <sub>2</sub> (pds%)	28,75	23,81	27,47	36,32	39,14	44,40	44,51	73,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,08	32,43	41,46	38,41	37,05	36,50	37,41	13,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,82	25,08	8,85	6,66	6,42	4,06	2,87	1,81
MnO	0,019	0,019	0,024	0,019	0,019	< L.D.	< L.D.	0,029
MgO	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,10
CaO	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,88
Na <sub>2</sub> O	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	4,13
K <sub>2</sub> O	< L.D.	< L.D.	0,03	0,03	0,04	0,03	0,07	5,60
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,82	1,04	0,86	0,78	0,68	0,40	0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
SO <sub>3</sub>	0,1	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
L.O.I.	15,19	17,15	20,56	17,03	15,79	14,46	14,79	0,67
Total	98,50	99,31	99,43	99,33	99,24	100,13	100,04	100,16
IOL %	65,21	70,72	64,68	55,38	52,62	47,74	47,50	/
As (ppm)	62,8	37,1	16,3	13,3	12,9	16,5	17,7	4,52
Ba	6,2	7,9	7,2	< L.D.	< L.D.	< L.D.	9,4	230
Be	1,73	1,33	1,91	1,48	1,44	2,20	1,95	11,2
Bi	16,2	22,6	14,5	8,12	7,66	11,5	1,22	0,36
Cd	0,30	0,32	0,35	0,27	0,24	0,16	0,07	0,11
Co	0,45	0,29	0,33	0,31	0,29	0,09	0,28	1,12
Cr	40,4	61,1	16,6	8,6	4,4	1,3	1,2	13,2
Cs	0,36	0,19	0,42	0,47	0,52	0,45	1,06	17,1
Cu	13,4	13,7	5,2	7,2	4,8	8,5	2,6	4,6
Ga	106	149	127	102	93,0	76,3	50,9	24,3
Ge	3,68	3,13	1,87	1,88	1,94	1,62	1,81	2,32
Hf	121	126	151	105	75,4	41,5	19,0	12,8
In	1,71	2,51	1,75	0,96	0,67	0,23	0,05	0,05
Mo	84,7	90,7	23,5	19,6	16,5	39,2	5,69	1,29
<b>Nb</b>	<b>645</b>	<b>783</b>	<b>751</b>	<b>436</b>	<b>291</b>	<b>161</b>	<b>74</b>	<b>46</b>
Ni	4,0	3,1	2,8	2,2	< L.D.	< L.D.	< L.D.	6,4
Pb	36,0	34,1	33,9	23,9	24,4	39,4	23,3	66,9
Rb	3,95	1,87	8,45	6,26	9,77	8,20	14,0	715
Sb	9,24	7,93	2,39	1,85	1,89	1,77	0,86	0,52
Sc	9,40	11,08	10,54	9,07	8,28	6,82	5,19	2,95
Sn	532	371	380	236	143	68,9	26,4	12,4
Sr	2,1	4,5	4,6	1,8	0,8	< L.D.	< L.D.	30,1
Ta	84,6	109	122	74,5	51,0	23,6	11,7	6,41
Th	1087	1363	994	712	540	268	104	95,2
U	15,2	14,2	21,5	17,1	16,7	18,5	8,43	31,4
V	96,9	129	27,8	16,8	11,8	5,2	4,2	2,2
W	53,2	58,3	40,3	25,0	22,0	18,2	17,3	8,07
Y	161	173	241	194	160	141	89,7	168
Zn	26,0	21,3	36,2	29,5	28,7	25,0	21,1	61,3
Zr	1752	1804	2293	1767	1459	997	531	348
La	14,6	15,6	17,9	15,2	14,3	36,9	5,36	103
Ce	113	69,2	137	131	138	132	44,3	203
Pr	3,49	3,54	4,29	3,64	3,34	8,22	1,26	21,1
Nd	10,9	10,8	13,4	11,5	11,0	25,8	4,61	68,1
Sm	3,38	3,42	4,56	3,78	3,48	6,06	2,34	12,3
Eu	0,204	0,244	0,318	0,237	0,209	0,246	0,202	0,495
Gd	6,00	6,21	9,09	7,43	6,82	9,70	5,64	11,1
Tb	2,51	2,74	3,65	2,89	2,39	2,64	1,59	2,41
Dy	27,5	29,8	38,6	29,6	23,4	22,3	13,4	19,6
Ho	8,03	8,64	11,2	8,48	6,65	5,68	3,46	5,13
Er	31,7	33,8	42,7	32,2	24,8	19,8	11,6	18,0
Tm	6,79	7,13	8,93	6,83	5,24	4,04	2,26	3,47
Yb	51,2	52,9	67,3	51,7	40,2	32,4	17,3	25,1
Lu	7,29	7,49	9,63	7,52	5,90	4,99	2,70	3,65

TABLE 2.3.1 – Composition des échantillons du profil latéritique de Pitinga. La valeur de l'IOL correspond à l'index de latéritisation ( $IOL = 100 \times [(Al_2O_3 + Fe_2O_{3(T)})] / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_{3(T)})$ ).

Horizon	Pisolitique	Fragmenté	Violet haut	Manganifère	Violet bas	Brun	Carbonatite
Profondeur	1,0	5,0	30,0	36,0	56,0	89,0	280–340
SiO <sub>2</sub> (wt %)	0,6		0,2	0,5	0,7	0,7	0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	1,9	0,6	0,2	0,5	0,5	1,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81,4	80,3	83,1	50,6	82,1	82,9	71,6
MgO	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,0	< L.D.	1,6
CaO	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,1	0,0	0,3
Na <sub>2</sub> O	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,1
K <sub>2</sub> O	0,0	< L.D.	< L.D.	0,0	0,0	< L.D.	0,1
TiO <sub>2</sub>	3,5	3,4	6,1	0,1	2,2	0,8	1,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,9	1,1	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3
MnO	0,1	0,0	0,2	32,2	0,4	0,4	2,2
LOI	9,3	10,9	5,9	9,2	9,7	10,5	19,9
Total	97,5	98,2	96,4	93,0	96,1	96,3	99,0
As (ppm)	25,8	34,1	15,8	33,0	20,1	35,6	51,7
Ba	367,0	216,0	688,0	44024,0	753,0	423,0	2118,0
Be	3,0	<1	10,0	16,0	32,0	8,0	36,9
Bi	1,8	1,6	1,7	1,0	2,0	7,9	1,4
Cd	0,2	< L.D.	0,4	3,4	0,4	0,5	2,6
Cs	< L.D.	< L.D.	0,2	< L.D.	0,1	< L.D.	0,4
Ga	5,2	7,6	5,1	29,5	< L.D.	< L.D.	20,9
Hf	5,5	6,0	3,3	0,7	3,2	2,2	1,3
Mo	3,2	4,1	1,6	3,1	2,1	2,2	4,4
<b>Nb</b>	<b>10419</b>	<b>7844</b>	<b>13803</b>	<b>797</b>	<b>13311</b>	<b>8239</b>	<b>6999</b>
Ni	<20	<20	0,3	<20	<20	<20	<20
Pb	200,9	145,5	269,0	261,4	172,3	369,7	332,0
Rb	0,9	< L.D.	0,3	0,2	0,4	< L.D.	4,2
Sc	241,0	117,0	320,0	243,0	381,0	303,0	894,9
Sn	76,0	59,0	104,0	<1	24,0	8,0	72,3
Sr	66,2	50,0	55,0	19,1	81,4	119,8	227,0
Ta	0,5	0,5	0,3	0,1	< L.D.	0,1	2,0
Th	2989,7	1602,5	2327,6	2076,5	3234,9	2174,7	1720,0
U	0,5	0,5	0,2	< L.D.	0,2	0,8	0,8
V	183,0	231,0	171,0	20,0	262,0	146,0	158,0
W	203,5	189,6	345,2	11,1	195,6	68,5	69,1
Y	71,2	29,4	96,2	163,5	377,0	96,2	319,0
Zn	328,0	139,0	2284,0	1444,0	2079,0	2038,0	2021,0
La	474,4	485,2	514,5	262,6	980,8	669,9	1377,0
Ce	1695,1	1054,3	4521,3	11156,7	5224,4	13068,8	2979,0
Pr	78,7	81,7	122,1	89,6	281,7	102,2	357,0
Nd	202,7	223,4	183,2	302,5	492,9	185,8	1572,0
Sm	32,9	28,6	27,9	73,2	57,9	28,5	458,0
Eu	9,7	6,2	9,2	22,1	19,9	8,3	112,0
Gd	39,5	22,0	63,7	154,9	76,2	25,9	204,0
Tb	4,2	2,0	5,3	11,2	12,6	4,4	16,8
Dy	17,1	6,7	20,6	40,0	65,4	25,3	64,1
Ho	2,9	1,1	3,2	6,1	11,1	3,9	8,8
Er	6,0	2,4	7,7	13,1	25,3	10,6	17,5
Tm	0,8	0,3	0,9	1,7	3,0	1,3	1,8
Yb	4,3	1,9	5,4	8,8	16,4	8,0	9,7
Lu	0,6	0,3	0,7	1,1	2,1	1,0	1,3

TABLE 2.3.2 – Composition des échantillons du profil latéritique de Seis Lagos (Giovannini et al., 2017).

La quantification du gain ou de la perte de masse d'un élément chimique à travers un profil utilise la fonction de transport de masse en système ouvert  $\tau_{j,w}$  définie par :

$$\tau_{j,w} = \frac{\rho_w C_{j,w}}{\rho_p C_{j,p}} (\epsilon_{i,w} + 1) - 1 \quad (2.3.3)$$

Si  $\tau_{j,w}$  est égal à 0, l'élément est immobile pendant l'altération. Une valeur positive reflète un gain de masse absolu de l'élément  $j$  dans l'horizon latéritique vis-à-vis de la roche mère. Une valeur négative indique une perte de masse au cours de l'altération. À titre d'exemple, une valeur positive de 0,5 indique un apport de 50 % d'un élément  $j$  par rapport à la masse présente dans la roche mère.

## Analyse de la minéralogie des latérites par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse des phases présentes dans les échantillons des profils a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre à la plateforme de diffraction de l'IMPMC à l'aide d'un diffractomètre X'pert Pro PANalytical équipé d'un détecteur X'Celerator®. Les diffractogrammes ont été acquis entre  $3^\circ$  et  $90^\circ 2\Theta$  avec un pas de  $0,017$  en géométrie Bragg-Brentano en utilisant une source au cobalt ( $\text{Co K}\alpha = 1,7889 \text{ \AA}$ ), afin de minimiser la fluorescence du fer présent dans les échantillons. Un masque de  $0,20 \text{ mm}$  a été utilisé pour tous les échantillons. Les fentes de Soller de  $0,02 \text{ rad}$  et  $0,04 \text{ rad}$  ont été choisis pour les échantillons de Seis Lagos et de Pitinga, respectivement. Chaque diffractogramme a été obtenu après 8 heures d'acquisition. L'identification des pics de Bragg a été réalisée à l'aide du logiciel PANalytical X'pert HighScore Plus® et de la base de données PDF-4+, qui indexe automatiquement les pics en sélectionnant les minéraux dont la présence dans l'échantillon est plausible. Nous avons identifié les minéraux par ordre décroissant d'abondance pour ne pas surinterpréter les diffractogrammes.

L'évolution quantitative des proportions minérales a été évaluée en utilisant deux méthodes différentes. La proportion des phases dans les échantillons de Seis Lagos a été obtenue par analyse Rietveld en utilisant le logiciel FullProf (Rietveld, 1969; Rodríguez-Carvajal, 2001). Les facteurs d'échelle, les paramètres de maille, les facteurs isotropes de Debye-Waller et la forme isotrope lorentzienne des pics (paramètre Y) de chaque phase sont affinés afin d'ajuster les diffractogrammes calculés à partir des structures cristallines avec les diffractogrammes expérimentaux. Nous avons aussi traité les diffractogrammes des échantillons de Pitinga par analyse Rietveld mais les résultats obtenus surestiment la proportion de kaolinite (environ  $90 \%$ ) par rapport aux observations microscopiques ( $50\text{--}70 \%$ ). La kaolinite est en effet difficile à quantifier par diffraction des rayons X en raison de sa faible cristallinité, sa tendance à s'orienter de manière préférentielle et la présence de défauts d'empilement des feuillets (Paz et al., 2018) qui entraînent l'asymétrie et l'élargissement des pics (Brigatti et al., 2006).

Nous avons donc opté pour une analyse semi-quantitative des échantillons de Pitinga telle que celle donnée par le logiciel X'pert HighScore Plus® (Table. 2.3.3). La robustesse de cette méthode a été testée en comparant la composition chimique des échantillons obtenue par analyse chimique à l'ICP-OES à celle attendue à partir de l'analyse semi-quantitative (Table. 2.3.4 pour l'horizon bauxitique). La similitude entre les compositions réelles et estimées indique que les estimations des proportions minérales ont une marge d'erreur d'environ  $\pm 5 \%$ .

TABLE 2.3.3 – Proportions des phases obtenues avec le logiciel X'pert HighScore Plus® dans l'horizon bauxitique.

Sample	Horizon bauxitique
Gibbsite	44 %
Kaolinite	37 %
Quartz	8 %
Goethite	5 %
Hematite	37 %
Anatase	2 %
Rutile	1 %

TABLE 2.3.4 – Comparaison entre la concentration des éléments majeurs estimée à partir de l'analyse de phase semi-quantitative à l'analyse chimique réalisée à l'ICP-OES.

Oxydes majeurs (wt %)	Estimation à partir de l'analyse semi-quantitative	Analyse par ICP-OES
SiO <sub>2</sub>	24,8 %	27,5 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,7 %	41,5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5 %	8,9 %
TiO <sub>2</sub>	3,0 %	1,0 %

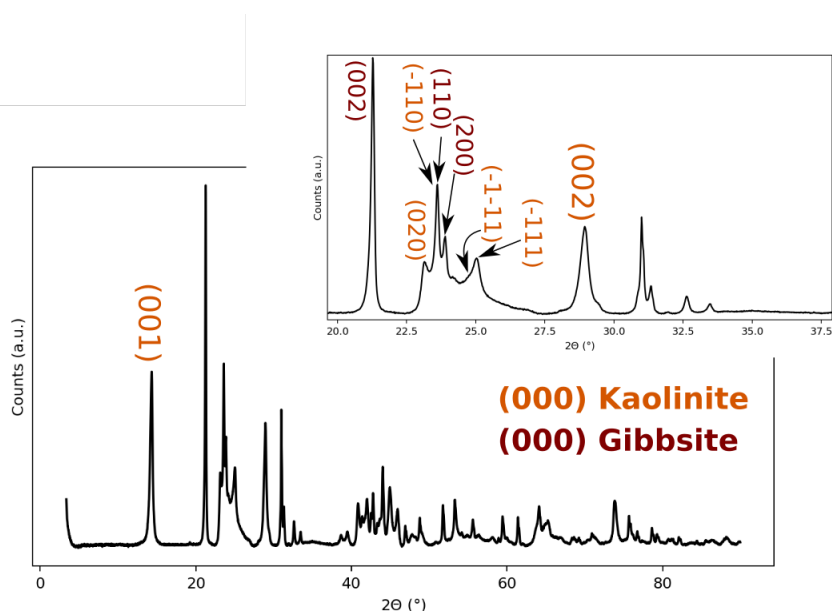


FIGURE 2.3.1 – Diffractogramme de l'échantillon de l'horizon bauxitique de la latérite de Pitinga avec l'indexation des principaux pics de la kaolinite.

### Analyse des références minéralogiques par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre (DRX)

Les minéraux provenant des collections minéralogiques n'ayant jamais été analysés, leur nature a été vérifiée afin de pouvoir les utiliser comme référence (Tables 2.3.5 et 2.3.6). Des particules d'échantillons de 1 mm environ ont été séparés puis montés sur une boucle en Kapton. Les clichés de diffraction ont été acquis à la plateforme de diffraction des rayons X de l'IMPMC avec un diffractomètre Oxford Diffraction (Rigaku) Xcalibur à quatre cercles utilisant une source Mo K $\alpha$ . Le diffractomètre est équipé d'un monochromateur en graphite et d'un capteur photographique CCD Sapphire. Les clichés de diffraction ont été traités avec le logiciel CrysAlisPro software (CrysAlisPro1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015). Au cours de l'intégration des données, nous contraignons le logiciel à déterminer une maille cristalline correspondant au minéral identifié comme tel dans les collections.

Un affinement de structure de l'échantillon d'hydropyrochlore a été réalisé par le responsable de la plateforme des rayons X, Benoît Baptiste, afin d'obtenir les distances interatomiques entre le Nb et ses premiers voisins (Table. 2.3.7).

Minéral	Fluorcalciopyrochlore	Hydropyrochlore	Ba-kenopyrochlore
Système cristallin	Cubique	Cubique	Cubique
Groupe d'espace	Fd $\bar{3}m$	Fd $\bar{3}m$	Fd $\bar{3}m$
Z	4	4	4
a (Å)	10,450(3)	10,6054(14)	10,5852(9)
b (Å)	10,450(3)	10,6054(14)	10,5852(9)
c (Å)	10,450(3)	10,6054(14)	10,5852(9)
$\alpha$ (°)	90,0	90,0	90,0
$\beta$ (°)	90,0	90,0	90,0
$\gamma$ (°)	90,0	90,0	90,0
V (Å <sup>3</sup> )	1141,20(5)	1192,80(3)	1186,04(17)
Nombre de réflexions indexés	111	229	128

TABLE 2.3.5 – Données cristallographiques des références de pyrochlore par diffraction des rayons X sur monocristal. L'U-oxynatropyrochlore n'a pas été analysé car il est décrit comme étant métamicté (Lumpkin and Ewing, 1995).

Minéral	Columbite-(Mn)	Nb perovskite	Niocalite	Wölerite	Lueshite
Système cristallin	Orthorhombique	Tétragonal	Monoclinique	Monoclinique	Cubique
Groupe d'espace	Pbcn	Pbnm	P1c1	P1211	Pn $\bar{3}m$
Z	2	8	8	4	8
a (Å)	14,244(2)	5,429(4)	10,8741(15)	10,8227(9)	7,8103(5)
b (Å)	5,7361(14)	5,4860(3)	10,4515(8)	10,2312(5)	7,8103(5)
c (Å)	5,1216(10)	7,718(4)	7,3997(13)	7,2901(5)	7,8103(5)
$\alpha$ (°)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
$\beta$ (°)	90,0	90,0	109,89(2)	109,16(9)	90,0
$\gamma$ (°)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
V (Å <sup>3</sup> )	418,40(12)	227,68(14)	790,78(19)	762,52(3)	476,43(6)
Nombre de réflexions indexés	402	294	942	2263	214

TABLE 2.3.6 – Données cristallographiques des références des autres oxydes et silicates de Nb obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal. La fergusonite-(Y) et l'aeschnite-(Y) n'ont pas été analysés puisqu'ils sont classés comme métamictes par la collection minéralogique de Sorbonne Université.

Liaison	Distance (Å)
Nb-O (x6)	1,9811(16)
Sr-O <sub>1</sub>	2,2883(2)
Sr-O <sub>2</sub>	3,304(5)

TABLE 2.3.7 – Distances interatomiques de l'hydropyrochlore telles qu'obtenues par affinement des données de diffraction sur monocristal.

La nature des produits de synthèse a été vérifiée par une analyse d'une durée d'acquisition de 3 h par diffraction des rayons X sur poudre (Fig. 2.3.2 et 2.3.3). Les indices de Miller ont été attribués aux pics de Bragg attendus sur chaque diagramme de diffraction. L'absence de pic incohérent avec la structure cristalline indique que le Nb a remplacé le Fe, le Ti et le Ce sans former d'autres phases minérales. Les spectres XAS acquis sur ces références permettront d'explorer l'environnement électronique du Nb, inconnu dans ces structures. La référence de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est un mélange d'au moins trois polymorphes cristallisant dans différents systèmes et de coordinences distinctes (Fig. 2.3.3).

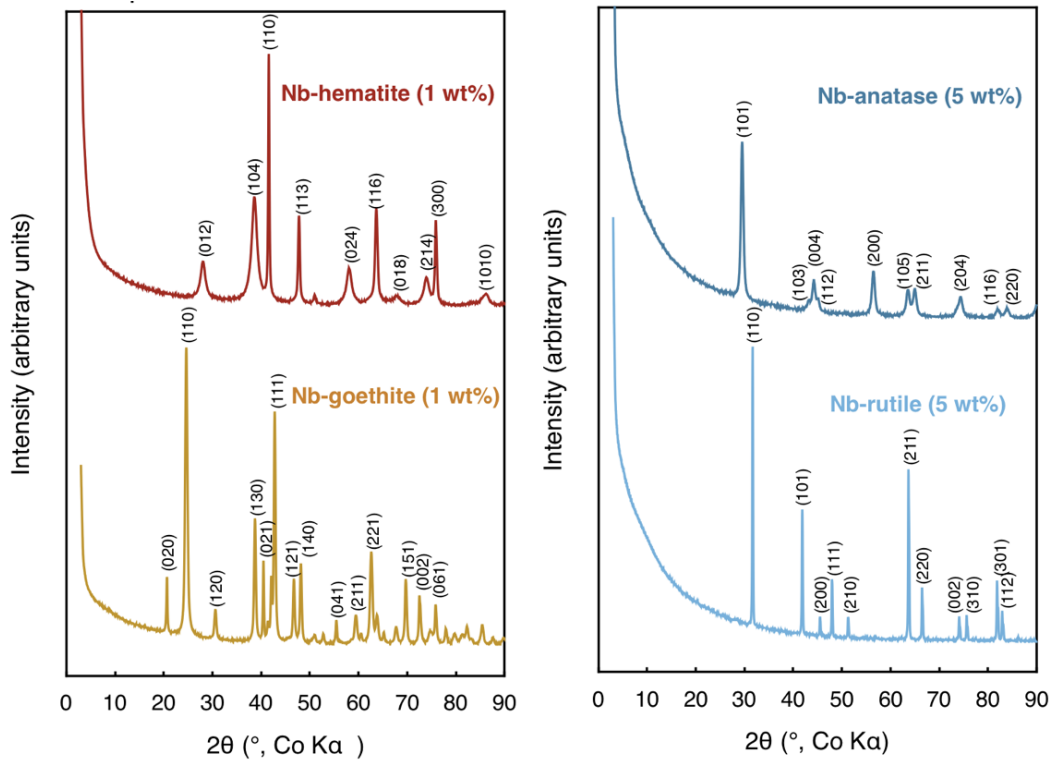


FIGURE 2.3.2 – Diffractogrammes sur poudre des (a) oxydes de fer substitués au Nb et (b) et des oxydes de titane substitués au Nb.

## 2.3.2 Analyses microscopiques

### Préparation des échantillons

Les sections polies des échantillons de Pitinga ont été préparées par Emmanuelle Ducloux (Université de Limoges) par inclusion dans de la résine. Les sections polies des échantillons de Morro dos Seis Lagos ont été préparées à l'IMPIC. Des échantillons représentatifs des horizons ont été mis en résine dans un plot. L'échantillon est abrasé puis poli jusqu'au moment où il ne devient plus possible de polir l'échantillon manuellement sur les polisseuses (quelques centaines de microns en utilisant un micromètre). Un talon en résine vide de 1 cm est collé avec de l'époxy sur la face opposée à celle où l'échantillon est en surface de la résine. Cette extension du plot permet de continuer la phase de polissage jusqu'à atteindre environ 30 microns d'épaisseur. Une fois cette épaisseur atteinte, le talon de résine est scié à la scie circulaire de telle sorte que l'échantillon poli et la résine forment un ensemble de 1 à 3 mm.

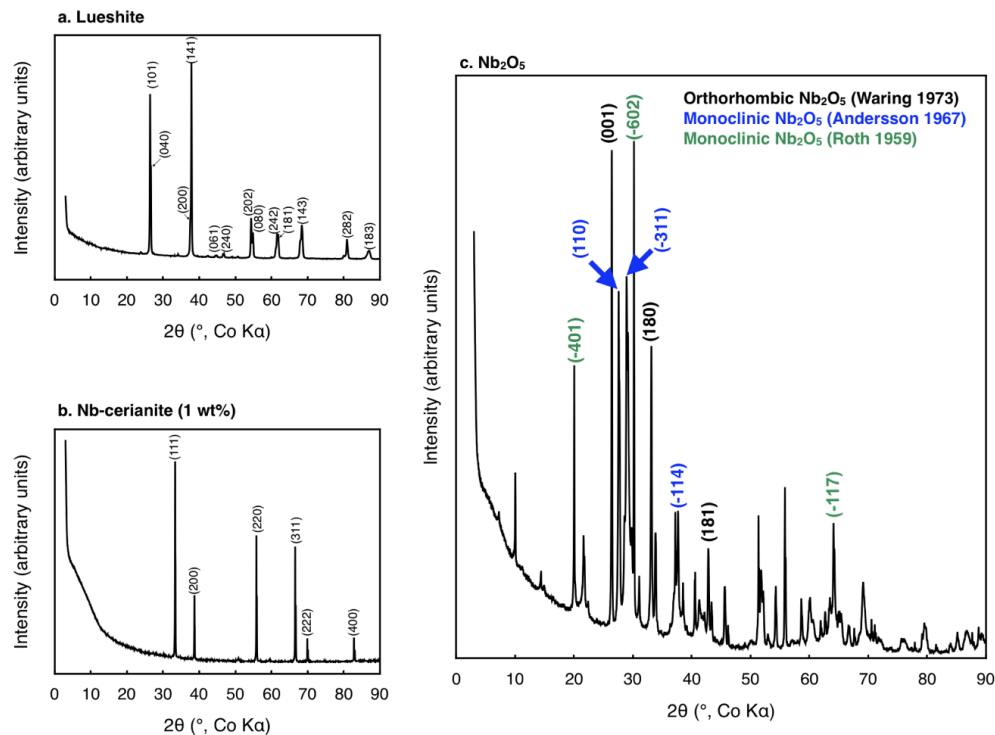


FIGURE 2.3.3 – Diffractogrammes sur poudre de (a) l'échantillon synthétique de lueshite, (b) de la cérianite dopée au Nb, (c) de la poudre commerciale de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

### Analyses des porteurs de Nb par microscopie électronique à balayage (MEB)

Préalablement métallisés au carbone, les sections polies ont été étudiées avec un microscope Zeiss Ultra 55 équipé d'un canon à émission de champ (FEG). Le MEB est couplé à un détecteur Bruker XFlash® QUAD permettant l'analyse chimique des phases par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). La recherche des phases porteuses de Nb est réalisée à partir d'images en électrons rétrodiffusés collectés par un détecteur AsB permettant de mettre en évidence des contrastes de densité chimique : les particules enrichies en Nb sont donc généralement brillantes par rapport à une matrice enrichie en Fe et en Al comme c'est le cas dans les latérites. Des analyses chimiques semi-quantitatives sont réalisées à une distance de travail de 7,5 mm et à 15 kV par afin d'identifier et de repérer spatialement les porteurs de Nb au sein de la section polie pour de futures analyses chimiques et spectroscopiques. Des cartographies chimiques EDS ont aussi été acquises. L'utilisation du module Atlas5 a permis l'acquisition automatique de mosaïques de l'ensemble des sections polies dans un espace corrélatif avec une correction automatique de la mise au point et de la stigmatisation pour chacune des zones de l'échantillon analysé. Les cartes acquises en électrons rétrodiffusés et secondaires pendant 6–12 heures font environ  $3 \times 4 \text{ cm}^2$  avec une taille de pixel de 2–3  $\mu\text{m}$ . Ces cartographies ont permis de faciliter le travail de repérage pour les analyses chimiques et spectroscopiques sur les porteurs de Nb.

La visualisation des données EDS a été effectuée avec le programme Hyperspy fonctionnant sur une librairie Python (De la Peña et al., 2017) reproduisant les fonctionnalités du logiciel ESPRIT conçu par Bruker. Les données hyperspectrales des cartes MEB-EDS ont été exportés puis post-traités pour obtenir des cartes de phases minéralogiques à l'aide d'Hyperspy. Pour

ce faire, la ligne de fond et le signal de chaque élément des spectres EDS des pixels des cartes MEB-EDS ont été ajustées par optimisation des moindres carrés (Zanetta et al., 2019). Après avoir transformé les composantes gaussiennes de l’ajustement en variables, un algorithme d’analyse en composantes principales a été appliqué afin de réduire la dimensionnalité des données de manière à sélectionner les composantes expliquant la plus grande variance des données, de sorte que chaque composante représente un minéral sur la carte. Les spectres EDS moyens des phases minérales ont été extraits de la décomposition en composantes principales. Un autre ajustement linéaire par moindres carrés a été effectué afin de décomposer le mélange de phases au niveau du pixel. Chaque pixel a été déconvolué par une optimisation supplémentaire par moindres carrés en une combinaison des spectres EDS moyens des phases identifiées. Les cartes minéralogiques ont été générées en conservant la phase minérale la plus abondante pour chaque pixel.

### Analyses des porteurs de Nb par microsonde électronique (EPMA)

Les analyses à la microsonde (EPMA) des références minéralogiques et des échantillons de Pitinga ont été réalisées au centre d’analyse des minéraux de Paris (CAMPARIS, Sorbonne Université). Les échantillons de Morro dos Seis Lagos ont été analysés au service commun de microscopie électronique et de microanalyse X (SCMEM, GeoRessources, Vandœuvre-lès-Nancy).

Les références minéralogiques ont été analysées sur la microsonde CAMECA SXFive de CAMPARIS équipée de cinq spectromètres à dispersion de longueur d’onde. La composition des références est en adéquation avec l’espèce minérale attendue (Tables 2.3.8 et 2.3.9). Deux à sept points ont été acquis sur chaque échantillon à 15 kV and 40 nA et à 15 kV et 299 nA pour les TR. Les standards utilisés sont indiqués Table. 2.3.10.

pds%	Fluorcalciopyrochlore	Hydropyrochlore	Ba-kenopyrochlore	U-oxynatropyrochlore
F	7.407	0.181	0.094	1.5
Na <sub>2</sub> O	8.324	0.055	0.046	2.14
MgO	0.041	0.005	0.057	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.028	1.260	0.648	0.07
SiO <sub>2</sub>	0.077	0.919	1.349	-
K <sub>2</sub> O	0.004	0.212	0.038	0.05
CaO	13.971	0.268	0.198	12.3
TiO <sub>2</sub>	0.957	4.162	1.236	12.3
MnO	-	0.011	0.152	0.32
FeO	0.030	0.362	7.978	1.91
SrO	1.695	2.865	0.113	0.17
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0.016	0.32
ZrO <sub>2</sub>	-	0.008	2.571	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	68.824	76.409	64.497	34.5
BaO	-	-	8.043	0.17
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.146	0.063	0.159	9.5
PbO	-	-	0.00	1.76
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.163	0.040	0.026	-
CeO <sub>2</sub>	0.443	0.069	1.246	0.49 Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0.00	-
ThO <sub>2</sub>	0.237	0.085	3.067	1.13
UO <sub>2</sub>	-	0.025	0.197	19.7
Total	102.207	87.000	91.732	97.85
O=F	3.119	0.076	0.038	0.53
Total	99.008	86.924	91.694	97.32

TABLE 2.3.8 – Analyse EPMA des pyrochlores de référence. La composition de l’U-oxynatropyrochlore provient de Lumpkin et Ewing, (1995).

Les échantillons de Pitinga ont été analysés sur la microsonde CAMECA SXFive de CAMPARIS. Les phases minérales ont été analysées à 15 keV et 40 nA à l’exception des oxydes de fer nécessitant de diminuer le courant à 15 nA afin de diminuer la taille du faisceau incident en raison de leur petite taille. Le temps de comptage est augmenté afin d’obtenir une limite de



détection de 300 ppm pour l'analyse du Nb. Les standards utilisés sont précisés Table. 2.3.10.

pds%	Columbite-(Mn)	Nb perovskite	Lueshite	Niocalite	Wöhlerite	Fergusonite-(Y)	Aeschnite-(Y)
F	0.013	0.019	-	3.291	5.394	-	-
Na <sub>2</sub> O	0.017	1.499	17.701	0.788	8.796	-	-
MgO	0.006	0.250	0.015	0.334	0.169	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.208	0.001	0.112	0.015	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	0.009	29.076	29.841	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	29.076	-	0.275	0.189
K <sub>2</sub> O	-	-	0.009	-	0.015	-	-
CaO	0.011	33.485	1.061	43.692	25.609	1.567	2.144
TiO <sub>2</sub>	0.719	36.799	2.552	0.120	1.256	1.273	30.242
MnO	12.011	0.052	0.005	0.806	0.965	-	-
FeO	7.804	4.696	0.093	0.260	1.273	-	-
SrO	-	0.232	0.054	0.246	0.00	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0.051	0.401	24.364	15.792
ZrO <sub>2</sub>	-	0.974	0.012	0.404	13.233	-	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	69.201	16.392	74.644	15.368	12.034	46.842	14.218
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.179	0.728	0.528	0.848	0.212	1.273	3.481
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.765	0.456	0.180	0.047	0.029	-
CeO <sub>2</sub>	-	2.343	0.639	1.144	0.200	0.402	0.781
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	0.128	0.173
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.124	0.036	0.035	0.012	0.814	1.573
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	0.511	1.691
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	0.109	0.561
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	1.117	3.365
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	0.148	0.457
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	1.232	3.547
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	0.509	0.878
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	2.165	2.681
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	3.624	2.513
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	0.603	0.408
ThO <sub>2</sub>	-	-	0.906	-	-	7.562	7.388
UO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	4.888	3.412
Total	97.057	98.570	99.251	96.249	99.470	99.435	96.221
O=F	0.005	0.008	-	1.386	2.27	-	-
Total	97.052	98.562	99.251	94.863	97.200	99.435	96.221

TABLE 2.3.9 – Analyse EPMA des oxydes et silicates de Nb de référence.

Les oxydes de Nb des échantillons de Morro dos Seis Lagos ont été analysés avec deux microsondes différentes au SCMEM. Les pyrochlores ont été analysés sur la microsonde CAMECA SX5 Tactis à 15 keV et 20 nA et les oxydes de fer et de titane enrichis en Nb sur la microsonde CAMECA SX100 à 15 keV et 12 nA. La diminution du courant permet de faire diminuer la limite de détection du Nb à 1000 ppm. Les standards utilisés sont identiques pour les deux programmes (Table. 2.3.11).

### Analyses des porteurs de Nb par microscopie électronique à transmission (MET)

Les analyses MEB-EDS ont permis de localiser des interfaces et textures d'intérêt sur les sections polies des profils latéritiques. Afin d'analyser ces phases et textures au microscope électronique en transmission (MET), un faisceau ionique focalisé (FIB) FEI Strata Dual Beam 235 a été utilisé pour extraire ces zones spécifiques. Cette opération a été effectuée par David Troadec à l'Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN), où nous avons envoyé nos échantillons après avoir réalisé une identification précise des sections polies. Les lames obtenues sont d'une taille de 20 x 8  $\mu\text{m}^2$  et d'une épaisseur de 100 nm. Nous décrirons et interpréterons deux sections FIB du granite de Pitinga et deux autres de la latérite de Morro dos Seis Lagos dans le cadre de ce travail (Chapitre 6).

Les lames FIB ont été analysées à l'aide d'un MET Thermo Fisher Scientific™ Titan Themis (Université de Lille) pour la cartographie chimique en microscopie électronique en transmission à balayage (STEM-EDS). Des images permettant de mettre en évidence des différences de densité

chimique ont été obtenues avec un détecteur à champ sombre annulaire à angle élevé (HAADF). Les cartes EDS hyperspectrales ont été acquises à l'aide d'un système SDD super-X équipé de quatre quadrants à 300 kV. Les cartes ont été acquises avec un courant de 800 pA et un temps d'arrêt de 2  $\mu$ s. Selon les zones analysées, 2 500 à 8 500 images ont été acquises. Les données hyperspectrales ont été post-traitées à l'aide du logiciel Hyperspy (De la Peña et al., 2017). Les pixels ont été sommés afin d'obtenir un rapport signal/bruit permettant l'identification des phases minérales. Des spectres EDS ont été obtenus en sélectionnant des zones directement sur les cartes hyperspectrales. Afin d'obtenir des spectres EDS de zones particulièrement hétérogènes ou de tailles nanométriques, des spectres d'intensité spécifique pour un élément donné ont été cumulés. Des cartes chimiques en couleurs RVB ont été obtenues à l'aide de la fonction intégrée à Hyperspy « plotRGBmap ».

Élément	Standards
F	topaze
Na	albite
Mg	diopside
Al	orthose
Si	diopside
K	orthose
Ca	diopside
Ti	MnTiO <sub>3</sub>
Mn	MnTiO <sub>3</sub>
Fe	hématite
Sr	SrSi
Y	allanite-(Y)
Zr	zircon
Nb	LiNbO <sub>3</sub>
Ba	BaSO <sub>4</sub>
Ta	Ta métal
Pb	galène
Th	monazite
U	uraninite
La	allanite-(Y)
Ce	allanite-(Y)
Nd	allanite-(Y)

(a) Standards utilisés pour l'analyse des références minéralogiques.

Élément	Standards
Al	orthose
Si	diopside
K	orthose
Ca	diopside
Ti	MnTiO <sub>3</sub>
Mn	MnTiO <sub>3</sub>
Fe	hématite
Nb	NaNbO <sub>3</sub>
Ta	Ta métal

(b) Standards utilisés pour l'analyse des oxydes de Nb des échantillons de Pitinga.

TABLE 2.3.10 – Standards utilisés pour l'analyse des références minéralogiques sur la microsonde CAMECA SXFive de CAMPARIS.

Élément	Standards
Na	albite
Al	albite
Si	orthose
K	orthose
Ca	wollastonite
Ti	MnTiO <sub>3</sub>
Mn	MnTiO <sub>3</sub>
Fe	hématite
Sr	SrSO <sub>4</sub>
Y	YPO <sub>4</sub>
Nb	LiNbO <sub>3</sub>
Ba	BaSO <sub>4</sub>
Ta	Ta métal
Pb	PbCrO <sub>4</sub>
Th	ThO <sub>2</sub>
U	uraninite
La	LaPO <sub>4</sub>
Ce	CePO <sub>4</sub>
Nd	NdPO <sub>4</sub>
SM	SmPO <sub>4</sub>

TABLE 2.3.11 – Standards utilisés pour l'analyse des oxydes de Nb des échantillons de Morro dos Seis Lagos.

Un microscope électronique à transmission JEOL 2100F (Sorbonne Université, IMPMC, Paris) a été utilisé pour l'acquisition d'images MET à haute résolution (HR-MET) et la diffraction des électrons en aire sélectionnée (SAED). Des cartes STEM-EDS ont été acquises à 200 kV dans le but de repérer les zones à analyser en amont de l'acquisition des clichés de diffraction. Les mesures des distances inter-réticulaires ont été effectuées sur les clichés de diffraction à l'aide du logiciel Image J afin d'identifier les minéraux et d'évaluer leur cristallinité. La cristallinité a également été évaluée en effectuant une analyse de Fourier rapide des images HR-MET sur Image J.

### 2.3.3 Analyses sur synchrotron

#### Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X est basée sur l'excitation des électrons des niveaux électroniques de coeur d'un élément par des photons X. Lorsque l'énergie d'un photon X incident correspond aux énergies de liaison des électrons d'un niveau électronique, un phénomène d'absorption se produit, entraînant l'excitation d'un électron vers le prochain niveau électronique vide (les niveaux 3d ou 4d pour les métaux de transition de la quatrième et cinquième ligne des éléments du tableau périodique, respectivement) ou son éjection vers le continuum électronique. Cette méthode est chimiquement sélective car l'énergie d'excitation des électrons dépend de l'élément impliqué (environ 2 372 eV, 2 463 eV et 18 990 eV aux seuils L<sub>3</sub>, L<sub>2</sub> et K du Nb).

Deux types de mesures peuvent être distingués en XAS : (1) les mesures en transmission et (2) celles en fluorescence. L'absorption peut être quantifiée en comparant l'intensité du faisceau incident ( $I_0$ ) à celle du faisceau transmis ( $I$ ), ce qui donne accès au coefficient d'absorption d'après la loi de Beer-Lambert. Quand l'élément étudié est en trop faible concentration (typiquement  $< 1$  pds%), rendant le saut de seuil difficilement détectable, on utilise la mesure en fluorescence. L'intensité du faisceau incident ( $I_0$ ) est comparée à celle de la fluorescence ( $I_f$ ), résultant de l'énergie libérée lors de la transition d'un électron d'une enveloppe externe vers le niveau interne laissé vacant par l'électron éjecté. Dans ce cas, le coefficient d'absorption est proportionnel au rapport de l'intensité de fluorescence  $I_f$  par l'intensité incidente  $I_0$ . Lorsque la concentration de l'élément étudié est trop élevée dans un échantillon épais, une partie des photons X ne peuvent pas atteindre le détecteur entraînant l'atténuation et la distortion du signal (phénomène d'auto-absorption).

La mesure du coefficient d'absorption à travers une plage d'énergie donne un spectre XAS sur lequel trois régions peuvent être distinguées : (1) le pré-seuil, (2) la région XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy) et (3) la région EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). Ces régions correspondent à des phénomènes physiques distincts (Fig. 2.3.4), offrant ainsi des informations complémentaires sur les propriétés électroniques et structurales de l'atome absorbeur. L'origine spectroscopique de ces régions a été principalement étudiée dans le cas des métaux de transition 3d<sup>0</sup> tandis qu'il n'existe que peu d'études XANES et EXAFS des métaux de transition 4d<sup>0</sup> dont le Nb fait parti (environ 10 fois moins d'après Web of Science). Pour cette raison, nous décrirons uniquement l'origine de ces régions de manière générale puisque la compréhension des spectres XANES du Nb constitue l'un des objets de ce travail (Chapitre 3).

L'origine du pré-seuil dans les spectres des éléments  $4d^n$  est généralement considérée similaire à celle des éléments  $3d^n$ , à la différence que c'est le niveau  $4d$  qui est impliqué plutôt que le niveau  $3d$ . Même si l'énergie des photons est inférieure à celle du seuil K (Fig. 2.3.4), elle reste supérieure à l'énergie de liaison d'un électron du niveau  $1s$ , ce qui entraîne une transition vers le niveau  $4d$  et produit une structure d'intensité faible. Nous expliquerons en détail les facteurs favorisant l'intensité du pré-seuil dans le Chapitre 3. Bien que les pré-seuils des spectres des éléments  $4d^n$  soient moins intenses et moins résolus que ceux des éléments  $3d^n$  en raison de la plus grande durée de vie de leur trou de coeur, ces structures peuvent fournir des informations sur la coordinence, la symétrie, l'hybridation des orbitales et la valence de l'ion.

La région XANES correspond à la plage spectrale s'étendant de quelques eV avant le seuil d'absorption ( $E_0$ ) de l'élément jusqu'à environ 50 eV après ce seuil (environ 18 990–19 040 eV au seuil K, Fig. 2.3.4). Lorsque  $E < E_0$ , l'énergie est trop faible pour permettre des transitions électroniques. Lorsque l'énergie du seuil d'absorption ( $E_0$ ) est atteinte, un photoélectron est éjecté vers le continuum, ce qui entraîne une augmentation brutale du coefficient d'absorption. Trois seuils différents impliquant des transitions différentes seront étudiés dans ce travail : les seuils  $L_{2,3}$  et K du Nb qui donnent des informations sur l'environnement électronique du Nb complémentaires les uns aux autres.

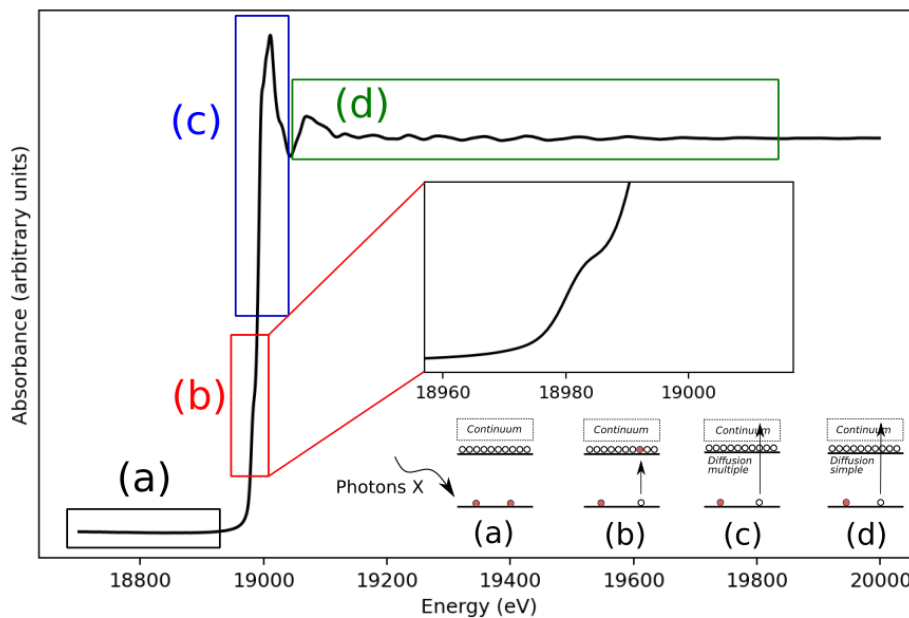


FIGURE 2.3.4 – Spectre XAS au seuil K du Nb représentant l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie incidente d'un échantillon synthétique de  $Nb_2O_5$ . L'origine des différentes régions du spectre est expliquée par des modèles atomistiques simplifiés. Nous verrons dans le chapitre 3 que les transitions impliquées aux seuils L sont différentes de celles du seuil K.

La région EXAFS commence à la fin de la région XANES jusqu'au moins 1 000 eV après seuil mais peut varier jusqu'à une valeur arbitraire correspondant au degré d'information souhaité (19 040–20 000 eV au seuil K du Nb, Fig. 2.3.4). L'électron central est éjecté avec une énergie cinétique suffisante dans le continuum, de sorte que seuls les événements de diffusion simple contribuent au signal. Le rayonnement photo-électrique produit est rétrodiffusé par les atomes voisins. Ces ondes rétrodiffusées peuvent entrer en interférence avec l'onde électronique de l'atome absorbeur, provoquant des oscillations du coefficient d'absorption dans cette gamme d'énergie. La fréquence des oscillations EXAFS étant directement proportionnelle à la distance entre l'atome absorbeur central et ses voisins, l'analyse des spectres permet d'extraire des informations moyennes sur la distance et le nombre de voisins autour de l'atome central. Seuls les spectres EXAFS au seuil K seront étudiés dans ce travail car le seuil  $L_2$  masque les oscillations du seuil  $L_3$ .

### Description des temps de faisceaux

Les données utilisant le rayonnement synchrotron présentées dans cette thèse (XAS, XRD) ont été obtenues suite à l'obtention de cinq périodes de temps de faisceau entre 2020 et 2022.

Une première période de quatre jours a été allouée au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière LUCIA (Ligne utilisée pour la caractérisation par imagerie et absorption) suite à la rédaction d'un projet par Mathieu Chassé. Ces expériences ont permis d'acquérir des spectres XANES au seuil  $L_3$  du Nb (2 372 eV) en *bulk* sur des échantillons du profil latéritique de Pitinga (9 échantillons) et des références minéralogiques (15 échantillons). Une partie de l'expérience était dédiée à l'acquisition des spectres micro-XANES sur les sections polies de Pitinga. Des cartes de fluorescence des rayons X ont été acquises sur les zones d'intérêt préalablement identifiées par MEB. Les spectres microfocalisés ont été acquis sur des zones avec un signal de Nb important, moyen et faible afin d'échantillonner la variabilité des phases porteuses de Nb.

Suite à ce même projet, nous avons obtenu une seconde période de temps de faisceau de trois jours sur la ligne SAMBA (Spectroscopy applied to material based on absorption) à SOLEIL. Ces expériences ont permis d'acquérir des spectres XANES et EXAFS au seuil K du Nb (18 990 eV) dans des échantillons *bulk* du profil de Pitinga et des références. L'intérêt d'obtenir des spectres XAS aux seuils L et K réside dans leur complémentarité. En effet, même si deux spectres aux seuils L sont similaires, ils peuvent présenter des différences significatives au seuil K, et vice versa. Cela est dû au fait que ces seuils fournissent des informations distinctes sur l'environnement électronique du Nb.

J'ai ensuite rédigé un projet dans le but d'obtenir des spectres XANES au seuil  $L_3$  du Nb sur les échantillons de Morro dos Seis Lagos en *bulk* et en micro-faisceau sur la ligne LUCIA.

En absence de données EXAFS en micro-faisceau, j'ai rédigé un projet pour obtenir du temps de faisceau sur la ligne de lumière BM23 à l'ESRF, la seule en France permettant d'acquérir des spectres EXAFS micro-focalisés avec un faisceau de rayons X durs (18 990 eV). Nous avons obtenu une période de cinq jours de temps de faisceau permettant l'acquisition de spectres XANES et EXAFS au seuil K sur les échantillons de Pitinga et de spectres sur les échantillons de Morro

dos Seis Lagos. Une grande partie de ce temps de faisceau était aussi dédiée à la micro-diffraction des rayons X. Malheureusement, les clichés de diffractions obtenus étaient multiphasées, ne permettant pas d'associer un spectre EXAFS à une phase précise. Enfin, nous avons complété les données XANES du profil de Morro dos Seis Lagos en acquérant des spectres *bulk* au seuil K du Nb.

Enfin, la diffraction des rayons X conventionnelle ne permettant pas d'identifier les porteurs de Nb en trop petite quantité dans les échantillons, j'ai écrit un projet pour effectuer de la diffraction des rayons X haute résolution sur la ligne CRISTAL à SOLEIL dans le cadre d'un BAG (*Block allocation group*) porté par Benoît Baptiste de l'IMPMC. L'acceptation de ce projet a permis de suivre l'évolution des phases porteuses du Nb dans les horizons du profil de Morro dos Seis Lagos.

### Analyses des spectres XANES aux seuils $L_{2,3}$ du Nb

**Conditions expérimentales d'acquisition** Les données XANES aux seuils  $L_{2,3}$  du Nb ont été acquises sur la ligne LUCIA de SOLEIL fonctionnant avec un courant de 450 mA et une énergie de 2,75 GeV (Vantelon et al., 2016). Un double-cristal Si(111) monochromateur a été utilisé avec une résolution en énergie de 0,25 eV à 2 400 eV (Schaeffers et al., 2007). Le monochromateur a été calibré à l'énergie du saut de seuil sur un échantillon de poudre commerciale de  $Nb_2O_5$ . Les échantillons *bulk* de référence et les échantillons de Pitinga sont analysés sous forme de pastilles obtenues avec une pastilleuse avant d'être montés sur un porte-échantillon entre deux feuilles d'Ultralene(R). Les seuils  $L_{2,3}$  du Nb nécessitant des rayons X dits « tendres » (800–8000 eV), obtenir un spectre en transmission n'est pas réalisable car l'obtention d'un saut de seuil détectable nécessiterait une quantité d'échantillon trop faible pour qu'une pastille puisse tenir. La dilution de cette petite quantité d'échantillon dans de la cellulose n'est pas une solution puisque le signal d'absorption du Nb serait masqué par l'absorption de la cellulose. Pour cette raison, toutes les mesures ont été réalisées en mode fluorescence. En raison de leur forte concentration en Nb (> 50 pds% Nb), certains échantillons ont été dilués d'un facteur 10 dans de la cellulose afin d'éviter le phénomène d'auto-absorption. Les pas d'énergie d'acquisition étaient de (2, 0,2, 1, 0,2, 1) eV sur des plages d'énergie de (2 300–2 350), (2 350–2 400), (2 400–2 455), (2 455–2 490), (2 490–2 550) eV, respectivement, avec un temps d'intégration de 1 s. Deux mesures par échantillon à température ambiante et sous vide ont été suffisantes pour obtenir un rapport signal sur bruit adéquat et vérifier la reproductibilité des spectres obtenus. Les analyses  $\mu$ -XANES ont été effectuées en utilisant une configuration à quatre miroirs de réflexion totale en géométrie Kirkpatrick-Baez pour focaliser le faisceau, réduisant ainsi sa taille à une surface de 2,8 x 3,8  $\mu m^2$ . Les cartes d'éléments en micro-XRF ont été réalisées sur des sections polies à l'aide d'une diode à dérive en silicium à dispersion d'énergie (SDD). Pour chaque carte, 5 à 10 spectres  $\mu$ -XANES de minéraux pré-identifiés ont été enregistrés à une énergie de 2 450 eV.

**Traitement des spectres** Le traitement des spectres XANES aux seuils L a été réalisé à l'aide du logiciel Larch (Newville, 2013). Dans le but de comparer les seuils  $L_3$  et  $L_2$ , la normalisation MBACK a été appliquée plutôt que de normaliser indépendamment chaque seuil. Cette

normalisation, qui vise à préserver le rapport de branchement (*branching ratio*) défini comme le ratio  $B = \frac{I(L_3)}{I(L_3) + I(L_2)}$  où  $I(L_3)$  et  $I(L_2)$  sont les intensités intégrées des seuils  $L_3$  et  $L_2$  (Weng et al., 2005), applique un polynôme de Legendre de premier degré avec un terme supplémentaire correspondant à une fonction erreur passant par les deux seuils sur l'ensemble des données de 2 300 à 2 550 eV (Fig. 2.3.5).

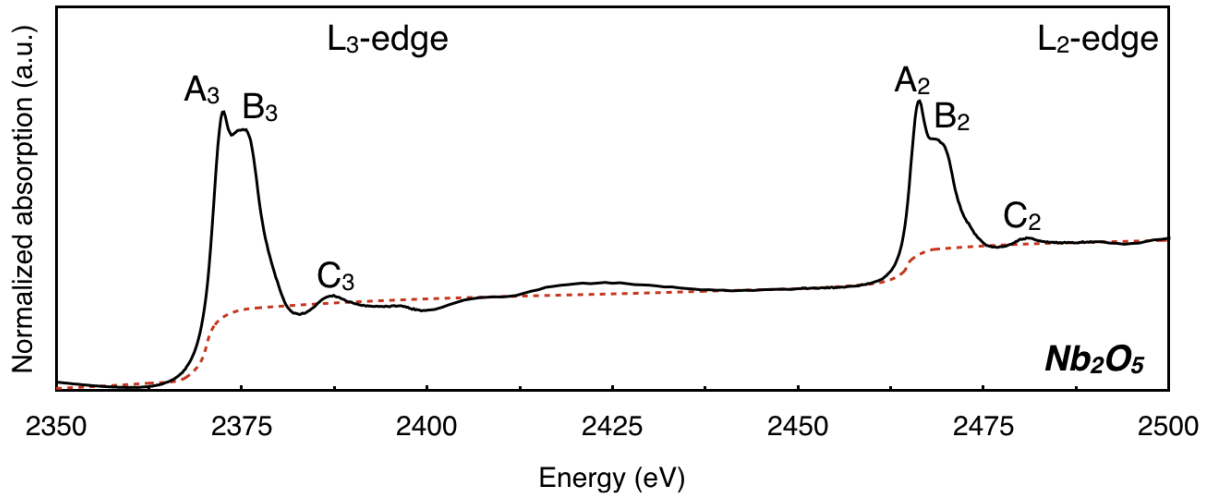


FIGURE 2.3.5 – Méthode de normalisation MBACK du spectre XANES de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aux seuils  $L_{2,3}$  du Nb (ligne noire). La fonction de normalisation MBACK (ligne rouge pointillée) est dominée par un terme polynomial de Legendre avec un terme de fonction d'erreur supplémentaire au niveau des seuils  $L_3$  et  $L_2$  (Weng et al., 2005).

Pour permettre la comparaison des seuils  $L_2$  et  $L_3$  d'un même échantillon, ainsi que des seuils  $L_2$  ou  $L_3$  d'échantillons différents, les spectres XANES ont été ajustés à l'aide de trois fonctions pseudo-Voigt (Fig. 2.3.6). À partir de ces ajustements, l'intensité, la largeur et la position en énergie de chaque structure observée ( $A_3$ ,  $B_3$ ,  $C_3$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ ) ont été quantitativement extraites. Le fond d'absorption continu a été supprimé à l'aide d'une fonction erreur (erf) avec des points d'inflexion fixés à 2 373,0 et 2 467,0 eV et une largeur d'environ 8 eV pour reproduire le plus fidèlement le continuum électronique (Brotton et al., 2007). Une fonction erreur a été privilégiée à une fonction arctangente couramment utilisée car sa largeur est liée à la résolution instrumentale plutôt qu'à la durée de vie de l'état excité. Comme les meilleurs ajustements des structures ont été obtenus en utilisant une contribution relative des composantes Lorentziennes sur Gaussiennes comprise entre 0,8 et 1,0 selon les spectres, ce paramètre a été fixé à 0,9 dans tous les ajustements afin de faciliter la comparaison. L'influence de chaque paramètre du fond continu sur la forme de fonctions pseudo-Voigt (Annexe B) a été évaluée. Les paramètres des fonctions pseudo-Voigt varient en fonction de la forme du fond d'absorption, cependant, leur évolution simultanée n'affecte pas nos interprétations. Il n'existe pas de convention concernant les paramètres à utiliser pour extraire le fond continu d'absorption (Henderson et al., 2014) mais de telles procédures ont déjà été utilisées dans l'étude des seuils  $L_{2,3}$  du Fe (Bourdelle et al., 2013) et du Zr (Jollivet et al., 2013).

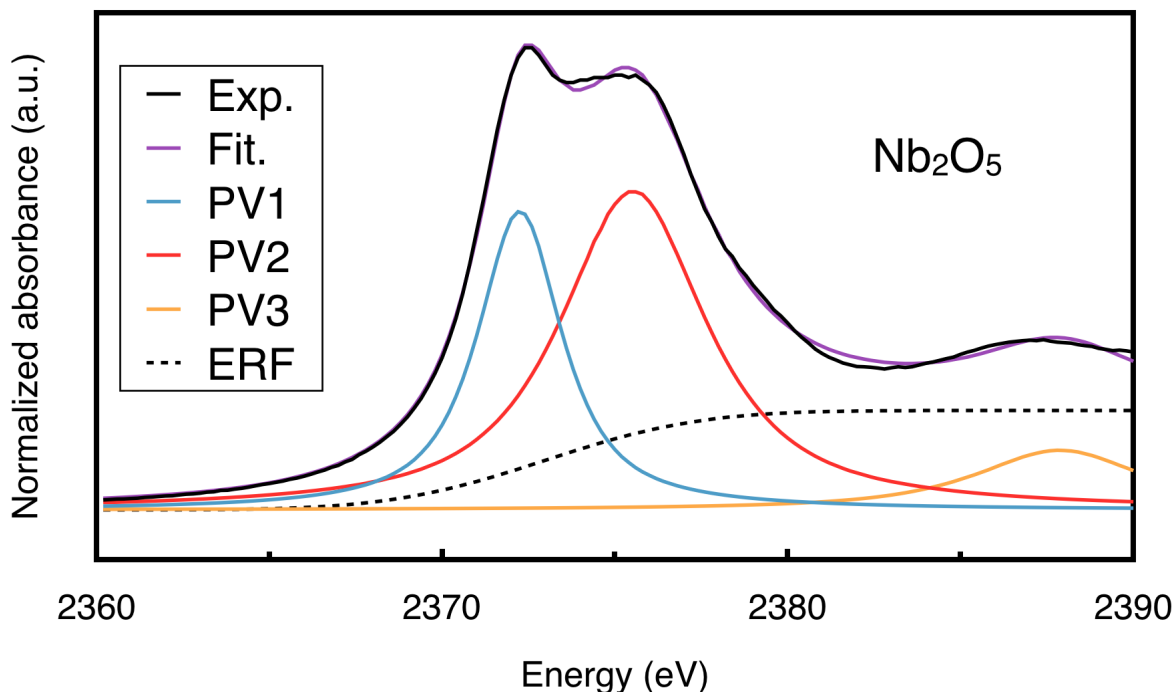


FIGURE 2.3.6 – Ajustement du spectre XANES de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  au seuil  $L_3$  du Nb par trois fonctions pseudo-Voigts (PV1, PV2, PV3) après soustraction du fond d’absorption modélisé par une fonction erreur (ERF). Une autre fonction pseudo-Voigt est probablement nécessaire à l’ajustement de la structure B. Cette fonction correspondrait à une transition électronique supplémentaire cohérente avec la structure électronique complexe du Nb dans la structure de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### Analyses des spectres XANES et EXAFS au seuil K du Nb

**Conditions expérimentales d’acquisition** Les données XANES et EXAFS au seuil K du Nb acquis sur les échantillons *bulk* de Pitinga et des références minéralogiques ont été acquises sur la ligne SAMBA de SOLEIL (Fonda et al., 2012). Les échantillons suffisamment concentrés en Nb ont été analysés en transmission. Pour ces analyses, la préparation des pastilles d’échantillons diluées à la cellulose s’est déroulée de sorte à obtenir un signal avec un saut de seuil de 1,5 et une longueur d’absorption de  $2,25 \mu\text{m}$ . La quantité d’échantillon et de cellulose nécessaires pour la dilution a été calculée en fonction de la masse volumique des phases minérales, du diamètre des pastilles et de l’absorption massique avant et après le seuil. Ces dernières dépendent de la composition chimique du minéral. Les échantillons contenant les concentrations les plus faibles en Nb, généralement inférieures à 1 % en poids de Nb, ont été préparés sans ajout de cellulose. Les spectres ont été obtenus en mode fluorescence. Les spectres ont été acquis de 18 700 à 20 000 eV en utilisant un mode d’acquisition continu avec un monochromateur Si(220) fournissant un faisceau monochromatique de  $2 \times 0,5 \text{ mm}^2$ . Les spectres ont été obtenus en 170 s et comportaient 1 625 points de données avec un pas d’environ 0,8 eV. Les échantillons ont été analysés à 20 K à l’aide d’un cryostat à hélium afin de diminuer l’influence de l’agitation thermique sur les spectres EXAFS. Plusieurs scans ont été collectés pour chaque échantillon jusqu’à ce qu’aucune amélioration significative du rapport signal sur bruit du cumul des spectres ne soit observée. Jusqu’à 30 balayages ont été effectués sur les échantillons avec moins de 1 pds% de Nb.



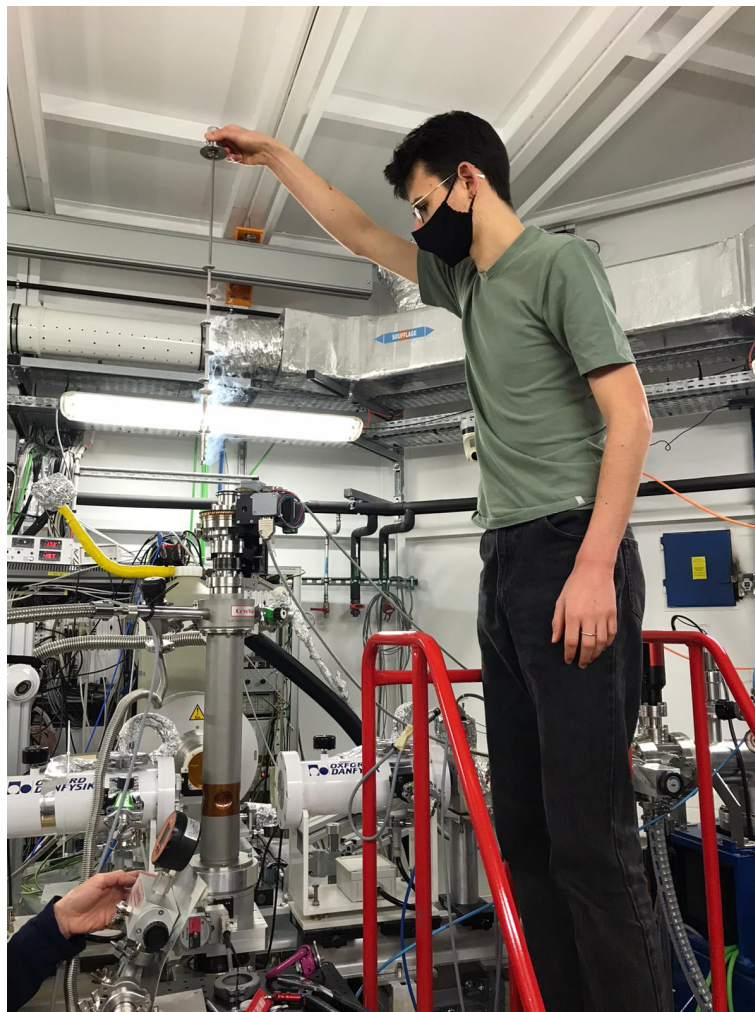


FIGURE 2.3.7 – Changement de porte-échantillon dans la chambre expérimentale de la ligne SAMBA dans le cryostat à He.

Les spectres XANES et EXAFS au seuil K sur les échantillons *bulk* de Morro dos Seis Lagos et des références minéralogiques ont été acquis sur la ligne BM23 de l'ESRF (Mathon et al., 2015). Les spectres ont été acquis en mode fluorescence à température ambiante sur une gamme d'énergie allant de 18 800 à 19 600 eV, juste avant le seuil  $L_3$  du Th, particulièrement concentré dans les échantillons de Morro dos Seis Lagos. Le faisceau incident a été focalisé sur des pastilles d'une dimension de  $2 \times 1 \text{ mm}^2$ . Pour les analyses micro-focalisées, un monochromateur Si(111) à haute résolution et un ensemble de miroirs de Kirkpatrick-Baez en platine ont été utilisés pour focaliser le faisceau incident sur une zone de  $3 \times 3 \text{ }\mu\text{m}^2$ . Deux spectres ont été collectés pour chaque échantillon de 18 800 à 19 400 eV environ.

**Traitement des spectres** Les spectre XANES au seuil K sont sommés puis normalisés en soustrayant une droite avant seuil et en ajustant un polynôme du second degré après seuil par rapport au maximum de la dérivée première  $E_0 = 18\,993 \text{ eV}$ . Les données EXAFS ( $\chi(k)$ ) sont obtenues en retirant le fond d'absorption modélisé par une fonction spline cubique et en exprimant le spectre en fonction du nombre d'onde  $k$  en prenant  $E_0 = 18\,993 \text{ eV}$  pour tous les échantillons. Le paramètre `rbkg`, contrôlant en partie la flexibilité de la fonction spline, est fixé

à sa valeur de défaut à 1. Les oscillations EXAFS sont normalisées par  $k^3$  pour amplifier les oscillations à haute énergie, puis font l'objet d'une transformée de Fourier rapide (FFT) pour obtenir la fonction de distribution radiale autour de l'atome central Nb. Avant le calcul de la FFT, une fenêtre de Kaiser-Bessel avec un poids de Bessel ( $dk$ ) de 2 a été appliquée sur la plage  $k$  allant de 2,5 à 16  $\text{\AA}^{-1}$  pour les composés naturels riches en Nb. La FFT a été calculée sur la plage 2,5–12  $\text{\AA}^{-1}$  pour les références riches en Th à cause du seuil  $L_3$  du Th à 19 690 eV et pour les échantillons synthétiques dont les spectres étaient trop bruités au-delà de 12  $\text{\AA}^{-1}$  en raison de leur faible concentration en Nb.

Les spectres XAS des références ayant été acquis sur SAMBA et ceux de Morro dos Seis Lagos sur BM23, un recalibrage des spectres a dû être effectué afin de garantir leur alignement et assurer la fiabilité des interprétations qui en découlent. Pour cela, nous avons déterminé la différence d'énergie du maximum de la dérivée première d'un spectre brut de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  acquis sur chaque ligne de faisceau. Cette valeur a été ensuite appliquée sur les spectres de Morro dos Seis Lagos pour les aligner avec les spectres des références.

## 2.4 Calculs et modélisations

### 2.4.1 Calculs multiplets de spectres XANES

#### Modélisation pas à pas des spectres XANES aux seuils $L_{2,3}$ du Nb pour comprendre l'origine des structures

Afin d'interpréter les spectres XANES obtenus sur les références et de relier les caractéristiques spectrales à l'environnement électronique du Nb, des spectres théoriques ont été calculés en faisant varier chaque paramètre indépendamment les uns des autres. Le calcul d'un spectre aux seuils  $L_{2,3}$  basé sur un seul atome de Nb donne un spectre avec une seule structure à 2 371 eV (Haverkort et al., 2012) (Fig. 2.4.1a), l'énergie théorique de la transition  $2p^64d^0 \rightarrow 2p^54d^1$  des ions  $\text{Nb}^{5+}$ . Or, les spectres expérimentaux des seuils  $L_{2,3}$  présentent des structures supplémentaires (Fig. 2.3.5), non reproduites dans l'approximation des particules uniques, à cause des effets multiplets du champ cristallin (CFM) et du champ de ligand (LFM). Les effets multiplets du champ cristallin résultent de (1) la configuration géométrique des ligands autour du Nb, (2) le couplage spin-orbite du Nb et (3) des interactions électrons-électrons. Les effets multiplets en champ de ligand regroupent les mêmes effets que ceux du champ cristallin avec en plus l'effet de (4) l'hybridation des orbitales du Nb à celles des ligands. Chacun de ces effets a une influence sur les spectres XANES aux seuils L.

1. La double structure A et B du seuil est obtenue en tenant compte des effets de champ cristallin (Fig. 2.4.1b), simulant les effets de symétrie induits par les voisins des atomes de Nb. Dans ce modèle, le Nb est modélisé par un cation entouré d'un réseau de charges ponctuelles négatives représentant les ligands. En fonction du nombre et de la position des ligands, le groupe ponctuel de symétrie varie, ce qui entraîne une levée de dégénérescence différente et des transitions qui n'ont pas les mêmes positions et intensités (Burns, 1993).

Le paramètre d'intensité du champ cristallin  $10Dq$  correspond à la différence d'énergie à l'état final entre les orbitales d.

2. La règle de sélection dipolaire implique que les orbitales finales  $2p^5$  sont divisés en deux états distincts ( $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ ) en raison du couplage spin-orbite. Ainsi, le seuil  $L_2$ , avec deux structures centrées autour de 2 470 eV (Fig. 2.4.1c), résulte de l'addition du couplage spin-orbite entre les orbitales 4d et 2p du Nb.
3. Les paramètres de Slater-Condon, à savoir,  $F_{pd}^2$ , la partie radiale de la répulsion de Coulomb, et  $G_{pd}^1$  et  $G_{pd}^3$ , la partie radiale de l'interaction d'échange de Coulomb, prennent en compte l'effet des interactions électrons-électrons sur les spectres. Ces paramètres sont réduits par rapport à leurs valeurs de Hartree-Fock ( $F^2 = 2,680$  eV,  $G^1 = 1,627$  eV et  $G^3 = 0,946$  eV) par un paramètre de réduction (généralement 80 %), ce qui décale en énergie toutes les caractéristiques et entraîne des variations dans leurs intensités relatives (Fig. 2.4.1d).
4. Les effets multiplets du champ de ligand se produisent lorsqu'il y a un transfert d'électrons entre le Nb et les ligands voisins entraînant des modifications des niveaux d'énergie des orbitales électroniques tels que des dédoublements de niveaux d'énergie et des changements d'intensité des transitions. Afin de prendre en compte ces processus, la théorie multiplet en champ de ligand ajoute une configuration  $4d^{n+1}L$  à l'état fondamental  $4d^n$  afin de modéliser un transfert d'électron entre deux atomes. Dans le cas d'un oxyde de Nb, un électron a été déplacé des orbitales de valence 2p de l'oxygène vers les orbitales 4d du Nb, où L représente un trou de ligand. Afin de décrire précisément les niveaux d'énergie, les calculs LFM requièrent l'introduction de nouveaux paramètres, tels que l'énergie de transfert de charge entre  $4d^n$  et  $4d^{n+1}L$  ( $\Delta$ ) et les intégrales de recouvrement décrivant le mélange entre les configurations  $4d^n$  et  $4d^{n+1}L$  ( $V_{eg}$  et  $V_{t2g}$ ). Ces calculs permettent de reproduire la structure C de faible intensité (Fig. 2.4.1e).

La modélisation de ces processus permet de reproduire fidèlement les structures des spectres expérimentaux (Fig. 2.4.1f).

**Effets de la géométrie du site du Nb sur les structures XANES** La cristallographie du Nb étant particulièrement complexe (Table. 2.2.1) et la métamictisation de nombreux minéraux empêchant l'identification structurale classique, la caractérisation de la géométrie du site du Nb pourrait être une alternative permettant de distinguer deux phases minérales chimiquement similaires. En ce sens, la détermination des paramètres du champ cristallin, sensibles à la coordinence et à la symétrie de site du Nb, est particulièrement intéressante dans l'étude de la spéciation du Nb dans les minéraux. Nous avons donc simulé des spectres théoriques considérant le Nb occupant plusieurs symétries de site distinctes pour comprendre son influence sur les structures du spectre (Fig. 2.4.2).

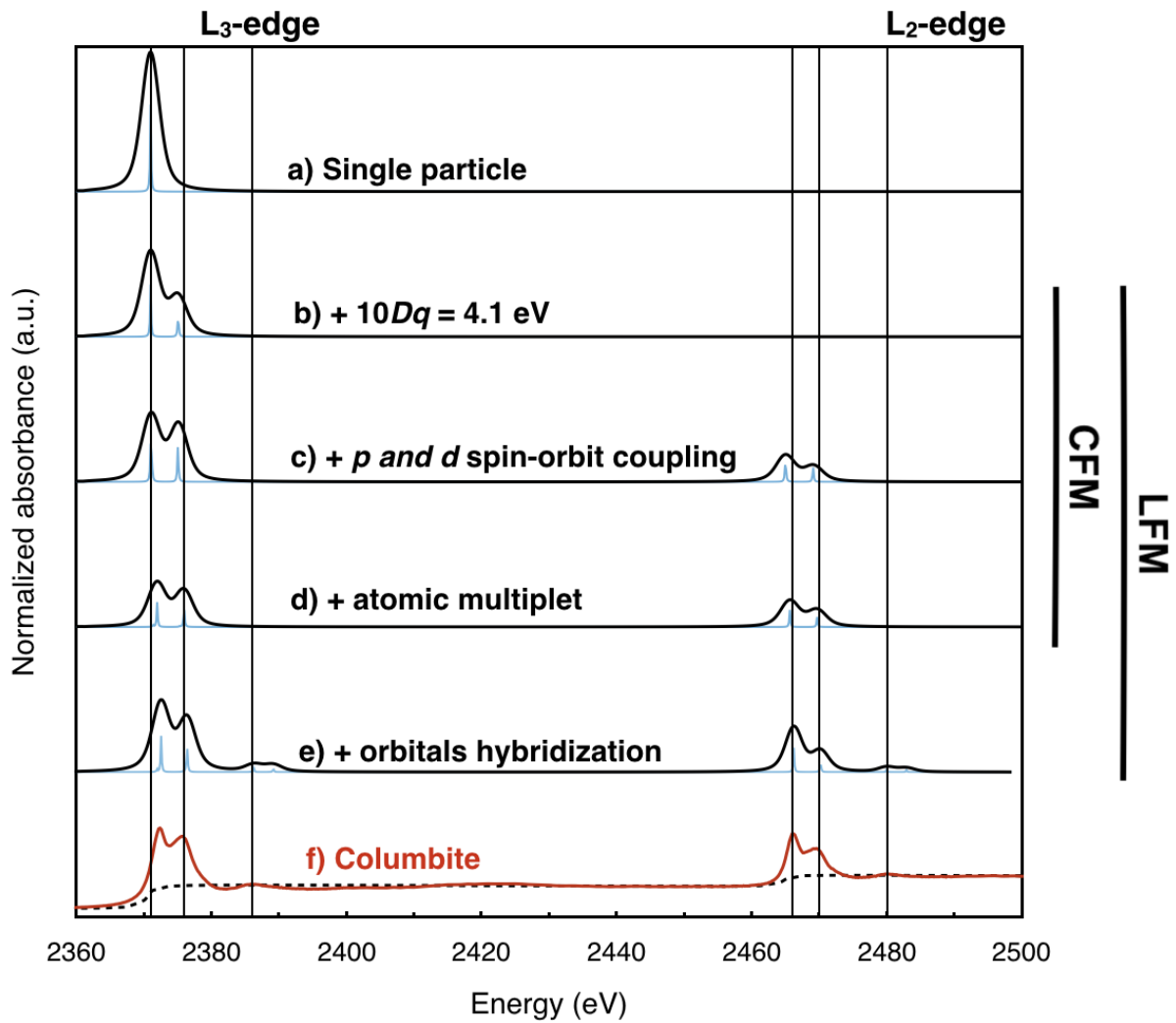


FIGURE 2.4.1 – Modélisation pas à pas d'un spectre XANES aux seuils L du Nb de columbite. (a) Spectre résultant d'un calcul atomique basé sur la transition  $2p^6 4d^0 \rightarrow 2p^5 4d^1$  de  $Nb^{5+}$ . (b) Inclusion des effets du champ cristallin avec Nb occupant un site octaédrique régulier ( $O_h$ ). La valeur  $10Dq = 4,1$  eV a été choisie pour simuler le spectre de la columbite. (c) Inclusion du couplage spin-orbite 2p et 4d. (d) Inclusion des interactions électron-électrons avec les intégrales de Slater-Condon réduites à 80 % de leurs valeurs atomiques ( $F_{pd}^2 = 1,972$  eV,  $G_{pd}^1 = 1,627$  eV et  $G_{pd}^3 = 0,946$  eV). (e) Inclusion des effets multiplets en champ de ligands impliquant l'hybridation des orbitales 2p (O) et 4d (Nb). (f) Spectre expérimental de la columbite. Les calculs CFM prennent en compte les effets (1), (2) et (3). Les calculs LFM prenant en compte les quatre phénomènes physiques présentés permettent de modéliser fidèlement les spectres expérimentaux. Les traits en pointillés représentent la normalisation MBACK.

En symétrie de site  $O_h$  et  $T_d$  correspondant à des coordinences 6 et 4 du Nb, respectivement, il n'existe qu'un seul paramètre de champ cristallin à prendre en compte ( $10Dq$ ). L'augmentation de  $10Dq$  fait augmenter l'écart en énergie entre les deux structures A et B des spectres bien que les deux ne soient pas égaux. Lorsque le Nb occupe un site octaédrique régulier, les deux structures sont d'intensité similaire au seuil  $L_3$  et la structure A est légèrement plus intense que la structure B au seuil  $L_2$ . En site tétraédrique régulier, les structures B sont plus intenses que les structures A. Dans le cas d'octaèdres non centro-symétriques, la symétrie  $O_h$  est abaissée en symétrie  $D_{4h}$  correspondant à l'élongation ou la compression des octaèdres  $NbO_6$ . Dans ces derniers cas, des structures apparaissent ou s'élargissent sur les spectres en raison de l'éclatement

du niveau  $t_{2g}$  en niveaux  $b_{2g}$  et  $e_g$  et de  $e_g$  en niveaux  $a_{1g}$  et  $b_{1g}$  (Fig. 2.4.2). Dans le cas de compression, les niveaux  $b_{1g}$  et  $e_g$  occupent une même structure en raison de leur proximité en énergie (structure 4 sur la Fig. 2.4.2). Pareillement dans le cas de l'élongation des octaèdres, les niveaux  $a_{1g}$  et  $b_{2g}$  apparaissent sous la forme d'une même structure (structure 3 sur la Fig. 2.4.2). Dans une forme extrême d'élongation, il existe le cas de la géométrie plan-carré. Dans cette dernière configuration, seules deux structures peuvent être distinguées au seuil  $L_3$  et trois structures au seuil  $L_2$  avec le niveau  $b_{1g}$  formant une structure de faible intensité distante en énergie des autres niveaux (Fig. 2.4.2). Trois paramètres du champ cristallin doivent être pris en compte ( $Dq$ ,  $Ds$ ,  $Dt$ ) afin de refléter les différences d'énergie entre les quatre niveaux  $e_g$ ,  $a_{1g}$ ,  $b_{2g}$ ,  $b_{1g}$  (Fig. 2.4.2). Plus ces paramètres sont élevés, plus la distorsion du site est élevée. Les paramètres  $Dq$ ,  $Ds$ ,  $Dt$  sont reliés par le jeu d'équations suivantes (König and Kremer 1977) :

$$E_{a_{1g}} = +6Dq - 2Ds - 6Dt \quad (\text{orbitale } dz^2) \quad (2.4.1)$$

$$E_{b_{1g}} = +6Dq + 2Ds - Dt \quad (\text{orbitale } dx^2-y^2) \quad (2.4.2)$$

$$E_{e_g} = -4Dq - Ds + 4Dt \quad (\text{orbitale } dxz, dyz) \quad (2.4.3)$$

$$E_{b_{2g}} = -4Dq + 2Ds - Dt \quad (\text{orbitale } dxy) \quad (2.4.4)$$

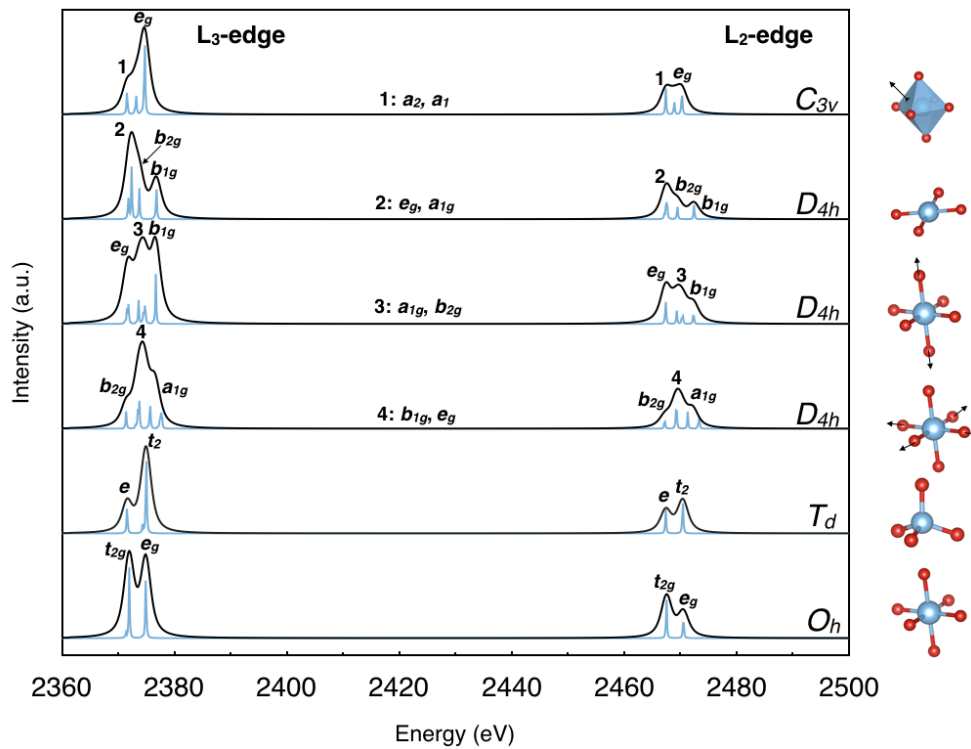


FIGURE 2.4.2 – Influence de la symétrie locale du site de Nb sur les spectres XANES aux seuils L du Nb. Les symétries  $O_h$  (octaèdre régulier  $NbO_6$ ),  $T_d$  (tétraèdre régulier  $NbO_4$ ),  $D_{4h}$  (octaèdre ayant subi une élongation ou une compression),  $D_{4h}$  (plan carré  $NbO_4$ ) et  $C_{3v}$  (distorsion trigonale de l'octaèdre  $NbO_6$ ).

La dernière symétrie de site que nous évoquerons correspond à la distorsion trigonale des octaèdres  $NbO_6$  ( $C_{3v}$ ). La modélisation de ce type de distorsion nécessite également trois paramètres de champ cristallin  $Dq$ ,  $D\tau$  et  $D\sigma$ . Une telle distorsion a pour effet d'élargir les structures

à basse énergie aux seuils  $L_3$  et  $L_2$  car le niveau  $t_{2g}$  est éclaté en niveaux  $a_1$  et  $a_2$  (structure 1 sur la Fig. 2.4.2).

## 2.4.2 Ajustement couche par couche des oscillations EXAFS

L'environnement électronique moyen du Nb a été calculé par ajustement couche par couche des données EXAFS qui enregistrent la distribution des couches atomiques autour de l'atome central dans l'espace réel. Le terme « couche » renvoie à l'ensemble des atomes de nature chimique identique et à la même distance de l'atome central (Nb). Le principe est de reconstruire les oscillations et la transformée de Fourier (FFT) des données EXAFS au seuil K d'un spectre de référence par combinaison des oscillations correspondant à chaque couche. L'ajustement aux moindres carrés a été réalisé dans l'espace des  $k$  avec le programme Larch. Les spectres EXAFS théoriques sont calculés grâce au code FEFF8 (Ankudinov et al., 1998) générant des fonctions de phase et d'amplitude de rétrodiffusion. Ces fonctions sont obtenues en utilisant les paramètres cristallographiques de minéraux de Nb disponibles dans les bases de données de l'*Inorganic Crystal Structure Database – ICSD* et de l'*American Mineralogist Crystal Structure Database – AMCSDB*. Ces données sont converties en fichiers lisibles par le code Feff8 avec le logiciel en ligne WebAtoms (Ravel, 2001). Pour les références synthétiques dans lesquelles du Nb a été substitué, nous avons utilisé les données cristallographiques des phases sans Nb puis modifié l'atome absorbeur par du Nb.

Selon la forme de la FFT, les deux, trois ou quatre premiers chemins de rétrodiffusion ont été pris en compte dans l'ajustement couche par couche. Dans cette procédure, les paramètres de l'ajustement sont les distances inter-atomiques ( $R$ , en Å), le facteur de Debye-Waller ( $\sigma^2$  en Å<sup>2</sup>) qui prend en compte les effets du désordre structural et vibrationnel résultant de l'agitation thermique sur les oscillations EXAFS, le décalage en énergie entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés ( $\Delta E_0$  en eV). La limite du nombre de paramètres libres dans les ajustements EXAFS peut être calculée à l'aide de la formule de Nyquist :  $N_{ind} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} + 2$  (Stern, 1993). Les estimations des incertitudes sur les paramètres ajustés sont réalisées conformément au traitement statistique standard des données expérimentales (Bevington and Robinson, 1993; Newville and Ravel, 2020).

La procédure de l'ajustement couche par couche est réalisée pas à pas (Fig. 2.4.3). Prenons le cas de la lueshite ( $\text{NaNbO}_3$ ). La FFT de cette phase minérale montre 4 structures distinctes qui seront ajustées de manière indépendante. La première couche correspondant aux distances Nb–O est ajustée en faisant varier  $R$ ,  $\sigma$  et  $\Delta E_0$ . Ces paramètres estimés par l'ajustement sont ensuite fixés, puis cette même procédure est appliquée au second chemin correspondant à la deuxième couche la plus proche de l'atome absorbeur, c'est-à-dire d'autres atomes d'oxygène, l'octaèdre  $\text{NbO}_6$  étant distordu. L'addition d'une troisième couche correspondant au chemin Nb–Na permet d'ajuster en partie la troisième structure. La largeur de la troisième structure est ajustée en ajoutant une autre couche Nb–Na. Le dernier pic est ajusté en considérant un chemin Nb–Nb. Pour vérifier l'optimalité de l'ajustement, une nouvelle itération a été effectuée en laissant tous les paramètres libres, en utilisant les valeurs initiales obtenues à partir de l'ajustement indépendant de chaque paramètre.

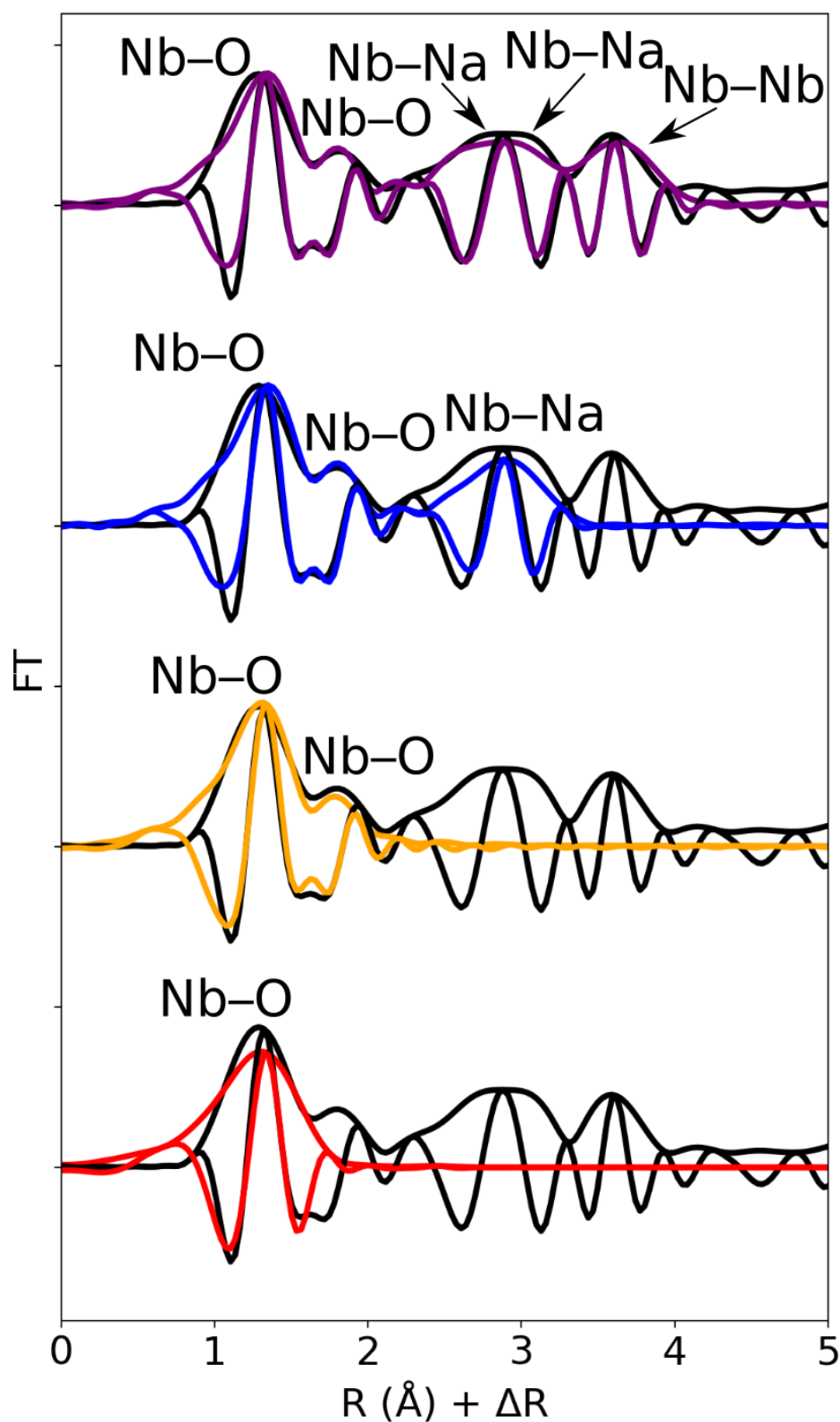


FIGURE 2.4.3 – Principe de l'ajustement couche par couche d'un spectre EXAFS au seuil K du Nb d'un spectre de lueshite. La première couche (en rouge en bas) correspondant aux premiers voisins O du Nb sont ajustés. L'ajustement en jaune prend en compte l'ensemble des couches d'O. L'ajustement en bleu prend en compte les seconds voisins Na. Enfin, l'ajustement en violet en haut modélise les premiers, seconds et troisièmes voisins de la lueshite.

La qualité de l'ajustement couche par couche est estimée par les indices statistiques  $\chi^2$  et  $\chi_R^2$  (Newville and Ravel, 2020) :

$$\chi^2 = \frac{N_{idp}}{\epsilon_i^2 N_{points}} \sum_{i=1}^{N_{idp}} (k^3 \chi(k)_{exp} - k^3 \chi(k)_{calc})^2 \quad (2.4.5)$$

$$\chi_R^2 = \frac{\chi^2}{(N_{idp} - N_p)} \quad (2.4.6)$$

où  $N_{points}$  est le nombre de points de données,  $N_{ind} = 2\Delta k \Delta R \pi$  le nombre de paramètres indépendants,  $N_p$  le nombre de paramètres évalué dans l'ajustement, et  $k^3 \chi(k)_{exp}$  et  $k^3 \chi(k)_{calc}$ , le signal de l'EXAFS expérimental et calculé.  $\epsilon$  est la moyenne quadratique de l'amplitude du bruit estimée par le programme Larch.

### 2.4.3 Ajustement des spectres expérimentaux par la méthode des moindres carrés

La quantification de la spéciation du Nb dans les profils d'altération de Pitinga et de Morro dos Seis Lagos a été effectuée en ajustant les spectres expérimentaux des échantillons de latérite par combinaison linéaire de spectres des échantillons de référence (Tableau 2.2.1) par la méthode des moindres carrés (Fig. 2.4.4). Bien que facile à réaliser, cette méthode nécessite un nombre important d'étapes à respecter au moment de l'acquisition et du traitement des données pour obtenir des résultats robustes. Nous classons ces étapes par ordre d'impact décroissant sur les résultats de la spéciation obtenus :

- Des spectres en microfaisceau ont été acquis sur les échantillons dont nous cherchions à déterminer la spéciation moyenne du Nb afin de vérifier la pertinence des spectres de référence utilisés dans l'ajustement. Si des différences étaient observées entre les spectres en micro-faisceau et les spectres de référence pour une même phase, le spectre en micro-faisceau était utilisé dans le processus d'ajustement.
- La caractérisation des échantillons notamment l'observation par MEB-EDS est essentielle à l'ajustement afin de déterminer les spectres de référence à prendre en compte et d'en minimiser le nombre.
- L'étude systématique des seuils L et K du Nb a permis de révéler une sensibilité différente à l'environnement électronique du Nb, ce qui entraîne une variation de la sensibilité des seuils à la spéciation du Nb selon la minéralogie des échantillons (Chapitre 3). Puisque les deux seuils permettent d'obtenir des informations complémentaires, les ajustements ont été réalisés et comparés aux seuils K et L, plutôt que d'utiliser uniquement l'un des deux seuils, ce qui a permis d'assurer la robustesse des résultats. L'ajustement n'a pas été réalisé sur la partie EXAFS des spectres en raison de la faible concentration en Nb de certains échantillons rendant certains spectres bruités ne permettant pas de garantir la qualité de l'ajustement.
- Les spectres ont été normalisés de la même façon d'après la procédure décrite plus haut dans le but de limiter leur distorsion les uns par rapport aux autres.
- Une analyse en composante principale des spectres de référence a été effectuée dans le but de vérifier qu'aucune phase porteuse de Nb n'ait été oubliée dans la procédure d'ajus-



- tement. Cette analyse permet d'estimer le nombre de composantes indépendantes nécessaires pour décrire les variations observées dans les spectres de référence. L'ajustement d'un spectre de spéciation inconnu avec les composantes démontre que les variations du spectre peuvent être expliquées par les variances des composantes principales des spectres de références, ce qui indique qu'aucun spectre de référence n'a été oublié (Annexe A).
- L'acquisition des spectres sur une seule ligne de lumière, comme cela a été réalisé pour les seuils L, est préférable car il permet une résolution comparable des spectres et la qualité des ajustements. Au seuil K, du fait de contraintes de disponibilité des lignes de lumière, les spectres ont dû être acquis sur deux lignes différentes. Néanmoins, nous avons pris soin de recalibrer avec précaution les spectres au seuil K n'ayant pas été acquis sur la même ligne de lumière en comparant les spectres du composé  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , comme cela a été décrit dans la partie 2.3.3.

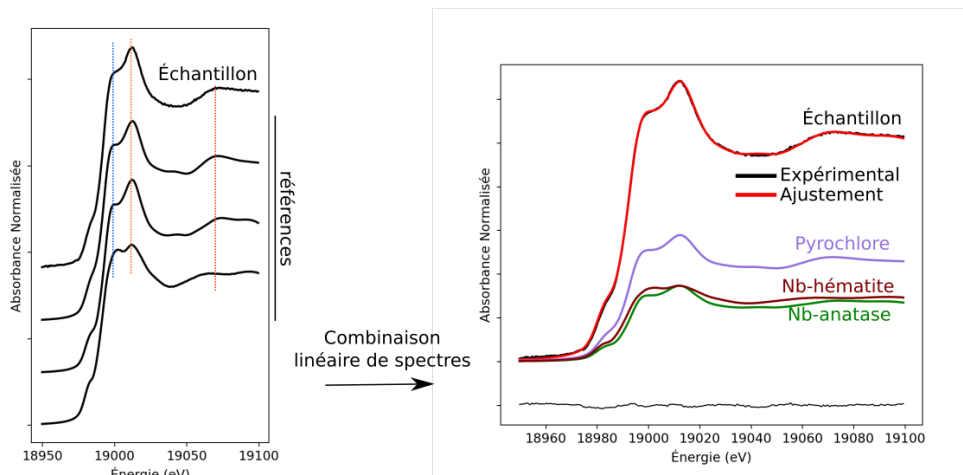


FIGURE 2.4.4 – Illustration du principe de combinaison linéaire par l'ajustement des moindres carrés d'un spectre XANES au seuil K du Nb d'un échantillon de résidus miniers de Catalão-I. L'ajustement sera discuté au Chapitre 3.

L'indice statistique  $\chi^2$  calculé par cette procédure a permis de déterminer la meilleure combinaison de spectres lorsque plusieurs choix étaient cohérents avec les observations microscopiques :

$$\chi^2 = \frac{\sum (y_{exp} - y_{calc})^2}{\epsilon^2} \quad (2.4.7)$$

avec  $y$  : l'absorbance normalisée des spectres expérimentaux,  $(y_{exp})$  : l'ajustement du spectre expérimental par combinaison linéaire ( $y_{calc}$ ) et  $\epsilon$ , la moyenne quadratique de l'amplitude du bruit estimée en utilisant le programme Larch.

# CHAPITRE 3

## ÉTUDE DE LA SENSIBILITÉ DES SPECTROSCOPIES D'ABSORPTION X À L'ENVIRONNEMENT ÉLECTRONIQUE DU NIOBIUM

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Utiliser le rayonnement synchrotron pour étudier le comportement géochimique du niobium ?</b>	<b>30</b>
2.1.1	Évolution et lacunes des connaissances sur la minéralogie du niobium	30
2.1.2	Une approche multi-échelle pour répondre aux limites des études conventionnelles	32
2.1.3	Potentiel de l'application des techniques synchrotron pour l'étude du niobium	36
<b>2.2</b>	<b>Sites d'étude et description des échantillons</b>	<b>38</b>
2.2.1	Description des latérites et du contexte géologique	38
2.2.2	Motivations du choix des profils	41
2.2.3	Sélection des minéraux de références	42
2.2.4	Synthèse des oxydes de niobium	43
<b>2.3</b>	<b>Techniques analytiques</b>	<b>44</b>
2.3.1	Analyses minéralogiques et géochimiques sur échantillon total	44
2.3.2	Analyses microscopiques	51
2.3.3	Analyses sur synchrotron	56
<b>2.4</b>	<b>Calculs et modélisations</b>	<b>63</b>
2.4.1	Calculs multiplets de spectres XANES	63
2.4.2	Ajustement couche par couche des oscillations EXAFS	67
2.4.3	Ajustement des spectres expérimentaux par la méthode des moindres carrés	69

---

### 3.1 Étude de l'environnement électronique du niobium dans les minéraux par spectroscopie XANES aux seuils $L_{2,3}$ du Nb

L'étude de la spéciation moyenne du Nb à l'échelle du profil d'altération et à l'échelle du minéral par XAS nécessite d'acquérir des spectres sur une grande variété de références minéralogiques (Fig. 2.1.2). Chaque référence se distingue par un site du Nb aux caractéristiques électroniques uniques. La grande diversité de structures décrites indique que l'environnement électronique du Nb est différent (Fig. 3.1.1). Néanmoins, la compréhension et la détermination de l'origine de leurs variations spectrales est rendue complexe par l'absence d'études de spectres XANES au seuil L du Nb dans des échantillons naturels. Nous avons donc entrepris l'étude systématique des spectres afin de relier les variations spectrales à l'environnement atomique du Nb des références minéralogiques. L'objectif de ce travail est de pouvoir exploiter ensuite ces spectres de référence, en les comparant aux spectres obtenus sur les échantillons naturels, pour déterminer la nature des phases porteuses et les mécanismes de piégeage à l'échelle atomique. Dans ce cadre, l'analyse approfondie des spectres XANES s'est imposée comme étape préalable nécessaire à l'étude de la spéciation du Nb dans les latérites. Ce travail a fait l'objet d'un article publié dans la revue *open access American Mineralogist* (<https://doi.org/10.2138/am-2022-8293>). Les données brutes sont téléchargeables à ce lien [10.5281/zenodo.5484778](https://doi.org/10.5281/zenodo.5484778).

La question qui s'est posée était donc la suivante : comment interpréter des variations spectrales et obtenir des informations quantitatives sur l'environnement électronique du Nb à l'échelle atomique en l'absence de données dans la littérature ? Puisque les spectres XANES ont été acquis à la fois sur des minéraux de Nb avec un environnement local connu et dans des références substituées dans lesquelles l'environnement du Nb n'est pas connu, nous avons : (1) relié les variations spectrales à l'environnement local du Nb dans des minéraux dont la structure est connue et (2) déterminé la structure locale du Nb dans les références substituées à partir de l'étude systématique des variations spectrales, ce qui permettrait d'en déduire les mécanismes de substitution impliqués. Cette approche devait nous permettre de démontrer le potentiel de l'utilisation de cet outil pour décrire à l'échelle atomique les mécanismes de piégeage du Nb.

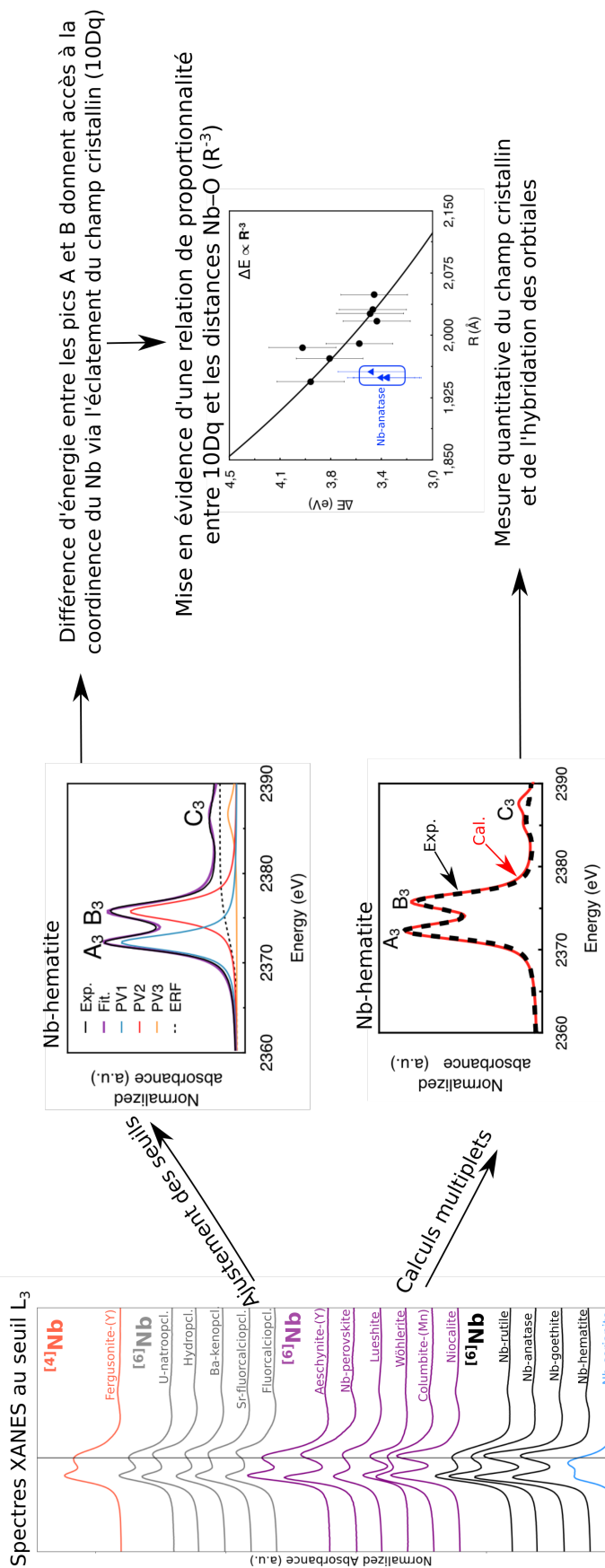
L'étape (1) est réalisée en ajustant les spectres XANES avec des fonctions théoriques permettant de mettre en évidence trois structures distinctes ( $A_3$ ,  $B_3$ , et  $C_3$  pour le seuil  $L_3$  et leurs équivalents pour le seuil  $L_2$ ) dont l'intensité, l'élargissement et la position en énergie varient selon les minéraux (Fig. 3.1.1). L'origine de ces structures provenant de transitions d'un électron des niveaux 2p vers les niveaux 4d, est interprétée en terme d'environnement électronique du Nb. Des calculs multiplets permettent de reproduire les spectres expérimentaux de manière semi-empirique en ajustant les paramètres reliés à l'environnement électronique du Nb comme la valeur du champ cristallin, le type et l'intensité de la distorsion du site du Nb, la valeur du couplage spin-orbite des niveaux 2p et 4d du  $Nb^{5+}$  et celle du facteur de réduction des intégrales de Slater (lié au type de liaison entre le Nb et les ligands). Ces calculs permettent notamment de mettre en évidence une relation de proportionnalité entre le champ cristallin ( $10Dq$ ) et la distance interatomique Nb-O ( $10Dq \propto R^{-3}$ ) dans les minéraux où le Nb est présent en site octaédrique (Fig. 3.1.1). Des calculs multiplets prenant en compte l'hybridation des orbitales qui impliquent un partage d'électrons marqué entre le Nb et ses ligands O montrent l'influence

significative des transferts de charge sur les structures B et C des spectres. Ces effets masquent les informations sur la distortion du site du Nb qui auraient pu être extraites des seuils L. La reproduction de l'intensité relative des structures A et B requiert une faible réduction des intégrales de Slater impliquant une contribution équivalente des caractères ioniques et covalents des liaisons Nb–O. Nous mettons aussi en évidence l'augmentation des valeurs du champ cristallin avec l'augmentation de la charge des cations des éléments  $4d^0$  démontrant la sensibilité des seuils L aux rayons ioniques.

La caractérisation systématique des structures de l'étape (1) permet de déterminer l'environnement du Nb dans les références où le Nb est substitué à d'autres cations en vue de répondre à l'objectif de l'étape (2). Dans l'anatase et le rutile dopés au Nb, la différence entre les distances interatomiques théoriques Ti–O et les distances Nb–O déduites de la valeur du champ cristallin provient du plus grand rayon ionique de  $Nb^{5+}$  par rapport à celui de  $Ti^{4+}$ . L'augmentation résultante de la distance interatomique est accompagnée d'une plus grande distortion du site octaédrique du Nb. Par ailleurs, les calculs multiplets démontrent que le site du Nb dans les oxydes de Fe dopés au Nb est le plus symétrique de toutes les références étudiées alors que le site du Fe dans l'hématite est particulièrement distordu. Ce changement de symétrie de site résulte de la relaxation de la structure des oxydes de Fe due au processus de substitution du  $Fe^{3+}$  par le  $Nb^{5+}$  qui engendre des lacunes. Enfin, la substitution entre le  $Nb^{5+}$  et le  $Ce^{4+}$  dans la cérianite ne semble pas modifier la coordinence et la symétrie cubique du site. Cela est dû à la co-substitution de  $Nd^{3+}$  et de  $Nb^{5+}$  lors de la synthèse permettant l'équilibre des charges ce qui a pour effet de limiter la création de lacunes ou de sites interstitiels.

Au delà de l'apport de l'étude dans la détermination de la spéciation du Nb en contexte géologique, cette étude démontre l'utilité des seuils L du Nb pour sonder l'environnement électronique du Nb dans des matériaux dont la structure n'est pas connue. De telles applications pourraient être utilisées dans le but d'expliquer et d'améliorer les propriétés uniques résultant du dopage d'oxydes avec du Nb.

Étude de l'environnement atomique du Nb par spectroscopie XANES aux seuils  $L_{2,3}$  du Nb



Conclusions

1. **Sensibilité** des seuils L à l'environnement local du Nb
2. **Coordination** du Nb et **distances Nb-O** estimées à partir du paramètre 10Dq estimé par les calculs multiplets
3. **Distorsion** du site masquée par l'effet important des **transferts de charge** caractéristiques des éléments  $4d^0$

FIGURE 3.1.1 – Résumé de l'étude des spectres XANES aux seuils  $L_{2,3}$  du Nb.

### 3.2 Article : Niobium speciation in minerals revealed by L<sub>2,3</sub>-edges XANES spectroscopy

## Niobium speciation in minerals revealed by L<sub>2,3</sub>-edges XANES spectroscopy

Quentin Bollaert<sup>1,\*</sup>, Mathieu Chassé<sup>1</sup>, Hebatalla Elnaggar<sup>1,2</sup>,  
Amélie Juhin<sup>1</sup>, Alexandra Courtin<sup>3</sup>, Laurence Galois<sup>1</sup>, Cécile Quantin<sup>3</sup>,  
Marius Retegan<sup>4</sup>, Delphine Vantelon<sup>5</sup>, Georges Calas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sorbonne Université, Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CNRS 7590, IRD, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, 75005 Paris, France.

<sup>2</sup>Debye Institute For Nanomaterials Science, Princetonplein 13584 CC Utrecht, The Netherlands.

<sup>3</sup>Université Paris Saclay, CNRS, UMR8148 GEOPS, 91405 Orsay Cedex.

<sup>4</sup>European Synchrotron Radiation Facility, 71, Avenue des Martyrs, 38000, Grenoble, France.

<sup>5</sup>Synchrotron SOLEIL, LUCIA beamline, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin BP48, 91192 Gif-sur-Yvette cedex, France.

\* Corresponding author : Quentin Bollaert

AMERICAN MINERALOGIST

Soumis le 8 septembre 2021, accepté le 28 mars 2022, disponible en ligne depuis le 1er mars 2023.

### ABSTRACT

The systematic mineralogy of niobium (Nb) is complex with more than one hundred species dominated by multicomponent oxides of similar chemistry. The determination of Nb speciation in solids (i.e. the distribution between the phases present and the crystal-chemical environment of Nb) is thus a challenge in geological contexts. Here, we present the first Nb L<sub>2,3</sub>-edges X-ray absorption near-edge structure (XANES) measurements on a variety of Nb minerals and synthetic oxides with geological relevance. The interpretation of Nb L<sub>2,3</sub>-edges XANES spectra in the light of crystal-field theory shows the sensitivity of spectra to local site symmetry and electronic environment around Nb atoms. Crystal-field multiplet simulations give estimates of the 10Dq crystal-field parameter values for Nb<sup>5+</sup>, which range from 2.8 to 3.9 eV depending on Nb coordination and Nb–O distances. Rather than a 10Dq vs. R<sup>-5</sup> relationship (where R represents the average Nb–O bond distance) expected in a point-charge model, we find a R<sup>-3</sup> dependence with the crystal-field splitting for reference materials with octahedrally-coordinated Nb. Complementary ligand-field multiplet simulations provide evidence of charge transfer between Nb and O. The contribution of the ionic and covalent characters to the Nb–O bonds is equivalent, unlike more ionic 3d metal–O bonds. This systematic characterization of the L<sub>2,3</sub>-edges XANES spectral properties of Nb provides information on the mechanisms by which Nb<sup>5+</sup> substitutes for Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> or Ce<sup>4+</sup> in oxides common in geological contexts. Whereas the substitution of Nb<sup>5+</sup> for Ce<sup>4+</sup> does not modify the local structure of the cation site in cerianite, the substitution of Nb<sup>5+</sup> for Ti<sup>4+</sup> in rutile and anatase results in an increase of the cation-ligand distance and a decrease in the symmetry of the cation site. Conversely, the substitution of Nb<sup>5+</sup> for Fe<sup>3+</sup> in hematite and goethite results in a smaller cation site distortion. Our study demonstrates the usefulness of L<sub>2,3</sub>-edges XANES spectroscopy to determine Nb speciation in minerals in order to understand the processes of enrichment of this critical metal.

Keywords : *Niobium, XANES, multiplet, 10Dq, local structure, speciation*

## INTRODUCTION

Niobium (Nb) is a quintessential critical element (European Commission 2020) used to manufacture superalloys, superconducting magnets and catalysts (Schulz et al., 2017). Niobium-based materials are also valued for the implementation of low-carbon technologies thanks to the unusual properties that arise from defects in their crystal structure (Ismael, 2020; Ma et al., 2020). An increasing range of applications is expected to drive the future demand for Nb. This economic importance is exacerbated by the scarcity of Nb deposits. The incorporation of Nb into most common rock-forming minerals is limited by its low concentration on Earth (ca. 12 ppm in the upper continental crust; Rudnick and Gao (2003)) and its geochemical properties. Only Nb<sup>5+</sup> occurs under oxygen fugacities relevant to lithospheric and surficial environments (Cartier et al., 2015), with the electronic configuration [Kr] 4d<sup>0</sup>. This high valence and small ionic radius (0.64 Å in octahedral coordination; Shannon, 1976) makes Nb a high-field-strength element (HFSE) along with Zr, Sn, Hf, Ta, Pb, Th and U.

Niobium concentrates in silicic melts during partial melting and fractional crystallization until the precipitation of Nb minerals of the pyrochlore and columbite supergroups, which are among the last phases to form in most crystallization sequences (Linnen and Cuney, 2005). When such rocks are exposed to weathering, the resistance of primary Nb minerals to alteration limits Nb leaching, making it one of the most immobile elements (Hill et al., 2000). Thus, it is used as a reference element for mass-balance calculations during weathering processes (Kurtz et al., 2000) or in environmental studies (Nabi et al., 2021). The formation of the largest Nb deposits is a consequence of this geochemical behavior, which leads to a significant residual enrichment during lateritic weathering of primary deposits, typically by an order of magnitude relative to the parent rock (Mitchell, 2015).

Unambiguous identification of Nb minerals is needed to understand geological and geochemical processes concentrating Nb such as magmatic differentiation (Walter et al., 2018; Lee et al., 2006), metasomatic events (Wu et al., 2021) and supergene weathering (Lottermoser and England, 1988; Wall et al., 1996). However, the similar crystal chemistry and the frequent metamictization of Nb minerals make the analysis of Nb speciation using X-ray diffraction analyses challenging. The most abundant phases are multicomponent oxides with the general formulas AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (columbite-group minerals : e.g. columbite, euxenite, aeschynite) and A<sub>2-x</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pyrochlore-group minerals : pyrochlore, betafite, samarskite). The eight-fold coordinated A-site, a square antiprism, can be occupied by rare-earth elements (REE), Ca, U, Th, Fe, while the octahedral B-site can be occupied by Ti, Nb, Ta and W and forms double chains in a zigzag pattern by sharing at least two edges with neighboring octahedra (Ewing, 1975). Due to strong interionic repulsion, most NbO<sub>6</sub> octahedra are distorted (Kunz and Brown, 1995). Metamictization is common due to the presence of radioactive elements (Zietlow et al., 2017). This process leads to the formation of local structures made of corner-sharing octahedra at the expense of the edge-sharing linkages observed in crystalline oxides (Ewing, 1975).

Niobium is also found as a minor or trace element in oxide minerals. Hydrothermal events can produce amorphous Fe oxides containing low amounts of Nb (Wu et al., 2021). In metasomatized mantle peridotites, rutile may host more than 95 % of the Nb budget (Kalfoun et al.,



2002). Niobium can also be enriched in Fe- and Ti oxides that occur as veinlets or weathering products in laterites (Lottermoser and England, 1988; Giovannini et al., 2017). These oxides highlight the capacity of  $\text{Nb}^{5+}$  to substitute for cations such as  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in various minerals (Černý and Ercit, 1989; Giovannini et al., 2017), which further complicates the determination of Nb speciation in such geological contexts.

Here, we report the first systematic analysis of Nb  $L_{2,3}$ -edges XANES spectra using a selected set of Nb minerals (fluorcalciopyrochlore, hydroxyrochlore, niocalite, Nb perovskite, columbite) and synthetic oxides ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , lueshite and Nb-substituted hematite, goethite, rutile, anatase and cerianite). So far, only a few  $L_{2,3}$ -edges XANES spectroscopic studies have been published on synthetic Nb oxides and fluorides (Sugiura et al., 1988; Kubouchi et al., 2012; Wang et al., 2018a). The objectives of this work are thus twofold : (1) To relate spectral properties to the local electronic structure of Nb in crystalline materials by means of crystal-field and ligand-field multiplet (CFM and LFM) calculations. Such an approach has proven to be useful to model the bioavailability and mobility of Fe in terrestrial and subsurface environments (Bhattacharyya et al., 2019) and V speciation in fersite (Höche et al., 2013). (2) To investigate the processes by which Nb substitutes for Fe, Ti and Ce in oxides, which can serve as models for the major Nb-bearing oxides found in geological contexts and used in industry.

Overall, the present study on Nb speciation in geological contexts demonstrates how the sensitivity of Nb  $L_{2,3}$ -edges XANES spectroscopy can be used to better characterize and understand Nb mineralogy. In primary and lateritic deposits, deciphering Nb speciation will improve our understanding of Nb enrichment and may help to diversify the range of primary sources and to upgrade the efficiency of ore processing (Černý and Ercit, 1989).

## MATERIALS AND METHODS

### Mineral synthesis procedures

**Niobium-substituted Fe oxides (1 wt% Nb).** The synthesis of Nb-bearing goethite ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ) has been adapted from the hydrothermal synthesis of Sc-bearing Fe oxides at 70 °C (Chassé et al., 2017). Niobium-bearing goethite was converted into Nb-bearing hematite ( $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) by dehydroxylation at 300 °C for 2 h. The solid was washed using  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in order to remove potential adsorbed Nb species and poorly-crystallized material.

**Niobium-substituted Ti oxides (5 wt% Nb).** The synthesis of Nb-bearing anatase ( $\text{TiO}_2$ ) has been carried out using a sol-gel method at moderate temperature (Dufour et al., 2012). Niobium-bearing rutile (5 wt%) was obtained by heating Nb-bearing anatase (5 wt%) at 700 °C for 3 hours. Niobium-bearing anatase samples with 1 and 10 wt% Nb were also synthesized following this procedure.

**Niobium-substituted cerianite (1 wt% Nb).** Niobium-bearing cerianite was synthesized using a high temperature solid-state reaction at 1,300 °C by homogenizing  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  powders (Olegário et al., 2013).

Mineral (groups i,ii,iii)	Ideal formula	Structure	Coordination number	Site symmetry (Nb, Ti, Fe, Ce)	Average Nb–O distances (Å)	ca-distortion (%)	Distortion index (%)	Location
<b>Natural samples</b>								
(i) Fluorcalciopyrochlore	$(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6\text{F}$	Corner-sharing $\text{NbO}_6$ octahedra sharing edges with A site cation	6	$D_{3d}$	1.944	0.0	0.0	Tataraka, Russia (SU)
(i) Hydropyrochlore	$(\text{H}_2\text{O}, \square)\text{Nb}_2(\text{O}, \text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$	Corner-sharing $\text{NbO}_6$ octahedra sharing edges with A site cation	6	$D_{3d}$	1.972	0.0	0.0	Lueshe, Congo (SU)
(i) Columbite-(Mn)	$(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$	Chains of edge-sharing $\text{NbO}_6$ octahedra	6	$C_1$	2.017	6.0	6.0	Musha, Rwanda (ENSMP) Oka, Canada (ENSMP)
(ii) Niobian perovskite	$\text{CaTi}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Nb}_x\text{O}_3$	Perovskite structure ( $\text{ABO}_3$ ) with interconnected $\text{NbO}_6$ octahedra with interstitial Ca	6	$C_1$	1.966	0.6	0.6	Oka, Canada (ENSMP)
(ii) Niocalite	$\text{Ca}_7\text{Nb}(\text{Si}_4\text{O}_{14})\text{O}_3\text{F}$	Isolated $\text{NbO}_6$ octahedra sharing edges and corners with $\text{CaO}_6$ octahedra	6	$C_1$	2.049	6.1	6.1	Oka, Canada (ENSMP)
<b>Synthetic samples</b>								
(ii) Lueshite	$\text{NaNbO}_3$	Perovskite structure ( $\text{ABO}_3$ ) with interconnected $\text{NbO}_6$ octahedra with interstitial Na	6	$C_1$	1.990	2.8	2.8	
(iii) Rutile (5 wt% Nb)	$\text{TiO}_2$	Edge and corner-sharing $\text{TiO}_6$ octahedra (2 edges are shared with each other)	6	$D_{2h}$	1.956	0.6	0.6	
(iii) Anatase (5 wt% Nb)	$\text{TiO}_2$	Edge-sharing $\text{TiO}_6$ octahedra (4 edges are shared with each other)	6	$D_{2d}$	1.949	1.0	1.0	
(iii) Hematite (1 wt% Nb)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Face and edge-sharing $\text{FeO}_6$ octahedra	6	$C_3$	2.031	4.2	4.2	
(iii) Goethite (1 wt% Nb)	$\alpha\text{-FeOOH}$	Chains of edge-sharing $\text{FeO}_6$ octahedra joined by corner-sharing $\text{FeO}_6$	6	$C_s$	2.026	3.8	3.8	
(iii) Cerianite (1 wt% Nb)	$\text{CeO}_2$ $\text{Nb}_2\text{O}_5$	Edge-sharing $\text{CeO}_8$ cubes Edge and corner-sharing $\text{NbO}_6$ octahedra. 1 out of 28 Nb sites is a tetrahedron	8 6	$O_h$ $C_1$	2.343 2.014	0.0 1.5	0.0 1.5	

TABLE 3.2.1 – Structural and chemical information on the selected Nb minerals : (i), (ii), and (iii) correspond to the three groups of Nb minerals described in the main text.

**Lueshite.** This reference material was obtained by following a hydrothermal synthesis procedure at 200 °C over 24 h based on the experimental procedure of Gouget et al. (2019).

### Analytical methods

**Powder X-ray diffraction (XRD) analyses.** The successful completion of the syntheses was verified by X-ray diffraction analysis. X-ray diffraction was performed using a PANALYTICAL X'pert Pro MPD diffractometer. Measurements were carried out in Bragg-Brentano geometry using a Co  $K\alpha$  anode in order to minimize the X-ray absorption of Fe in hematite and goethite. Data were recorded with an X'Celerator detector between  $3^\circ 2\theta$  and  $90^\circ 2\theta$  with  $0.017^\circ$  steps. The incident beam mask was fixed at 20 mm and the Soller slits at 0.04 rad. Total counting time of measurement was 3 hours per sample. The crystal structure of synthetic compounds was checked using the International Centre for Diffraction Data (ICDD) references (PDF-2 database). No secondary niobian phase was detected on the XRD patterns of Nb-bearing Fe, Ti and Ce oxides confirming that the Nb ions were incorporated into the crystal lattice and substituted for Fe, Ce and Ti (Figs. 2.3.2 and 2.3.3).

**Single-crystal XRD.** Single-crystal X-ray diffraction data were acquired on natural Nb reference materials using an Agilent Diffraction Xcalibur-S diffractometer equipped with a Sapphire CCD-detector with Mo  $K\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , graphite monochromator) at 293 K. Data reduction, cell refinement and space group determination were performed using the Cry-sAlisPro software.

**Electron microprobe (EMP) analyses.** Electron microprobe (EMP) analyses were used to determine the crystal chemistry of the Nb reference materials sourced from mineralogical collections. Analyses were conducted on a CAMECA SX Five electron probe at the CAMPARIS facility (Sorbonne Université, Paris). After checking the homogeneity of the samples, two to seven spots were probed on each sample at 15 kV and 40 nA for the major elements and at 15 kV and 299 nA for minor and trace elements. Wavelength-dispersive spectroscopy analyses were performed using the following standards : albite for Na, diopside for Mg, Si and Ca, orthoclase for Al and K,  $MnTiO_3$  for Mn and Ti, hematite for Fe,  $BaSO_4$  for Ba, topaz for F,  $LiNbO_3$  for Nb, metallic Ta for Ta, SrSi for Sr, zircon for Zr, galena for Pb, monazite for Th, uraninite for U and allanite-(Y) for Y, La, Ce, Nd.

**Acquisition of X-ray absorption spectra.** Niobium  $L_3$ -edge (2 360—2 390 eV) and  $L_2$ -edge (2 455—2 485 eV) XANES spectra were recorded on LUCIA beamline at SOLEIL synchrotron radiation facility (Gif-sur-Yvette, France) operating with a storage ring current of 450 mA and energy of 2.75 GeV (Vantelon et al., 2016). A Si(111) double-crystal monochromator was used with an energy resolution of 0.25 eV at 2 400 eV (Schaefer et al., 2007). The monochromator was calibrated at the energy of the Nb  $L_3$ -edge using  $Nb_2O_5$ . Due to the high Nb content of Nb minerals, spectra were recorded on cellulose-diluted pellets before being mounted on a holder. Pure pellets were used for synthetic Nb-substituted samples. Data were collected between 2300 and 2550 eV at room temperature, under vacuum, in fluorescence mode. Energy steps were (2,

0.2, 1, 0.2, 1) eV for energy ranges of (2 300–2 350), (2 350–2 400), (2 400–2 455), (2 455–2 490) and (2 490–2 550) eV, respectively, with a 1 s integration time. Two measurements per sample were sufficient to obtain a good signal-to-noise ratio and check the reproducibility of the edge features.

## Data processing and simulations

**Processing of X-ray absorption data.** Data were processed using the Larch software (Newville, 2013). The MBACK normalization algorithm was applied to prevent distortion in the XANES data and preserve the branching ratio (Weng et al., 2005). This method applies a single smooth background function over the entire  $L_{2,3}$ -edges data range rather than normalizing each edge independently. The normalization function is a first order Legendre polynomial (Fig. 2.3.5) and the edge energy chosen as the input parameter of the MBACK function implemented in Larch is 2 371 eV. The spectra of Nb-substituted hematite, Nb-substituted goethite, lueshite and nicalite were trimmed beyond 2 475 eV because the S K-edge hides the high-energy features of the Nb  $L_2$ -edge.

Niobium  $L_{2,3}$ -edges XANES features were fitted using three pseudo-Voigt functions in order to quantitatively compare and retrieve differences in the three features between the spectra. The continuum background was removed using an error function with fixed inflection points (2 373.0 and 2 467.0 eV) and large width (ca. 8 eV) to reproduce the slow onset of the electronic continuum (Brotton et al., 2007). No agreement or convention exists regarding the parameters of the background functions (Henderson et al., 2014) but similar procedures have been applied to Fe  $L_{2,3}$ -edges (Bourdelle et al., 2013) and Zr  $L_{2,3}$ -edges (Jollivet et al., 2013). An error function was preferred over the commonly-used arctangent because its width is related to the instrumental resolution rather than to the lifetime of the excited state, which is not known a priori. Because the best mathematical fits were obtained for a relative weight of Lorentzian to Gaussian components between 0.8 and 1.0 depending on the spectra, this parameter was fixed to 0.9 in all fits for comparative purposes.

**Calculations of crystal-field and ligand-field multiplets.** Simulations of the Nb  $L_{2,3}$ -edges spectra were performed using the Crispy software as implemented in the Quancy library (Haverkort, 2016; Retegan, 2019). Two approaches were tested to reproduce the spectral features. The first is a CFM calculation which takes into account the crystal-field effects acting on Nb. Ligand-field multiplet calculations offer a more comprehensive model by including ligand-to-metal charge transfer, i.e. by mixing in the ground state the  $4d^0$ ,  $4d^1L^1$ ,  $4d^2L^2$ ,  $4d^3L^3$  configurations through a hybridization Hamiltonian (Chapitre 2).

**Crystal- and ligand-field multiplet calculations both require specific input parameters.** To account for the lifetime broadening, Lorentzian functions with a full width at half-maximum of 1.66 eV and 1.87 eV for the  $L_3$  and  $L_2$ -edges were used to simulate the features (Krause and Oliver, 1979). The experimental Gaussian broadening was set to ca. 1.5 eV to best reproduce the experimental spectra. The simulations of the experimental spectra were carried out by finding the best scaling factors for the Slater-Condon integrals that best account for

direct and exchange interactions between the 2p–4d orbitals ( $F_{pd}^2 = 2.680$  eV,  $G_{pd}^1 = 1.627$  eV and  $G_{pd}^3 = 0.946$  eV for the free ion). The reduction of these values modifies the relative intensity of the features. The values of the 4d and 2p spin-orbit coupling parameters were kept close to the atomic values of 0.124 eV and 63.97 eV. The crystal-field splitting parameter (10Dq) was chosen to best reproduce the energy difference between the two features, which corresponds to the splitting of the final state of the d orbitals. The extra parameters required for LFM calculations are the hybridization strength  $V_{mix}$  ( $V_{t2g}, V_{eg}$ ), the configuration-averaged energies of the charge transfer configuration ( $E(4d^1L^1) - E(4d^0)$ )  $\Delta$ , the core-hole potential  $U_{dc}$  and the average Coulomb interaction energies of a corresponding electron pair  $U_{dd}$ . Detailed explanations of these parameters and their influence on the spectral shapes are given in Chapter 2, Fig. 2.4.1.

## RESULTS

### Characteristics of niobium L<sub>2,3</sub>-edges XANES spectra

The Nb L<sub>2,3</sub>-edges XANES spectra (Fig. 3.2.1) are characterized by a split edge feature with two peaks (A and B features) followed by a peak of lower intensity, ca. 10 eV after the edge (C feature), as reported for other Nb-bearing materials (Sugiura et al., 1988; Wang et al., 2018a). The energy of the L<sub>3</sub>-edge features (A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>) varies around ca. 2 372, 2 376 and 2 387 eV, respectively (Fig. 3.2.1a). The energy of the L<sub>2</sub>-edge features (A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>) varies around ca. 2 466, 2 470 and 2 481 eV, respectively (Fig. 3.2.1b). At the L<sub>3</sub>-edge, the energy position and width of the A<sub>3</sub> feature are stable. For the B<sub>3</sub> features, these characteristics are prone to variations depending on the reference materials. The spectra of niocalite, Nb-substituted hematite and Nb-substituted goethite show narrower B<sub>3</sub> features than the other reference materials. In contrast, the wide B<sub>3</sub> feature of Nb perovskite spectra shows a shoulder at high energy (B'<sub>3</sub> at 2 379–2 380 eV, Fig 2h). In all compounds, C<sub>3</sub> is of lower intensity than A<sub>3</sub> and B<sub>3</sub> with limited variation in position and width. Similar trends are observed at the L<sub>2</sub>-edge.

### Analysis of the niobium L<sub>2,3</sub>-edges XANES spectra

**Variation of the edge splitting.** The  $\Delta E$  parameter, corresponding to the energy splitting between the A and B features, ranges from ca. 2.6 to 4.0 eV at the L<sub>3</sub>-edge and from ca. 2.3 to 4.0 eV at the L<sub>2</sub>-edge (Table 3.2.2). Lueshite, Nb perovskite, fluorcalciopyrochlore and hydroxyrochlore spectra have the largest  $\Delta E$  values (ranging from ca. 3.6 to 4.0 eV). Most spectra have  $\Delta E$  values between ca. 3.1 and 3.5 eV except for Nb-substituted cerianite spectra (ca. 2.6 and 2.3 eV at the L<sub>3</sub>- and L<sub>2</sub>-edges, respectively). Overall, the energy splitting at the L<sub>3</sub>-edge follows the same trend ( $R^2 = 0.94$ ) as the energy splitting at the L<sub>2</sub>-edge (Appendix C, Fig. 3).

**Variation of the intensity ratio.** The intensity ratio between the A and B features ( $I_A/I_B$ ) varies between ca. 0.8 and 2.1. It is higher at the L<sub>2</sub>-edge (1.43) than at the L<sub>3</sub>-edge (1.07). In most compounds, it ranges between ca. 1.0–1.2 and 1.4–1.6 at the L<sub>3</sub>- and L<sub>2</sub>-edges, respectively (Table 3.2.2). Intensity ratios of Nb-substituted cerianite and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> spectra are below 1 at the L<sub>3</sub>-edge (Fig. 3.2.2g). There is a strong positive correlation of this parameter between the two edges ( $R^2 = 0.95$ , Appendix C, Fig. 3b).

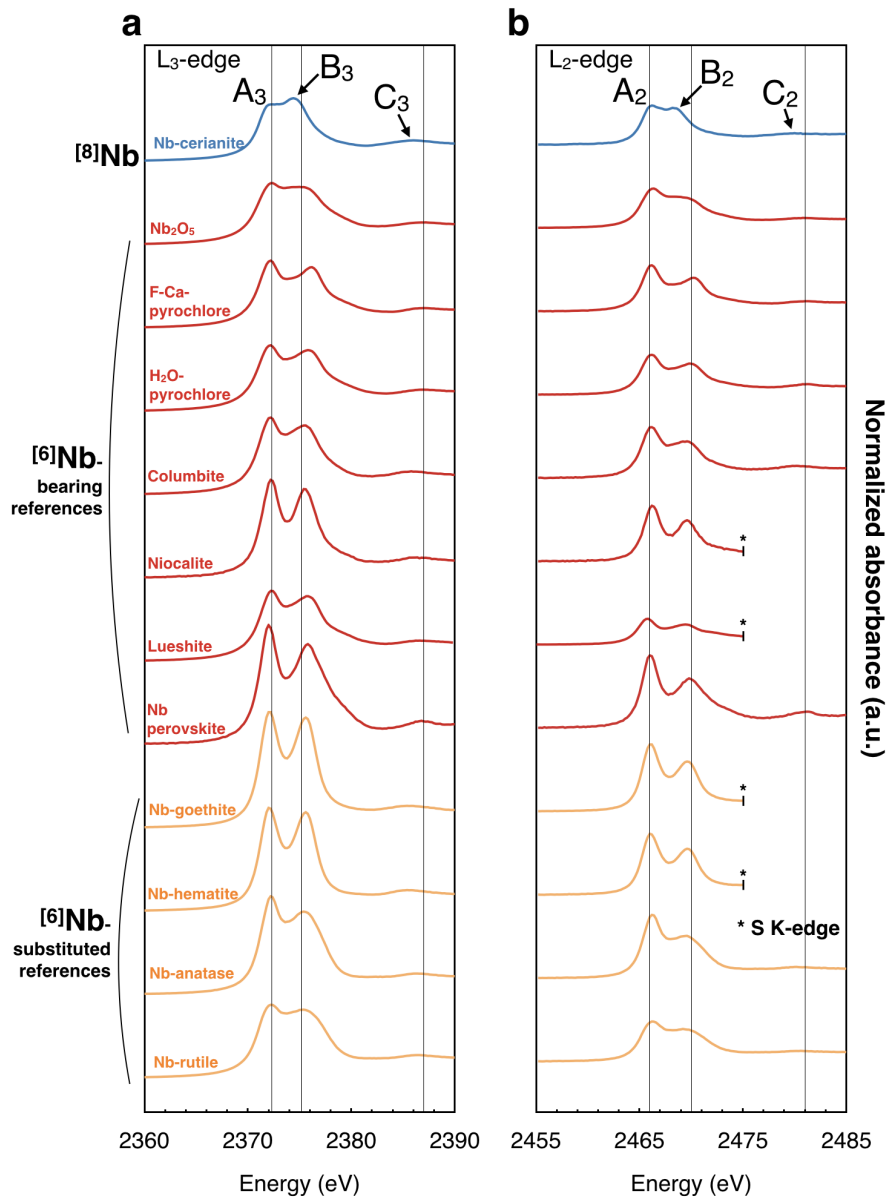


FIGURE 3.2.1 – (a) Niobium L<sub>3</sub>- and (b) L<sub>2</sub>-edge XANES spectra of the studied Nb minerals. The coordination number of Nb (<sup>8</sup>Nb and <sup>6</sup>Nb) is specified. Vertical lines centered at 2 372, 2 376, 2 387 eV at the L<sub>3</sub>-edge and at 2 466, 2 470, 2 481 eV at the L<sub>2</sub>-edge evidence the variable position of the B<sub>3</sub> and B<sub>2</sub> features. The spectra of niocalite, lueshite, Nb-substituted hematite and goethite were trimmed beyond 2 475 eV due to sulfur impurities resulting in an intense S K-edge feature at 2 481 eV.

**Variation of the bandwidth.** The ratio of the full width at half maximum of feature B with respect to feature A ( $\text{FWHM}_{B/A}$ ), ranges between ca. 1.0 and 2.2 for both edges. The spectra of Nb-substituted goethite and hematite (Fig. 3.2.2c, 2d) have the lowest  $\text{FWHM}_{B/A}$  values (ca. 1.1 and 1.4 at the L<sub>3</sub>- and L<sub>2</sub>-edges, respectively). Most spectra exhibit intermediate  $\text{FWHM}_{B/A}$  values (ca. 1.4–1.7 and ca. 1.6–1.9 at the L<sub>3</sub>- and L<sub>2</sub>-edges, respectively). The spectra of Nb perovskite (Fig. 3.2.2h) stands out by its high  $\text{FWHM}_{B/A}$  value (ca. 2.1 and 2.4 at the L<sub>3</sub>- and L<sub>2</sub>-edges, respectively). Niobium-substituted anatase spectra (Fig. 3.2.2f) are also characterized by high  $\text{FWHM}_{B/A}$ , especially at the L<sub>2</sub>-edge (ca. 1.8–1.9 eV). On average, the width ratios at the L<sub>3</sub>-edge (1.54) are smaller than those at the L<sub>2</sub>-edge (1.73). The  $\text{FWHM}_{B/A}$  parameter is

correlated between the two edges ( $R^2 = 0.93$  when the lueshite spectra are excluded as they deviate from the general trend, Appendix C, Fig. 3c).

Sample	L <sub>3</sub> -edge				L <sub>2</sub> -edge			
	$\Delta E$ (eV)	$I_A/I_B$	$FWHM_{B/A}$	$\chi^2$	$\Delta E$ (eV)	$I_A/I_B$	$FWHM_{B/A}$	$\chi^2$
Nb cerianite	2.55	0.75	1.47	0.06	2.29	0.96	1.73	0.06
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.28	0.94	1.73	0.04	3.06	1.24	1.92	0.04
Fluorcalciopyrochlore	3.90	1.18	1.48	0.09	3.83	1.55	1.69	0.06
Hydropyrochlore	3.76	1.07	1.62	0.05	3.64	1.41	1.67	0.04
Columbite	3.41	1.11	1.48	0.06	3.32	1.47	1.73	0.06
Niocalite	3.43	1.17	1.38	0.11	3.44	1.55	1.63	0.10
Lueshite	3.54	1.05	1.68	0.08	3.75	1.42	1.28	0.09
Nb perovskite	3.96	1.20	2.08	0.39	3.95	1.60	2.35	0.16
Nb hematite	3.44	1.08	1.12	0.28	3.47	1.45	1.39	0.10
Nb goethite	3.46	1.08	1.18	0.25	3.48	1.46	1.47	0.11
Nb anatase 1% Nb	3.38	1.10	1.58	0.51	3.30	1.48	1.84	0.19
Nb anatase 5% Nb	3.34	1.14	1.62	0.41	3.29	1.55	1.88	0.17
Nb anatase 10% Nb	3.33	1.14	1.61	0.39	3.28	1.55	1.92	0.15
Nb rutile 5% Nb	3.45	1.03	1.54	0.21	3.31	1.25	1.78	0.09

TABLE 3.2.2 – Summary of the parameters obtained from the fitting procedure including the energy splitting between the features A and B ( $\Delta E$ ), the relative intensity ratios ( $I_A/I_B$ ), and the ratio of the B feature width with respect to A feature ( $FWHM_{B/A}$ ).

### Multiplet calculations

**Crystal-field multiplet calculations.** The spectral features of Nb-substituted cerianite and hematite are well reproduced by considering Nb in a regular polyhedron ( $O_h$ ) (Figs. 3.2.3a and 3.2.3b) with crystal field values of 2.8 and 3.7 eV, respectively (Table 3.2.3). The spectra of hydropyrochlore and Nb perovskite are best modeled with a 10Dq value of 3.9 eV, which reproduces the splitting between the features (Figs. 3.2.3c and 3.2.3d). Nonetheless, the B' features of low intensity at 2379–2380 eV are absent. The good reproduction of the intensity ratios of the spectra for Nb-substituted cerianite, hematite and hydropyrochlore results from the reduction of the Slater-Condon integrals to 50 %, an indication that the contribution of the ionic and covalent characters to the Nb–O bonds is equivalent. The high intensity ratios of Nb perovskite spectra (Table 3.2.2) are reproduced with Slater-Condon integrals reduced to 35 %.

Sample	Nb point group symmetry	Slater integrals reduction	10Dq (eV)
Nb-substituted cerianite	$O_h$	0.51	2.80
Nb-substituted hematite	$O_h$	0.51	3.70
Hydropyrochlore	$O_h$	0.54	3.90
Nb perovskite	$O_h$	0.35	3.90

TABLE 3.2.3 – Crystal-field multiplet (CFM) parameters that best reproduce the experimental spectra.

**Ligand-field multiplet calculations.** We calibrated our calculations using Nb-substituted hematite spectra, which exhibit the simplest spectral features. Charge-transfer parameters ( $U_{dc}$ ,  $U_{dd}$ ,  $\Delta$ ,  $V_{mix}$ , Table 3.2.4) were chosen according to calculations done on  $Ti^{4+}$  ( $3d^0$ )-compounds (Okada and Kotani, 1993). The intensity of the features of Nb-substituted hematite spectra is improved and the C feature at ca. 2385 eV is reproduced when charge transfers are considered (Fig. 3.2.4). We also attempted to reproduce the B' features in the spectra of hydropyrochlore and Nb perovskite by investigating the influence of the hybridization strength ( $V_{mix}$ ) on the spectral shapes. Using the same charge-transfer parameters, the LFM calculation fails to explain

the coexistence of B' and C features visible on these spectra (Fig. 3.2.5).

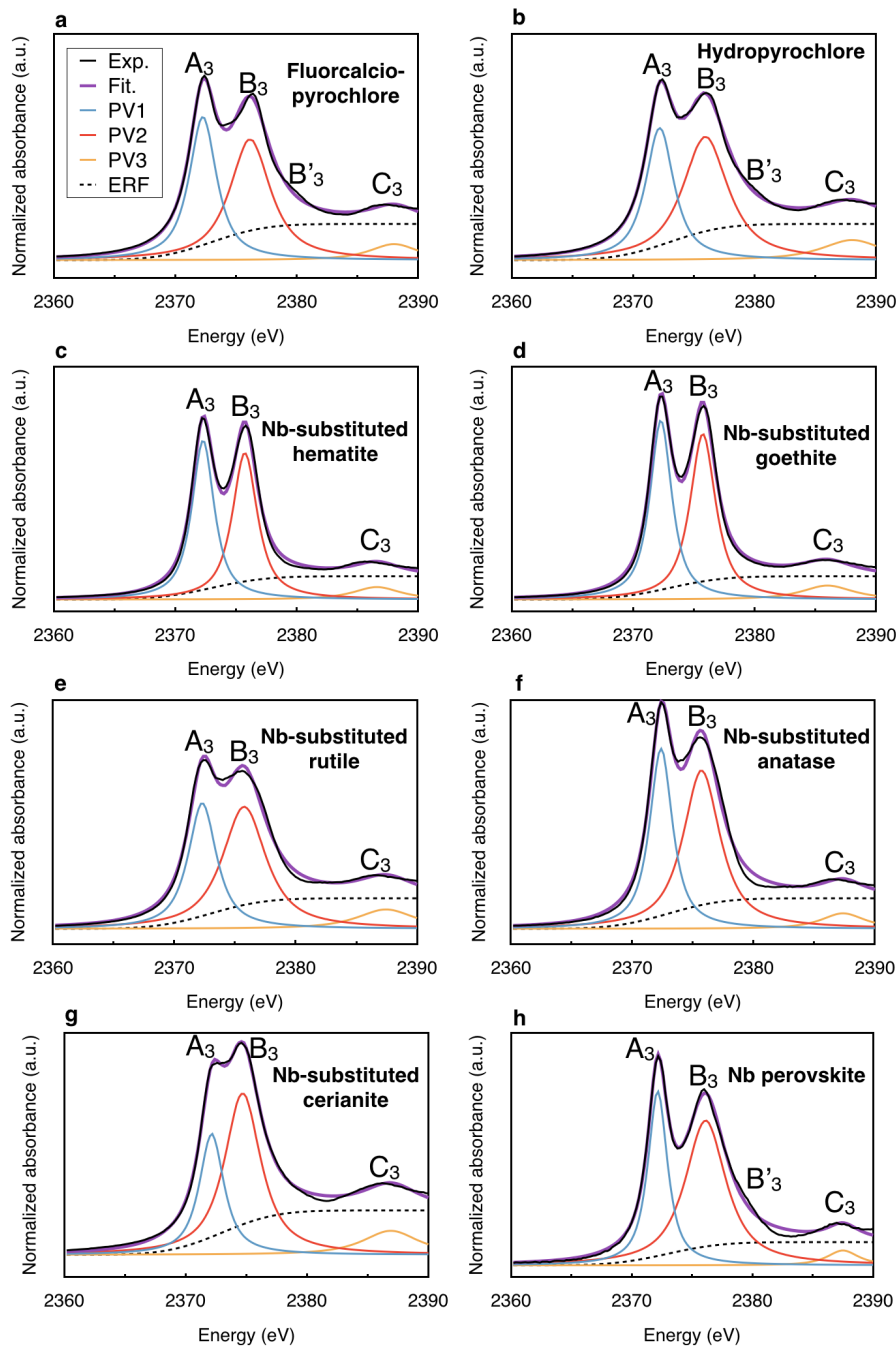


FIGURE 3.2.2 – Deconvolution of Nb  $L_3$ -XANES spectra of (a) fluorcalciopyrochlore, (b) hydropyrochlore, (c) Nb-substituted hematite, (d) Nb-substituted goethite, (e) Nb-substituted rutile, (f) Nb-substituted anatase, (g) Nb-substituted cerianite, (h) Nb perovskite with three pseudo-Voigts (PV1, PV2, PV3) and an error function (ERF). The experimental (Exp.) and the fitted data (Fit.) correspond to the black and purple curves. All spectra are satisfactorily fitted using this procedure ( $\chi^2 < 0.5$ ), but the fits of Nb-substituted anatase and Nb perovskite spectra are of poorer quality ( $\chi^2 = 0.41$  and  $0.39$ , respectively) due to the broadening of B<sub>3</sub> features (Figs. 3.2.2f and 3.2.2h). The deconvolution of the other XANES spectra is shown in Appendix C (Figs. 1 and 2).



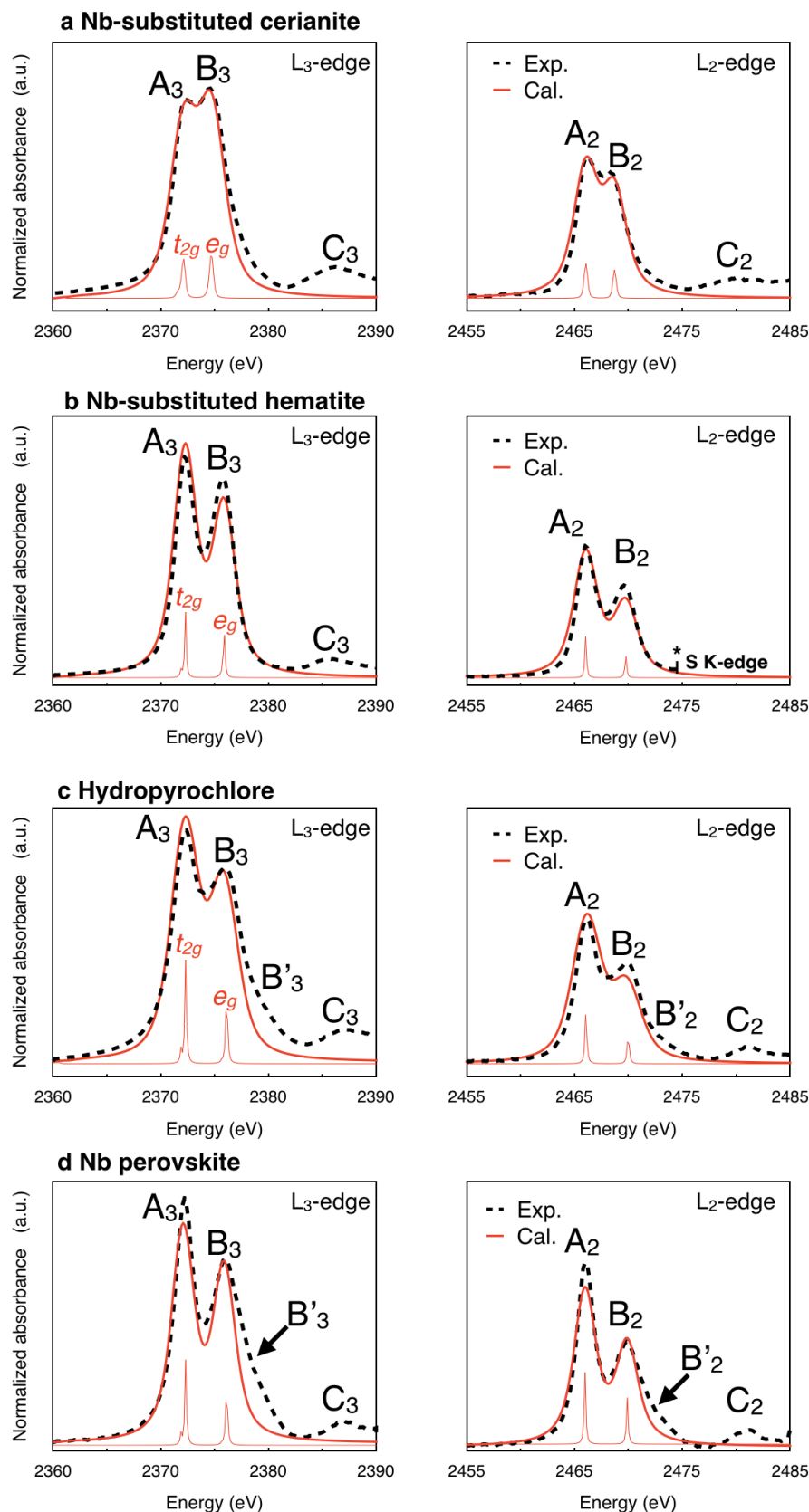


FIGURE 3.2.3 – Comparison of experimental (black dashed lines) and simulated spectra (red lines) obtained by crystal field multiplet (CFM) calculations of (a) Nb-substituted cerianite, (b) Nb-substituted hematite, (c) hydropyrochlore, (d) Nb perovskite. The thin red lines indicate the position and intensity of the electronic transitions when experimental and core-hole lifetime broadenings are absent. The  $t_{2g}$  and  $e_g$  terms used in the single-particle approach are employed in a matter of clarity but they correspond to the convolution of multi-electronic states.

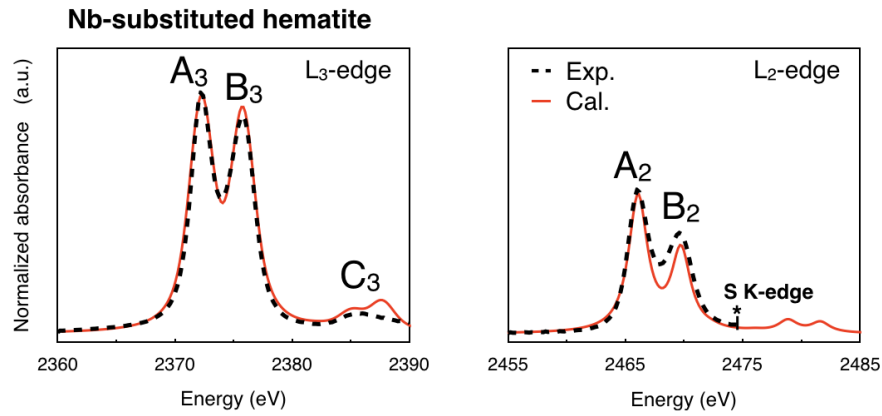


FIGURE 3.2.4 – Comparison of experimental (black dashed lines) and simulated spectra (red lines) obtained by ligand-field multiplet (LFM) calculations of Nb-substituted hematite spectra.

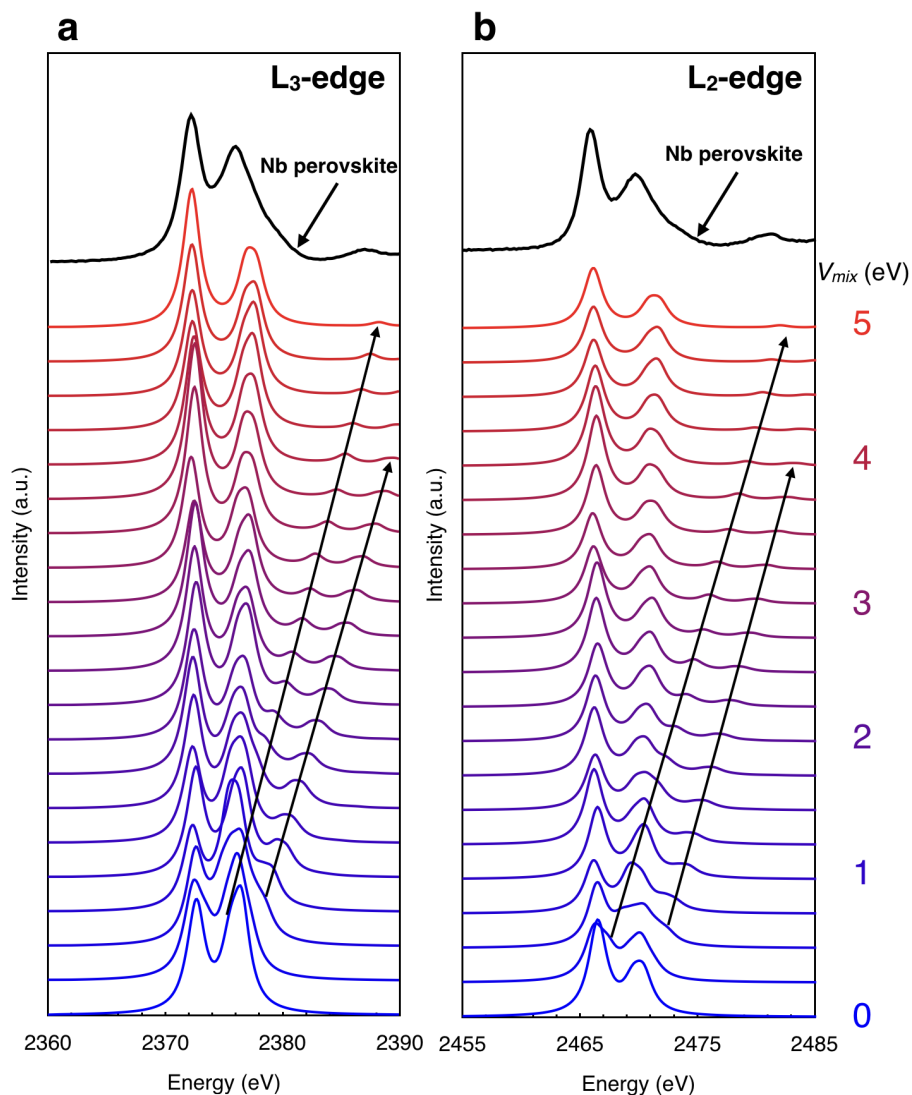


FIGURE 3.2.5 – Experimental spectra of Nb perovskite (black spectra) and theoretical spectra depicting the influence of hybridization strength ( $V_{mix}$  parameter varying from 0.0 to 5.0 eV with a 0.25 eV step) on the Nb L<sub>2,3</sub>-edges spectral shapes. The arrows mark the low intensity features resulting from charge-transfer effect. Charge-transfer parameters are 3.0, 6.0 and 4.0 eV for  $U_{dd}$ ,  $U_{dc}$  and  $\Delta$ , respectively.

Sample	Nb point group symmetry	Slater integrals reduction	10Dq (eV)	$U_{dd}$ (eV)	$U_{dc}$ (eV)	$\Delta$ (eV)	$V_{eg}$ (eV)	$V_{t2g}$ (eV)
Nb-substituted hematite	$O_h$	0.70	2.25	2.0	6.0	4.0	4.0	-2.0

TABLE 3.2.4 – Crystal-field and charge-transfer parameters that best reproduce the experimental spectra.

## DISCUSSION

### $L_{2,3}$ -edges XANES spectroscopy mirrors the electronic environment of niobium

**Spectral energy splitting, interatomic distances and site symmetry.** Niobium  $L_{2,3}$ -edges correspond to transitions to empty 4d states, making them sensitive to crystal-field effects. In the framework of crystal-field theory and given that  $O^{2-}$  is the ligand of  $Nb^{5+}$  in all of our reference materials,  $\Delta E$  is correlated with the 10Dq crystal-field parameter, and therefore mirrors  $Nb^{5+}$  site geometry and ligand distances.

The  $\Delta E$  values range between 3.3 and 4.0 eV for octahedrally-coordinated  $Nb^{5+}$ . The  $\Delta E$  variability among reference materials with Nb in octahedral environment is correlated with the average interatomic distances ( $R^2 = -0.80$ ), as expected from the relationship between 10Dq and the inverse fifth power of the average interatomic distance (i.e.  $R^{-5}$ ) (Fig. 3.2.6) in a point-charge model (Burns 1993). Nonetheless, the experimental data are best fitted with a function proportional to  $R^{-3}$  ( $\chi^2 = 0.17$ ), rather than a function proportional to  $R^{-5}$  ( $\chi^2 = 0.26$ ). Other studies indicate similar deviation from the expected theoretical  $R^{-5}$  dependence with crystal-field splitting ( $R^{-8.3}$  in Lebernegg et al., 2008;  $R^{-2}$  in Wang et al., 2018). The energy splitting in the spectra of Nb-substituted Ti oxides deviates from both  $R^{-3}$  and  $R^{-5}$  models, reflecting the difference between probed Nb–O distances and theoretical Ti–O distances (Fig. 3.2.6).

Among reference materials with octahedral Nb, the spectra of  $Nb_2O_5$  show the lowest  $\Delta E$  values (3.06 and 3.28 eV at the  $L_2$ - and  $L_3$ -edges, respectively), slightly higher than previously reported (2.6 and 2.8 eV; Sugiura et al., 1988).  $Nb_2O_5$  powders may differ from each other in the nature and proportion of the polymorphs they contain (Pilarek et al., 2017). Unfortunately, the material investigated by Sugiura et al., 1988 was not characterized by XRD. Our  $Nb_2O_5$  reference consists of several polymorphs in equivalent proportions, with two monoclinic structures (ca. 90 % of  $NbO_6$  octahedra and 10 %  $NbO_5$  polyhedra : Andersson, 1967 and an orthorhombic one ( $NbO_5$  and  $NbO_7$  polyhedra ; Waring et al., 1973 (Fig. 2.3.3c). The presence of these different structures leads to variations in the local environment of Nb which may explain a lower splitting as compared to the other octahedrally-coordinated Nb reference materials.

The  $\Delta E$  value of cerianite spectra, in which Nb occupies a cubic site, is 6/9–7/9 times smaller than in reference materials containing octahedral Nb (Table 3.2.2). Indeed, crystal-field splitting values are lower than expected in cubic coordination (10Dq<sub>c</sub> is 8/9 of 10Dq<sub>o</sub>). Though not detected by XRD (Fig. 2.3.3b), the synthesis of Nb-substituted cerianite can also result in the formation of trace amounts of tetrahedrally-coordinated fergusonite-(Ce) ([Ce, REE]NbO<sub>4</sub>) due to the low solubility of Nb in cerianite (Kolodiaznyi et al., 2016). The theoretical crystal-field

splitting parameter of tetrahedral  $\text{Nb}^{5+}$  is even lower ( $10Dq_t$  is  $4/9$  of  $10Dq_o$ ) possibly explaining the small  $\Delta E$  value of spectra from cubic Nb-substituted cerianite.

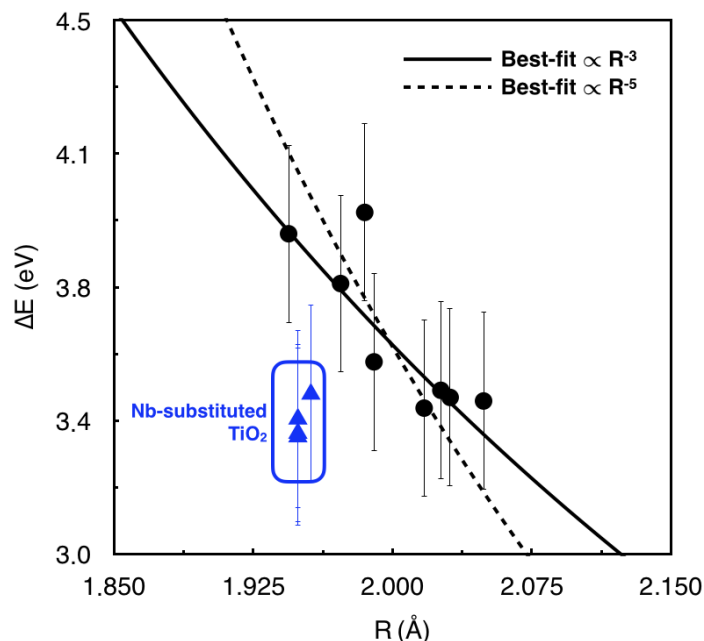


FIGURE 3.2.6 – Dependence between the energy splitting ( $\Delta E$  parameter) at the  $L_3$ -edge and the expected average distance ( $R$ ) between  $^{61}\text{Nb}$ -O or between Fe-O, Ti-O, Ce-O in the case of Nb-substituted reference materials. Experimental data are best fitted with a function proportional to  $R^{-3}$  ( $\chi^2 = 0.17$ ), rather than a function proportional to  $R^{-5}$  ( $\chi^2 = 0.26$ ). Experimental data corresponding to Nb-substituted Ti oxides deviate from both models. The error bars on  $\Delta E$  correspond to the instrumental resolution of 0.25 eV at the Nb  $L_{2,3}$ -edges.

The splitting of the main edge of  $4d^0$  elements increases with increasing cation charge. For  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Mo}^{6+}$  coordinated to oxygen ligands in weakly distorted octahedra, it is 3.2 eV (Galoisy et al., 1999), 3.5–3.9 eV (this study) and 4.5 eV (Bare et al., 1993), respectively. This trend highlights the decrease of the ionic radius with increasing cation charge ( $^{61}\text{Zr}^{4+} = 0.72 \text{ \AA}$ ,  $^{61}\text{Nb}^{5+} = 0.64 \text{ \AA}$ ,  $^{61}\text{Mo}^{6+} = 0.59 \text{ \AA}$ ; Shannon, 1976) demonstrating the high sensitivity of  $L_{2,3}$ -edges XANES spectroscopy to the speciation of  $4d^0$  elements.

### Spectral broadening, charge transfer and site distortion

It is necessary to consider the C features in the fitting procedure in order to avoid an overestimation of the broadening of the B features. Unlike their assignment to  $2p \rightarrow 5s$  transitions (Sugiura et al., 1988), our LFM calculations show that this feature results from hybridization between the  $4d$  orbitals of  $\text{Nb}^{5+}$  and the  $2p$  orbitals of  $\text{O}^{2-}$ , in agreement with the work of Okada and Kotani (1993) on Ti compounds.

The spectra of Nb minerals have a high-energy shoulder of varying intensity at 2378 eV. The high degree of distortion of  $\text{NbO}_6$  octahedra in columbite and niocalite (Table 3.2.1) is not obvious from the fit of their XANES spectra. However, both compounds have a shoulder

(labelled B') of limited intensity (Fig. 3.2.1). Furthermore, spectra of Nb perovskite and pyrochlore display the most intense B' shoulder yet these reference materials are composed of regular octahedra. The intensity of the shoulder is therefore not directly related to the distortion of the NbO<sub>6</sub> octahedra. Spectra of Nb perovskite exhibiting the most intense C feature are also those with the largest B' shoulder. We therefore ascribe the B' shoulder to orbital hybridization. The failure of ligand-field multiplet calculations to reproduce both B' and C features (Fig. 3.2.5) may be due to the differences between the Ti<sup>4+</sup> charge-transfer parameters used here and those of Nb<sup>5+</sup>, which are unknown (Okada and Kotani, 1993).

The distortion of the cation site causes a broadening of the XANES features for Ti<sup>4+</sup> and Zr<sup>4+</sup> (De Groot et al., 1992; Ikeno et al., 2013; Jollivet et al., 2013). In contrast, the broadening of the Nb L<sub>2,3</sub>-XANES features, probed by the FWHM<sub>B/A</sub> parameter, is determined by charge-transfer effects and does not correlate with the degree of distortion of the NbO<sub>6</sub> octahedra. We conclude that the significant contribution of charge-transfer effects to Nb L<sub>2,3</sub>-XANES spectra is related to the covalent character of the Nb–O bonds (Ikeno et al., 2011).

The spectra of Nb-substituted anatase and rutile display the poorest fit quality ( $\chi^2 = 0.2\text{--}0.5$ ) due to poor fitting of the wide B features characterized by slightly convex downward slopes. These compounds have a weak shoulder at 2 378 eV, suggesting the limited effect of charge transfer on the spectra. In addition, another type of broadening is observed at the B feature (2 376–2 377 eV) which could reflect the distortion of the Nb sites (Fig. 3.2.2f). In contrast, only the spectra of Nb-substituted hematite and goethite exhibit A and B features of similar widths, suggesting a symmetrical Nb site rather than the low symmetry of Fe<sup>3+</sup> expected in the highly distorted FeO<sub>6</sub> octahedra. This hypothesis is supported by the good reproduction of the spectra of Nb-substituted hematite in O<sub>h</sub> symmetry using LFM calculations. Despite the different Fe environments and crystal structures of hematite and goethite, their spectral similarities indicate that the effect of distinct ligands (OH<sup>-</sup> vs O<sup>2-</sup>) or changes in the octahedra arrangements (face-, edge- or corner-sharing) are negligible compared to those of the site symmetry and average Nb–O distances.

**Spectral intensity variations and bond covalence.** The intensity ratios ( $I_A/I_B$ ) exhibit low standard deviations in our dataset ( $\sigma = 0.13$  and  $0.20$  at the L<sub>3</sub>- and L<sub>2</sub>-edges, respectively). The low intensity ratio of the L<sub>3</sub>-edge spectrum of Nb-substituted cerianite (0.75) stands out from the other reference materials (1.10 on average for references with octahedrally-coordinated Nb). This can be explained by approximating the intensity ratio to the number of unoccupied states, i.e., 2/3 or 3/2 in regular cubic and octahedral coordination, respectively (Ogasawara et al., 2001). The intensity ratios retrieved from the fitting procedure are not equal to the statistical values because of ligand-field multiplet effects (Ogasawara et al., 2001). However, the intensity ratio at the L<sub>2</sub>-edge of the reference materials with octahedrally-coordinated Nb is close to the statistical value of 3/2 (1.46 on average) because this edge is less affected by multiplet effects (De Groot et al., 1994).

The significance of multiplet effects can be estimated from our simulations through the reduction factor of the Slater-Condon integrals. The range of values of the reduction factor

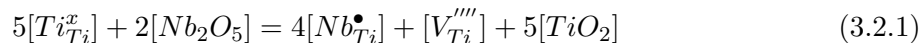
(0.35–0.54) indicates a major contribution from the covalent nature of the Nb–O bonds. These values are remarkably low compared to those around 0.7–0.8 observed in most oxides of 3d elements (De Groot, 2005). The modeling of other Nb compounds, such as CsNbF<sub>6</sub>, requires similar reduction of these parameters down to 40 % (Ogasawara et al., 2001). Therefore, the reduction of the Slater-Condon parameters mirrors the covalent nature of the bonds formed by 4d elements relative to 3d elements (Singh et al., 2017).

### Why combine L<sub>2</sub>- and L<sub>3</sub>-edges XANES spectroscopy ?

As the spectral features are correlated between the L<sub>2</sub>- and L<sub>3</sub>-edges (Appendix C, Fig. 2), the in-depth analysis of only one edge is sufficient to determine the coordination number of Nb<sup>5+</sup> and characterize the Nb local environment. However, the simulation of XANES spectra using CFM and LFM calculations cannot be carried out on a single edge. The lower sensitivity of the L<sub>2</sub>-edge to atomic-multiplets effects involves several pairs of solutions of the 10Dq value and the reduction of Slater integrals that satisfactorily reproduce the L<sub>2</sub>-edge spectra. Only the joint modeling of both edges constrains the reduction of the Slater integrals, because of their higher sensitivity to atomic-multiplet effects (De Groot et al., 1994). The choice for the acquisition and analysis of one or combined edges depends on the precision of the crystallographic information one wants to extract from the spectra.

### Mechanisms of niobium substitution in oxides

**Niobium-substituted Ti oxides.** The discrepancy between the average Ti–O distance in the host structure and the observed Nb–O distances points out specific mechanisms of substitution in Nb-substituted TiO<sub>2</sub> oxides (Fig. 3.2.6). Estimation of the Nb–O distances in Ti oxides by interpolation of the correlation between  $\Delta E$  and  $R^{-5}$  gives values of ca. 2.03 Å for Nb-substituted anatase and ca. 2.01 Å for Nb-substituted rutile. Such an increase of the Nb–O distances is expected from the larger ionic radius of Nb with respect to Ti (<sup>[6]</sup>Nb<sup>5+</sup> = 0.64 Å and <sup>[6]</sup>Ti<sup>4+</sup> = 0.605 Å; Shannon, 1976). Moreover, the symmetry of the Nb<sup>5+</sup> site in TiO<sub>2</sub> is reduced as evidenced by the broadening of the B<sub>3</sub> and B<sub>2</sub> features (Fig. 3.2.2f and Table 3.2.2). Increasing Nb substitution leads to lower  $\Delta E$  and higher FWHM<sub>B/A</sub> (Table 3.2.2), indicating an increased distortion of the Nb sites and increased Nb–O distances. Such distortion of Nb sites and an increase in Nb–O distances with increasing amounts of Nb were also evidenced using EXAFS (1.98 Å and 1.99 Å for Ti<sub>0.97</sub>Nb<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> and Ti<sub>0.92</sub>Nb<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub>, respectively; Gardecka et al., 2015). The mechanism allowing the incorporation of Nb<sup>5+</sup> in rutile and anatase is the formation of one Ti<sup>4+</sup> vacancy for every four Nb<sup>5+</sup> (Sheppard et al., 2006) following conditions of equilibrium and electroneutrality as illustrated by the Kröger-Vink notation :



In geological environments, the substitution of Nb<sup>5+</sup> for Ti<sup>4+</sup> in Ti oxides is also expected to be accommodated by interstitial Fe<sup>3+</sup> in oxidized environments following the substitution  $2Ti^{4+} = Fe^{3+} + Nb^{5+}$  (Ruck et al., 1986) and by Fe<sup>2+</sup> in reducing environments, according to

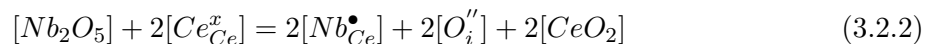
$3\text{Ti}^{4+} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{Nb}^{5+}$  (Giovannini et al., 2020).

Recent EXAFS analyses have highlighted the splitting of the first shell into two Nb-O contributions at 1.88 and 2.01 Å in Nb-substituted anatase (Ribeiro et al., 2020). The increase of Nb-O distances up to ca. 2.01 Å in the latter study and this work could reflect the presence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> clusters in Nb-substituted anatase and rutile (Atanacio et al., 2014), as the values of Nb-O distances in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are also 2.01 Å (Table 1). Even if the formation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> clusters cannot be excluded, the differences between the spectra of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb-substituted TiO<sub>2</sub> (Table 3.2.2) indicate that Nb clustering is not an important process.

**Niobium-substituted Fe oxides.** Octahedral Fe<sup>3+</sup> and Nb<sup>5+</sup> have similar ionic radii, 0.645 Å and 0.64 Å, respectively. The substitution of Nb<sup>5+</sup> for Fe<sup>3+</sup> in goethite is isomorphous (Oliveira et al., 2008). Charge balance may be maintained by substituting 5Fe<sup>3+</sup> for 3Nb<sup>5+</sup>, which induces cation vacancies. Our study shows that Nb-substituted Fe oxides can be reproduced by CFM and LFM calculations in regular O<sub>h</sub> site symmetry even though the initial Fe site has a C<sub>3</sub> symmetry (Figs. 3.2.3b and 3.2.4b). The regularity of the NbO<sub>6</sub> octahedra is also supported by the absence of broadening of features B<sub>3</sub> and B<sub>2</sub> (Fig. 3.2.2c). The alignment of their experimental ΔE values on the trend with respect to theoretical Fe-O distances (Fig. 3.2.6) indicates that the average Nb-O distances are not significantly modified with respect to the average Fe-O distances.

However, EXAFS data on Nb-substituted hematite indicate shorter Nb-O distances (1.87 and 2.05 Å) than the Fe-O distances in hematite (1.92 and 2.11 Å; Silva et al., 2009). The differences between our results and those of Silva et al. (2009) could reflect the high amounts of Nb incorporated in the Fe oxides they synthesized (5 and 10 wt% Nb) or the synthesis protocol. The incorporation of Nb in Fe oxides may result in a symmetrization of the Nb site due to the relaxation of the crystal structure around Nb arising from the induced cation vacancies.

**Niobium-substituted cerianite.** Charge and size differences (0.97 and 0.64 Å, for Ce<sup>4+</sup> and Nb<sup>5+</sup> respectively; Shannon, 1976) limit the substitution of Nb in cerianite. The substitution of Nb<sup>5+</sup> for Ce<sup>4+</sup> was explained by the displacement of Nb<sup>5+</sup> cations from ideal cubic symmetry, leading to oxygen vacancies (Hiley et al. 2018). It has also been suggested that half of the Ce ions become trivalent to account for charge balance (Kolodiazhnyi et al., 2016). The other half of the charge compensation would be accommodated by interstitial oxygens (Kolodiazhnyi et al., 2016; Schaube et al., 2019) according to :



Our simulation of Nb-substituted spectra in O<sub>h</sub> point symmetry (Fig. 3.2.3a) indicates that a Nb<sup>5+</sup>-Nd<sup>3+</sup> co-doping eases the charge balance equilibrium ( $2[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Nb}^{5+}] + [\text{Nd}^{3+}]$ ) and prevents significant distortion of the Nb site by limiting the formation of interstitial oxygen and vacancies.

## IMPLICATIONS

### **Deciphering the origin of the properties of technological Nb-substituted materials**

Some of the synthetic Nb-bearing oxides investigated in this study are meeting technological challenges associated with climate change mitigation or environmental decontamination (e.g., Ma et al., 2020, Ismael, 2020). Among other applications, they are used for dye-sensitized solar cells (Lü et al., 2010), Na-ion battery anodes (Usui et al., 2015), direct solar-to-fuel conversion (Fu et al., 2016), and catalysts for the removal of exhaust-gas nitrogen oxide (Lian et al., 2015). These enhanced physico-chemical properties result from the presence of substituted Nb<sup>5+</sup> leading to oxide mobility and transport properties due to charge unbalancing, interstitial oxygen or vacancies. The properties of these Nb materials may be rationalized by knowledge of the mechanisms of Nb insertion, which can be unveiled by Nb L<sub>2,3</sub>-edges XANES spectroscopy.

### **Upgrading ore processing through quantitative Nb XANES spectroscopy**

The choice of Nb ore-processing strategies depends on the nature of the Nb minerals, their degree of alteration and their crystal-chemical variability. It is essential to correctly characterize the Nb ores to optimize ore processing (Černý and Ercit, 1989). Niobium recovery from pyrochlore ores using amine collectors is used in three processing plants worldwide (Guimarães and Weiss, 2001). Nevertheless, this process induces a significant loss of columbite and Nb-rutile between feed and concentrate (Gibson et al., 2015). Moreover, a high concentration of Fe in pyrochlore, which is a typical feature of hydropyrochlore, reduces its floatability and causes Nb loss during ore processing (Chehreh Chelgani et al., 2012). Niobian rutile has also been identified in the world-class Nb deposit of Araxá, but its significance in the overall Nb budget remains elusive (Neumann and Medeiros, 2015). Therefore, Nb XANES spectroscopy may be a valuable tool for identifying Nb speciation in ore minerals and optimizing ore-processing strategies.

### **Unravelling Nb geochemical behavior in natural systems**

Recent findings in hydrothermal contexts (Andersson et al., 2018; Dietzel et al., 2019) and near-surface conditions (Wall et al., 1996; Chakrabarty et al., 2013; Giovannini et al., 2017) demonstrate the alteration of Nb minerals and question the presumed immobility of Nb (MacLean and Barrett, 1993). The sensitivity of Nb L<sub>2,3</sub>-edges XANES spectroscopy opens the possibility to track Nb mineral speciation in weathered Nb-enriched samples. It could also be used to determine the mechanisms of alteration of primary Nb minerals and reveal the mechanisms of Nb incorporation in newly-formed phases. A combination of bulk and micro-XANES analyses could thus be used to enlighten the molecular-scale and geochemical factors that induce contrasted Nb dynamics in supergene environments as has been done for rare-earth elements (Janots et al., 2015; Chassé et al., 2019; Borst et al., 2020).



### 3.3 Étude de l'environnement électronique du niobium dans les minéraux par spectroscopie XANES au seuil K du Nb

Les seuils L sont sensibles à la distance interatomique moyenne Nb–O dans les minéraux, mais l'effet important des transferts de charge sur les structures des spectres masque les informations relatives à la distorsion du site du Nb. Ces dernières sont pourtant primordiales pour estimer l'affinité du Nb avec les phases porteuses dans les profils d'altération. Afin de contourner cette limitation, nous avons entrepris une étude systématique des spectres au seuil K du Nb. Ces derniers présentent trois régions distinctes (pré-seuil, région XANES et région EXAFS), chacune résultant de phénomènes physiques spécifiques, permettant d'explorer en détail l'environnement local du Nb et notamment la distorsion du site et de quantifier les distances interatomiques estimées qualitativement aux seuils  $L_{2,3}$  (Fig. 3.3.2). Ce travail, résumé dans les lignes suivantes, fait l'objet d'un article soumis le 8 avril 2023 au journal *European Journal of Mineralogy* au cours de la thèse. La version définitive de l'article, acceptée le 20 novembre 2023, peut être retrouvée en *open access*. Les données brutes à télécharger ont le doi suivant : 10.5281/zenodo.7801895.

La première observation que nous pouvons faire concerne la grande diversité des structures spectrales observables au seuil K. Nous avons relié dans un premier temps chaque région du spectre à la structure locale du Nb, en particulier à la distorsion du site, information masquée aux seuils L. L'ajustement des pré-seuils (structure A) met en évidence une relation entre leur intensité et la distorsion du site. Cette corrélation est liée à la rupture de la symétrie du site, ce qui entraîne l'hybridation des orbitales 5p-4d avec des transitions dipolaires  $1s \rightarrow 5p4d$  très intenses (Fig. 3.3.2). En raison de leur symétrie de site plus faibles, les minéraux métamictes présentent des pré-seuils d'intensité plus importante que les minéraux avec des sites de symétrie régulière. La structure juste après le seuil (structure B), résultant de la transition  $1s \rightarrow 4p$  est soumise à des variations en énergie conséquentes (Fig. 3.3.2), avec une séparation en deux pics indicative de la distorsion du site du Nb. Enfin, la position en énergie de la dernière structure (C) est liée à la distance interatomiques moyenne Nb–O dans les minéraux de référence. L'origine précise de la structure C et d'autres structures apparaissant sur certains spectres avant la région EXAFS n'est pas connue et pourrait résulter de plusieurs facteurs tels que des transitions vers des niveaux électroniques np d'énergie plus élevée, des phénomènes de résonance ou encore de diffusion multiple.

L'ajustement couche par couche des oscillations EXAFS des spectres expérimentaux des pyrochlores révèle que la structure locale du Nb diffère des données cristallographiques disponibles dans la littérature. La transformée de Fourier des oscillations EXAFS d'un échantillon d'hydropyrochlore révèle deux pics distincts qui ne peuvent être ajustés qu'en prenant en compte plusieurs distances de premiers voisins Nb–O (Fig. 3.3.2), alors que les études en diffraction indiquent l'existence d'une seule distance Nb–O. L'affinement des données de diffraction sur monocristal du même échantillon ne permet pas de mettre en évidence la présence de plusieurs distances Nb–O. Cette étude comparative du même minéral avec plusieurs techniques différentes démontre la plus grande sensibilité de la spectroscopie EXAFS à l'environnement local du Nb, qui ne peut pas être détecté en diffraction, plus sensible à la structure globale et à la périodicité à grande échelle. Les données EXAFS permettent également de différencier des minéraux de

Nb de composition chimique similaire en donnant accès aux distances interatomiques avec les seconds voisins du Nb permettant de distinguer les octaèdres reliés par arêtes de ceux reliés par sommets. Nous soulignons qu'un tel degré de précision sur la structure locale du Nb ne peut être atteint qu'avec des données acquises dans des conditions optimales, c'est-à-dire à une température de 20 K pour minimiser l'agitation thermique et avec un bon rapport signal sur bruit jusqu'à  $k = 16 \text{ \AA}^{-1}$ . À titre d'exemple, nous montrons la transformée de Fourier du spectre de l'hydropyrochlore jusqu'à  $k = 9 \text{ \AA}^{-1}$ , valeur en dessous de laquelle le second pic correspondant aux autres distances Nb–O n'est pas observable (Fig. 3.3.1).

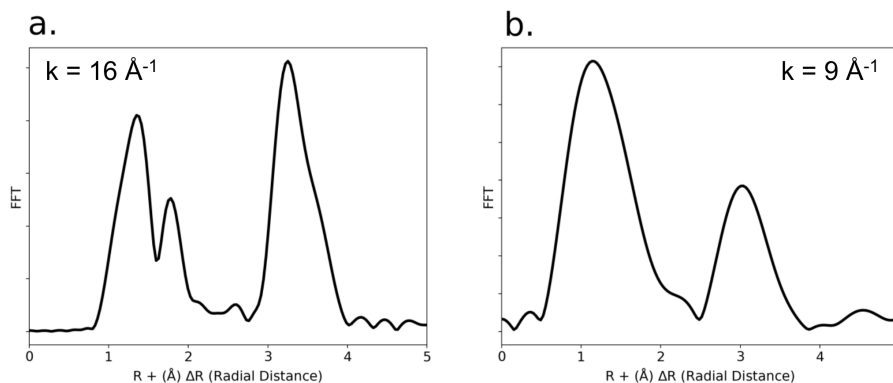


FIGURE 3.3.1 – Transformée de Fourier du spectre d'hydropyrochlore pour des données allant (a) jusqu'à  $k = 16 \text{ \AA}^{-1}$  et (b) jusqu'à  $k = 9 \text{ \AA}^{-1}$ .

L'ajustement couche par couche des oscillations EXAFS permet finalement d'étudier le site du Nb lorsqu'il est substitué à Ti, Fe et Ce dans des oxydes simples retrouvés dans les latérites. Dans les oxydes de Ti, les distances interatomiques Nb–O sont plus grandes que Ti–O en raison du plus grand rayon ionique du Nb en site octaédrique. La substitution Nb–Ti entraîne également l'augmentation des distances entre le Nb et les premiers et seconds voisins Ti par rapport à celles trouvées dans l'anatase pure. L'ajustement des données EXAFS de la cérianite substituée au Nb suggère que le Nb occupe un site tétraédrique régulier avec quatre liaisons pendantes, plutôt qu'un site de coordination cubique pur comme évoqué par l'analyse des seuils L. Enfin, les spectres XANES et l'EXAFS des oxydes de Fe substitués au Nb démontrent que le site du Nb est peu distordu, avec une seule distance Nb–O détectable, ce qui confirme les résultats obtenus par des calculs multiplets et la régularisation du site par relaxation structurale.

Au-delà de ce travail de thèse, la sensibilité des seuils K aux distances interatomiques et à la distorsion du site du Nb permettrait d'expliquer les propriétés physico-chimiques des oxydes substitués au Nb utilisés dans l'industrie et d'en optimiser leur performance. L'acquisition de spectres en micro-faisceau sur ces oxydes, aussi présents dans des contextes hydrothermaux et latéritiques permettrait d'étudier à l'échelle atomique les réactions minéralogiques d'altération et d'en déduire l'affinité du Nb avec ces oxydes.

Révéler l'environnement structural du Nb par spectroscopie XANES et EXAFS au seuil K du Nb

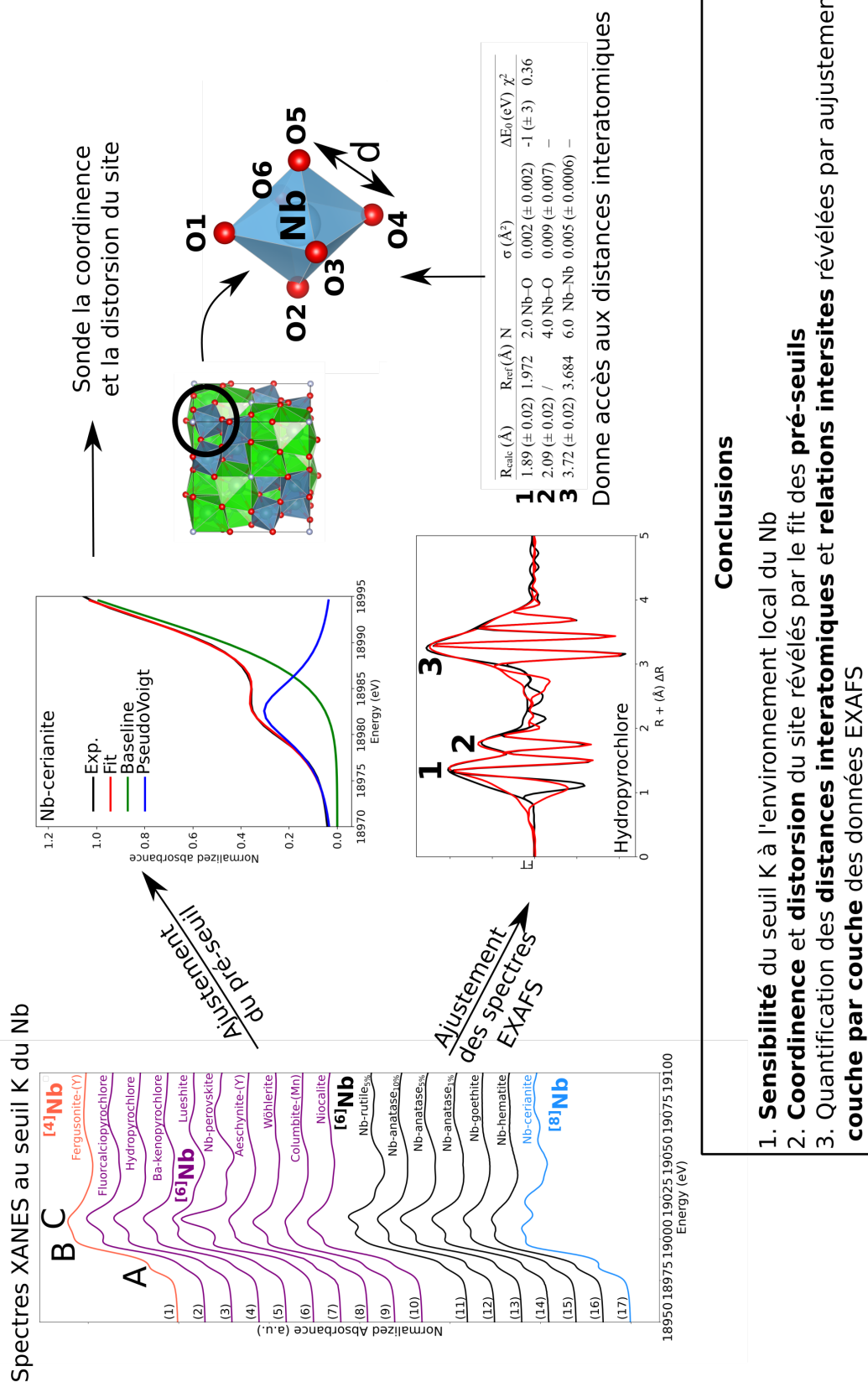


FIGURE 3.3.2 – Résumé de l'étude des spectres XANES et EXAFS au seuil K du Nb.

### 3.4 Article : Atomic-scale environment of niobium in minerals as revealed by X-ray absorption spectroscopy at the Nb K-edge

## Atomic-scale environment of niobium in minerals as revealed by X-ray absorption spectroscopy at the Nb K-edge

Quentin Bollaert<sup>1,\*</sup>, Mathieu Chassé<sup>1</sup>, Guillaume Morin<sup>1</sup>, Benoît Baptiste<sup>1</sup>, Alexandra Courtin<sup>2</sup>, Laurence Galois<sup>1</sup>, Gautier Landrot<sup>3</sup>, Cécile Quantin<sup>2</sup>, Georges Calas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sorbonne Université, Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CNRS 7590, IRD, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, 75005 Paris, France.

<sup>2</sup>Université Paris Saclay, CNRS, UMR8148 GEOPS, 91405 Orsay Cedex.

<sup>3</sup>Synchrotron SOLEIL, LUCIA beamline, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin BP48, 91192 Gif-sur-Yvette cedex, France.

\* Corresponding author : Quentin Bollaert

EUROPEAN JOURNAL OF MINERALOGY

Soumis le 8 avril 2023. Accepté le 20 novembre 2023.

### ABSTRACT

The mineralogy of niobium (Nb) is characterized by multicomponent oxides such as  $AB_2O_6$ ,  $A_{2-x}B_2O_7$ ,  $ABO_4$ ,  $ABO_3$  in which Nb incorporates the B site. Such complex crystal-chemistry prevents their unambiguous identification in natural mineral assemblages. The understanding of the processes controlling Nb ore deposits formation in various geological settings is therefore limited, although Nb is a critical element. In this study, we use X-ray absorption spectroscopy (XAS) at the Nb K-edge to investigate the local atomic-scale structure around Nb in a large set of natural and synthetic minerals of geological and technological importance. Our X-ray absorption near-edge structure (XANES) data at the Nb K-edge show three major features of variable position and intensity, than can be related to the local distortion and coordination number of the Nb site. Shell-by-shell fits of the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) data reveal that the  $NbO_6$  octahedra are distorted in a variety of pyrochlore species. At least two distinct first-shells of O atoms are present while reported crystallographic data yield regular octahedra in the same minerals. Next-nearest Nb–Nb distances in pyrochlore and Nb-bearing perovskite mirror a corner-sharing  $NbO_6$  network whereas the two Nb–Nb distances in columbite are typical of edge- and corner-sharing  $NbO_6$  octahedra. Such resolution on the Nb site geometry and the intersite relationships between the next-nearest  $NbO_6$  octahedra is made possible by collecting EXAFS data under optimal conditions at 20 K and up to  $16 \text{ \AA}^{-1}$ . The local structure around substituted  $Nb^{5+}$  in  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  and  $Ce^{4+}$  oxides suffers major changes relative to the unsubstituted structures. The substitution of  $Nb^{5+}$  for  $Ti^{4+}$  in anatase leads to the increase in the interatomic distances between Nb and its first and second  $Ti^{4+}$  neighbors. The substitution of  $Nb^{5+}$  for  $Ce^{4+}$  in cerianite reduces the coordination number of the cation from eight to four and the Nb–O bonds are shortened compared to Ce–O ones. In hematite,  $Nb^{5+}$  occupies a regular site whereas the  $Fe^{3+}$  site is strongly distorted suggesting major site relaxation due to charge mismatch. The sensitivity of XANES and EXAFS spectroscopies at the Nb K-edge to the local site geometry and next-nearest neighbors demonstrated in this study would help decipher Nb speciation and investigate mineralogical reactions of Nb minerals in mining contexts such as hydrothermal and lateritic deposits.

Keywords : *niobium, local structure, XANES, EXAFS, K-edge, pyrochlore, perovskite, metamictization,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ .*

## INTRODUCTION

Niobium (Nb) is an uncommon 4d transition element moderately enriched in the upper continental crust relative to the solar system abundances (ca. 12 ppm vs 1.44 ppm in CI chondrites, Rudnick and Gao, 2014). Niobium enrichment is associated with the formation of carbonatitic or alkaline-peralkaline granitic melt with bulk contents typically reaching 300–400 ppm and leading to the crystallization of Nb minerals (Chakhmouradian, 2006). Such unusual melts result from the combination of multiple fluid-related events including partial melting, fractional crystallization, liquid immiscibility, or hydrothermal remobilization (Yong et al., 2022). Deciphering the existence and relative contribution of each of these processes to Nb enrichment remains challenging (Williams-Jones and Vasyukova, 2022).

Minerals from the pyrochlore supergroup ( $A_{2-x}B_2(O,OH)_6(OH,F,H_2O)_{1-y}$ ) are the most abundant ore minerals used for Nb production. This critical metal is essential to the manufacture of high-strength low-alloy steel (HSLA) and vacuum-graded superalloy (Silveira and Resende, 2020). Weathering-resistant pyrochlore concentrated in Brazilian laterites represents 91 % of the global Nb production with only two active mines. As the demand is expected to increase by 6 % per year until 2030 (Alves and Coutinho, 2015), diversification of Nb sources is needed to ensure its supply (Omar and Veiga, 2021). Current exploration projects focus on pyrochlore ores from carbonatite (Elk Creek, Mrima Hill, Panda Hill) and alkaline granitic (Kanyika) complexes. Other minerals such as metasomatic fersmite  $[(Ca,Ce,Na)(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)_6]$  may be economically viable in the Aley carbonatite (Chakhmouradian et al., 2015). Small strategic deposits, such as the columbite placers in French Guiana, could also secure a country's national supply (Gourcerol et al., 2020). Additional Nb sourcing could arise from by-products of active mines including columbite-group minerals  $[(Fe,Mn)Nb_2O_6]$  (Bastos Neto et al., 2009), aeschynite-group minerals  $[(Ce,Ca,Th)(Nb,Ti)_2O_6]$  (Smith et al., 2015) and loparite-lueshite solid solution series  $[(Na,REE)(Ti,Nb)_2O_6-NaNbO_3]$  (Kogarko et al., 2002). These  $AB_2O_6$  and  $ABO_3$  phases exhibit complex crystal-chemistries with cation vacancies, anion substitutions (hydroxyl groups, chlorine, fluorine) and water incorporation leading to a range of compositions (Mitchell, 2015) that are intricate to differentiate based on chemical characterization techniques (Ercit, 2005). The use of diffraction techniques is also complicated by frequent metamictization (Ewing, 1975). Yet, unequivocal determination of Nb mineral species is required to track the geological and geochemical genesis of Nb deposits (Liu et al., 2020) and estimate the economic viability of potential Nb deposits (Mitchell, 2015).

Due to their interesting physico-chemical properties, Nb-bearing phases are also of interest to the industry, in particular to implement low-carbon technologies. Ideal pyrochlore-type materials are considered as a superstructure of fluorite with eight atoms in the unit cell with a structure similar to natural pyrochlore (Subramanian et al., 1983). The high ionic and electric conductivity of pyrochlore result from their high flexibility and anion mobility, which are useful for solid oxide fuel cells, hydrogen production, and catalytic application (Anantharaman and Dasari, 2021). Perovskite-related phases, including Nb-bearing perovskite  $[(Na,REE,Ca,Sr,Th)(Ti,Nb)O_3]$ , which consist of a cubic close-packed structure with corner-shared oxygen octahedra linked in three dimensions, have major applications in electroceramics (Bhalla et al., 2000). High oxide conduction in these structures is achieved by the formation of oxygen vacancies created through the

partial substitution of low-valent cation for the sixfold-coordinated B site cation (Nb, Ti) (Gouget et al., 2019). Sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) remains one of the most enigmatic perovskite-like structure with several temperature-dependent polymorphs and the structure of its natural analogue (lueshite) remains debated (Mitchell et al., 2018). Materials such as  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  have a wide range of applications including electrode for solid oxide fuel cells (Heinzmann et al., 2016), photocatalysts (Chong et al., 2010), and water splitting for hydrogen production (Ashraf et al., 2020), respectively. The doping of such materials with cations such as  $\text{Nb}^{5+}$  can enhance their physico-chemical properties with respect to their undoped counterparts (Siriya et al., 2020; Badoo et al., 2021). Since the improved properties of these oxides arise from charge unbalancing, interstitial oxygen or vacancies induced by the incorporation of  $\text{Nb}^{5+}$  in the crystal lattice, the determination of the local environment of Nb in these materials would help rationalize the origin of their enhanced physico-chemical properties.

So far, Nb K-edge XANES and EXAFS spectroscopies have been used to determine the local structure of Nb in synthetic oxides (Yoshida et al., 1992; Froideval et al., 2008; Haverkamp et al., 2022) and to determine the redox state of Nb in reducing conditions (Cartier et al., 2015). Only a few studies used this technique to decipher the local structure around the  $\text{Nb}^{5+}$  ion in crystalline (Piilonen et al., 2006) and metamict minerals (Nakai et al., 1987; Greeger et al., 1988). Here, we report a systematic analysis of the Nb K-edge XANES and EXAFS spectra in order to decipher the local atomic environment around Nb in ore minerals depending on their crystal-chemistry and in Nb-doped compounds of unknown structure.

## MATERIALS

A set of 18 mineral compounds (Table 3.4.1), representative of Nb mineralization types, mineral groups and industrial materials was selected in order to study the local structural environment of this element at the atomic-scale using X-ray absorption spectroscopy at the Nb K-edge.

### Natural niobium reference minerals

The selected natural compounds are oxides and silicates in which  $\text{Nb}^{5+}$  occurs in sixfold coordination except for fergusonite-(Y) and Nb-doped cerianite, in which  $\text{Nb}^{5+}$  is expected to occur in fourfold and eightfold coordination, respectively. The names given to pyrochlore samples follow IMA nomenclature scheme based on the dominant valence rule (Atencio, 2021). The prefixes ‘U-rich’ and ‘Ba-rich’ were added to characterize oxynatropyrochlore and kenopyrochlore samples, respectively, for petrogenetic purposes (Bhattacharjee et al., 2022). The possibilities of names for zero-valent-dominant pyrochlore (dominated by vacancies or  $\text{H}_2\text{O}$  at both A- and Y-sites) such as that from Lueshe (Congo) are multiple in IMA’s classification. In this study, Lueshe’s pyrochlore is named ‘hydropyrochlore’. Nonetheless, due to the uncertainties concerning the dominance of  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$  over vacancies, it could also be hydrokenopyrochlore or hydroxykenopyrochlore. Structural details from available crystal structure data are given in Table 3.4.1.

## Synthetic niobium-doped reference minerals

Since anatase, rutile, hematite, goethite and cerianite can concentrate Nb but macroscopic individual Nb-bearing crystals are rarely found in natural contexts, these minerals were synthesized with Nb concentrations representative of natural enrichment, i.e. within the 1 to 10 wt% Nb range. In these minerals, Nb<sup>5+</sup> is expected to substitute for cations such as Ti<sup>4+</sup> (rutile and anatase), Fe<sup>3+</sup> (hematite and goethite) and Ce<sup>4+</sup> (cerianite). These cations are sixfold coordinated except for Ce<sup>4+</sup> which is eightfold-coordinated in cerianite. The procedures of these syntheses are described in details in Bollaert et al. (2023b). X-ray diffraction patterns of the synthetic samples show the absence of mineral impurities (Fig. 2.3.2 and 2.3.3), suggesting that Nb was incorporated in the structure of the targeted mineral phases. The local structure around Nb was further studied by EXAFS spectroscopy as detailed thereafter.

### DATA COLLECTION AND ANALYSIS

## X-ray absorption spectroscopy (XAS)

### Data collection

Nb K-edge XAS scans were collected over the 18,700 to 20,000 eV energy-range on the SAMBA beamline at SOLEIL (Orsay, France) (Fonda et al., 2012) and BM23 beamline (Mathon et al., 2015) at ESRF (Grenoble, France). The XANES region corresponds to about the first 50 eV above the energy of the edge (ca. 18,990-19,040 eV). The energy range for the EXAFS region is between the end of the XANES region up to 20,000 eV.

Seventeen of the 18 selected samples were analyzed on the SAMBA beamline. It is equipped with a Si(220) monochromator providing a 2 x 0.5 mm (H x V) monochromatic beam with an energy resolution of ca. 1 eV, i.e. better than the large core-hole lifetime of 4.14 eV (Krause and Oliver, 1979). The samples were analyzed at 20 K in a liquid He cryostat to limit thermal damping of EXAFS oscillations. Each scan was obtained in 170 s and featured 1625 data points with a ca. 0.8 eV step. The spectrum of fergusonite-(Y) was collected in transmission mode on the BM23 beamline at room temperature. Scans of 430 data points with a ca. 4.8 eV step were acquired.

Multiple scans were collected for each sample until observing no significant improvement in the signal-to-noise ratio. Two to 6 scans were collected in transmission mode for the natural Nb-rich samples (> 5 wt%). Spectra were collected on cellulose-diluted pellets in order to optimize the absorption length to ca. 2 and the edge-jump to ca 1.5. Up to 30 scans were collected in fluorescence mode for the Nb-doped synthetic reference compounds containing 1 wt% Nb.



Minerals	Ideal Formula	Expected Structure	M–O range (Å)	DI (%)	Location	Reference
Fergusonite-(Y)	YNbO <sub>4</sub>	Isolated NbO <sub>4</sub> tetrahedra sharing edges with YO <sub>8</sub> polyhedra	<sup>[4]</sup> <b>Nb-bearing references</b> 1.802–1.813	0.3	Malasy	Guastoni et al. (2010)
U-rich oxynatropyrochlore Fluorocalciopyrochlore	(Na, Ca, U) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (Ca, Na) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F	Completely metanitic Corner-sharing NbO <sub>6</sub> octahedra sharing edges with A site cation	<sup>[6]</sup> <b>Nb-bearing references</b> 1.997 1.941	0.0 0.0	Woodcox, USA Tatarka, Russia	Hogarth and Horne (1989) Perrault (1968)
Hydroxyrochlore Ba-rich kenopyrochlore Lueshite	(H <sub>2</sub> O, □)Nb <sub>2</sub> (O, OH) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) (□, Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> NaNbO <sub>3</sub>	Perovskite structure with interconnected NbO <sub>6</sub> octahedra with interstitial Na Perovskite structure with inter-connected NbO <sub>6</sub> octahedra with interstitial Ca Corner- and edges-sharing NbO <sub>6</sub>	1.972 1.970 1.970–1.981	0.0 0.0 0.2	Lueshe, Congo Bingo, Congo Lueshe, Congo	Bonazzi (2006) Groult et al., (1975) Mitchell et al. (2018)
Niobian perovskite	CaTi <sub>1-2x</sub> Fe <sub>x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	Perovskite structure with inter-connected NbO <sub>6</sub> octahedra with interstitial Ca Corner- and edges-sharing NbO <sub>6</sub>	1.972–2.005	0.6	Oka, Canada	Chakmouradian and Mitchell (1998)
Aeschynite-(Y)	(Y, Ln, Ca, Th)(Ti, Nb) <sub>2</sub> (O, OH) <sub>6</sub>	Corner- and edges-sharing NbO <sub>6</sub>	1.876–2.146	3.7	Risal, Norway	Bonazzi and Menchetti (1999)
Wöhlerite	Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> ZrNb(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F	Isolated NbO <sub>6</sub> octahedra sharing corners and edges with SiO <sub>4</sub> , ZrO <sub>6</sub> , NaO <sub>7</sub> , CaO <sub>8</sub>	1.911–2.274	5.2	Telemark, Norway	Mellini and Merlino (1979)
Columbite-(Mn)	(Mn, Fe)(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Chains of edge-sharing NbO <sub>6</sub> octahedra	1.800–2.281	6.0	Musha, Rwanda	Wenger et al. (1991)
Niocalite	Ca <sub>7</sub> Nb(Si <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )O <sub>3</sub> F	Isolated NbO <sub>6</sub> octahedra sharing edges and corners with CaO <sub>6</sub> octahedra	1.885–2.259	6.1	Oka, Canada	Mellini (1982)
Rutile (5 wt% Nb)	TiO <sub>2</sub>	<sup>[6]</sup> <b>Nb-bearing synthetic references</b> Edge and corner-sharing TiO <sub>6</sub> octahedra (2 edges are shared with each other) Edge-sharing TiO <sub>6</sub> octahedra (4 edges are shared with each other)	1.947–1.982	0.6		Meagher and Lager (1979)
Anatase (1.5, 10 wt% Nb)	TiO <sub>2</sub>	Edge-sharing TiO <sub>6</sub> octahedra (4 edges are shared with each other)	1.934–1.980	1.0		Horn et al. (1972)
Goethite (1 wt% Nb)	α-FeOOH	Chains of edge-sharing FeO <sub>6</sub> octahedra joined by corner-sharing FeO <sub>6</sub>	1.933–2.106	3.8		Yang et al. (2006)
Hematite (1 wt% Nb)	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Face and edge-sharing FeO <sub>6</sub> octahedra	1.946–2.116	4.2		Blake (1965)
Cerianite (1 wt% Nb)	CeO <sub>2</sub>	<sup>[8]</sup> <b>Nb Synthetic samples</b> Edge-sharing CeO <sub>8</sub> polyhedra	2.343	0.0		Zaitsev et al. (2011)

TABLE 3.4.1 – Structural and chemical information on the studied Nb mineral compounds. The M–O distances (Å) correspond to Nb–O bonds except for aeschynite (Ti–O distances) and for Nb-doped Ti, Fe and Ce oxides (Ti–O, Fe–O and Ce–O distances). The distortion index (DI) is calculated as defined by Baur, 1974. Lueshite, Nb perovskite, wöhlerite, columbite-(Mn), niocalite samples were provided by École Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMMP). Fergusonite-(Y), fluorocalciopyrochlore, hydroxyrochlore, Ba-rich kenopyrochlore, and aeschynite-(Y) were provided by the mineral collection of Sorbonne Université (SU). Uranium-rich oxynatropyrochlore sample is a fragment of sample number 214 (HU 1024503) studied in Lumpkin and Ewing (1995).

## Data analysis

Data were merged, normalized and background subtracted using the Larch package (Newville, 2013). The  $E_0$  value was fixed to 18,993 eV that corresponds to the maximum of the first derivative of  $\mu(E)$  of the Nb K-edge XANES spectra. EXAFS data were background subtracted using a cubic spline function with `rbkg` parameter set to the default value of 1. The normalized EXAFS oscillations were  $k^3$ -weighted and Fast Fourier-transformed (FFT) from  $k$ -space to  $R$ -space to obtain a radial distribution function (RDF) around central Nb atoms. Before FFT calculation, a Kaiser-Bessel window with a Bessel weight (`dk`) of 2 was applied over the 2.5–16  $\text{\AA}^{-1}$   $k$ -range for the natural Nb-rich compounds. FFT was calculated over the 2.–12  $\text{\AA}^{-1}$  range for the Th-bearing natural compounds because of the Th  $L_3$ -edge at ca. 19,690 eV. The same range was applied to Nb-doped synthetic samples due to low Nb content (ca. 1 wt%).

In order to examine the local environment around the central absorber (Nb) and the interatomic distances to its next-nearest neighbor atoms, shell-by-shell fitting of the Nb K-edge EXAFS data was performed in  $k$ -space using backscattering phase and amplitude functions generated by the FEFF 8 code. Fit quality was estimated by a reduced  $\chi_R^2$  of the following form : 
$$\chi_R^2 = \frac{N_{idp}}{(N_{idp} - N_p)\epsilon_i^2 N_{points}} \sum_{i=1}^{N_{idp}} (k^3\chi(k)_{exp} - k^3\chi(k)_{calc})^2$$
, where  $N_{idp} = (2\Delta k\Delta R)/\pi$  is the number of independent parameters,  $N_p$  is the number of free fit parameters,  $N_{points}$  is the number of data points and  $\epsilon_i$  is the estimated quadratic average of the data noise (Ravel and Newville, 2005). For the Nb minerals, phase shift and amplitude functions were extracted using the Feff8 code based on reported crystallographic data (Table 3.4.1). For Nb-doped compounds, the phase shift and amplitude functions of the examined paths were obtained by substituting the central atoms (Fe, Ti, Ce) for Nb. Depending on the shape of the FFT, the first two, three or four single-scattering paths were taken into account in the fitting procedure. Fit parameters include the interatomic distances ( $R$ , in  $\text{\AA}$ ), a Debye-Waller factor ( $\sigma^2$ , in  $\text{\AA}^2$ ) which is a measure of the effects of structural and vibrational disorder on the EXAFS signal, the difference between the theoretical threshold energy and experimentally determined threshold energy ( $\Delta E_0$ , in eV). Coordination number around the absorber was fixed to the expected value for most minerals of known structure (except for fluorcalciopyrochlore sample) but this parameter was fitted for Nb-doped oxides (Nb-substituted hematite, cerianite, anatase and rutile) of unknown local environment. Estimates of the uncertainties on the fitted parameters are made according to the standard statistical treatment of experimental data (Bevington and Robinson, 1993; Newville and Ravel, 2020). Such derived uncertainties reflect the uncertainties and correlations between variables.

## Electron probe microanalyses (EPMA)

Electron probe microanalysis (EPMA) was performed on a CAMECA SXFive EPMA equipped with five wavelength-dispersive spectrometers (WDS) at the Centre d'Analyse des Minéraux de Paris (CAMPARIS). An accelerating potential of 15 keV and a sample current of 40 nA for major elements and 299 nA for minor ones were used to analyze the chemical composition of the natural samples. Wavelength-dispersive spectroscopy analyses were performed using the following standards : albite for Na, diopside for Mg, Si and Ca, orthoclase for Al and K,  $\text{MnTiO}_3$

for Mn and Ti, hematite for Fe, BaSO<sub>4</sub> for Ba, topaz for F, LiNbO<sub>3</sub> for Nb, metallic Ta for Ta, SrSi for Sr, zircon for Zr, galena for Pb, monazite for Th, uraninite for U and allanite-(Y) for Y, La, Ce, Nd. The crystal-chemical composition of the geological references can be found in Tables 2.3.8 and 2.3.9 (Chapter 2).

### Single X-ray diffraction (XRD)

The single crystal of hydropyrochlore was mounted on a kapton loop and the diffraction data were recorded at the X-ray diffraction platform of the IMPMC with an Oxford Diffraction (Rigaku) Xcalibur S 4-circle diffractometer using MoK $\alpha$  wavelength. The diffractometer is equipped with a graphite monochromator and a Sapphire CCD detector. The data were processed with the CrysAlisPro software (CrysAlisPro 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015).

The structure was solved with Shelxt (Sheldrick, 2015). The stoichiometry was attributed according to elemental analysis using EPMA analysis. Further attempts to freely refine the occupancies of some sites were unsuccessful or lead to correlations and bad results. The structure was refined by full-matrix least-square method on structure factors with Shelxl-2014 (Sheldrick, 2015) using Olex2 interface (Dolomanov et al., 2009). Further details regarding the data collection and structure refinements are given in Appendix D.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Relationship between niobium site geometry and K-edge XANES spectroscopic properties

Three distinct features are observed in the Nb K-edge XANES spectra of the studied compounds (Fig. 3.4.1) : a pre-edge feature (A) at ca. 18,983 eV, a B feature at ca. 18,999 eV and a C feature at ca. 19,012 eV. The pre-edge feature was fitted (Fig. 3.4.2) using a pseudo-Voigt, combined with a Gaussian function to account for the baseline (Wilke et al., 2005). Best results were obtained using pseudo-Voigts with a Lorentzian to Gaussian component of 0.99 (Fig. 3.4.2). By analogy with 3d elements, the pre-edge feature of 4d elements results from weakly quadrupole-allowed  $1s \rightarrow 4d$  transition (Farges, 1996; Laplaza et al., 1996). Upon breaking centrosymmetry, 5p-4d hybridization has a dramatic influence on the intensity of the pre-edge feature by allowing dipolar  $1s \rightarrow 5p-4d$  transitions (Getty et al., 2008).

The intensity and energy of the pre-edge vary from 0.16–0.31 over the 18,982–18,985.5 eV energy range (Table 3.4.2). Pre-edge features in pyrochlore spectra are of lower intensity (0.20–0.23) and located at higher energy (18,983–18,984 eV) than for most other Nb minerals spectra, indicating a lower degree of distortion of the Nb site (Yamamoto, 2008). However, the pre-edge feature of U-rich oxynatropyrochlore spectrum is more intense (0.26) and located at higher energy (19,985 eV) than the other pre-edges of pyrochlore spectra (Table 3.4.2). This increase in the pre-edge feature has been related to the loss of site symmetry due to radiation damage (Greggor et al., 1988). Spectra of Nb minerals with the most intense pre-edge features (0.24–0.26) such as wöhlerite, columbite (Fig. 3.4.2b) and niocalite are those of the compounds with the highest degree of Nb site distortion. Despite the weak distortion of Nb sites in Nb perovskite (Fig. 2a), the fit of the pre-edge of Nb perovskite spectrum reveals the contribution of a small shoulder

that may be assigned to charge transfer between the 4d orbitals of Nb<sup>5+</sup> and the 2p orbitals of O<sup>2-</sup> (Bollaert et al., 2023b), which may enhance the transition momentum of the electric dipole transition (Westre et al., 1997). The pre-edge feature in the Nb-doped cerianite spectrum stands out by its sharp and intense pre-edge (0.31) at low energy (18,982.6 eV) (Table 3.4.2). Such intense pre-edge feature may reflect the breaking of centrosymmetry of the eight-fold site upon Nb<sup>5+</sup> for Ce<sup>4+</sup> substitution. We note that the pre-edge feature in Nb-doped anatase spectrum (Table 3.4.2) with 10 wt% Nb is more intense (0.250) than those with 1 and 5 % Nb (0.220). This difference indicates an increasing distortion of the local structure with increasing amounts of Nb in the anatase structure, which is corroborated by the increase of the a unit-cell parameter (Usui et al., 2015).

The position and intensity of the B feature, which is assigned to a 1s → 4p transition, are subject to variations in the 18,997–19,004 eV range (Fig. 3.4.1a). The B feature in the columbite and lueshite spectra is split into two poorly resolved features including a low-intensity shoulder at 19,004 eV, which has been used to show the high degree of distortion of NbO<sub>6</sub> octahedra in columbite (Piilonen et al., 2006). The high-energy position of the B feature in lueshite spectrum (19,003 eV) can be related to multiple scattering paths involving second-nearest neighbors (Farges and Rossano, 2000). In the spectrum of Nb-doped cerianite, the B feature is split into two well-marked B<sub>1</sub> and B<sub>2</sub> features (at 18,998 and 19,006 eV, respectively).

The energy position of the C feature varies from 19,010 to 19,022 eV among the spectra of natural Nb minerals (Fig. 3.4.1) reflecting the wide range of variation in Nb–O distances. The XANES spectra of columbite, wöhlerite, niocalite with a low energy C feature (ca. 19,010 eV) are also those with the longest Nb–O distances whereas minerals with shortest Nb–O distances like pyrochlores exhibit a shift of the C spectral feature towards higher energies (Table 3.4.1). This correlation between the position of the C feature and the bond distance between the absorber and the first scatterer has been evidenced between different transition elements such as Cr, Mn, V, Ti (Bianconi et al., 1985) but also for the same absorbing atom in different minerals (Farges and Rossano, 2000). All the visible features (Fig. 3.4.1a) above the B feature may arise from a transition to higher energy np states, shape resonance and multiple scattering (Wong et al., 1984; Borg et al., 2012).

The XANES spectrum of Nb perovskite also displays the most intense C feature (Fig. 3.4.1), which is consistent with a limited distortion of the NbO<sub>6</sub> octahedra (Farges and Rossano, 2000). Apart from the C feature, the well-defined features of low intensity especially visible in the spectrum of Nb perovskite (but also in the lueshite spectrum) occurring a few tens of electronvolts after the edge-jump (Fig. 3.4.1) correspond to multiple scattering which may involve strong ordering of the next-nearest-neighbor atoms (Mountjoy et al., 2000).

The spectra of fergusonite-(Y) and aeschynite-(Y) exhibit broad and weak C features, similar to the spectrum of U-rich oxynatropyrochlore, which may indicate a broad distribution of Nb–O bond lengths and the loss of long-range periodicity. This similarity but also their intense pre-edge features (0.229 and 0.250) may reflect the metamictization of aeschynite-(Y) and fergusonite-(Y) structures, common in these radionuclide-rich phases (Ewing, 1975).

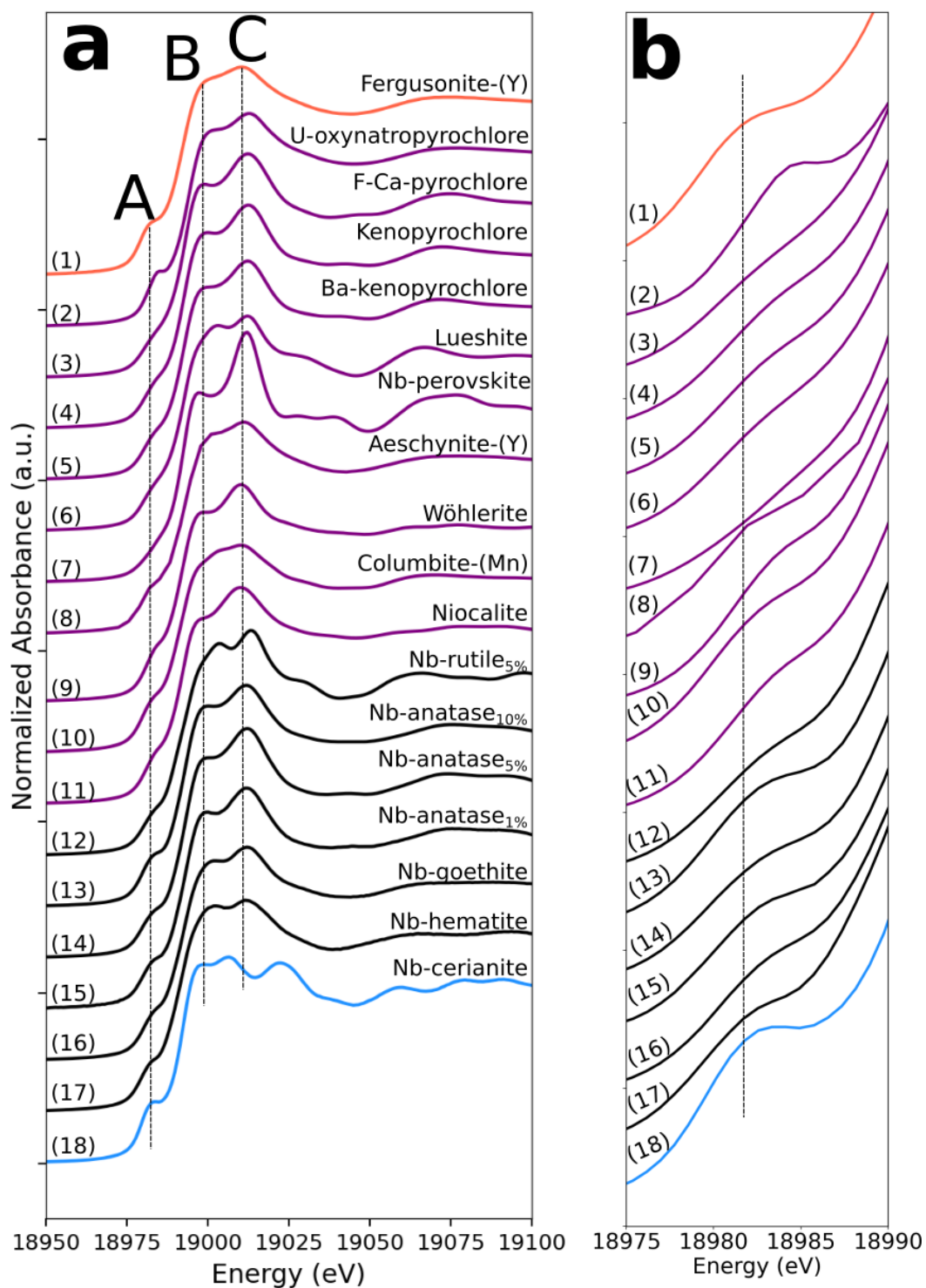


FIGURE 3.4.1 – Niobium K-edge XANES spectra of the range of compounds studied. (a) XANES region and (b) close-up on the pre-edge feature. Niobium is present as  $\text{Nb}^{5+}$  ion in sixfold coordination in all phases analyzed except for Nb-doped cerianite (18) and fergusonite-(Y) (1) in which  $\text{Nb}^{5+}$  is expected to be eightfold- and fourfold-coordinated, respectively. The vertical lines are aligned on the features of fergusonite-(Y) for comparative purposes.

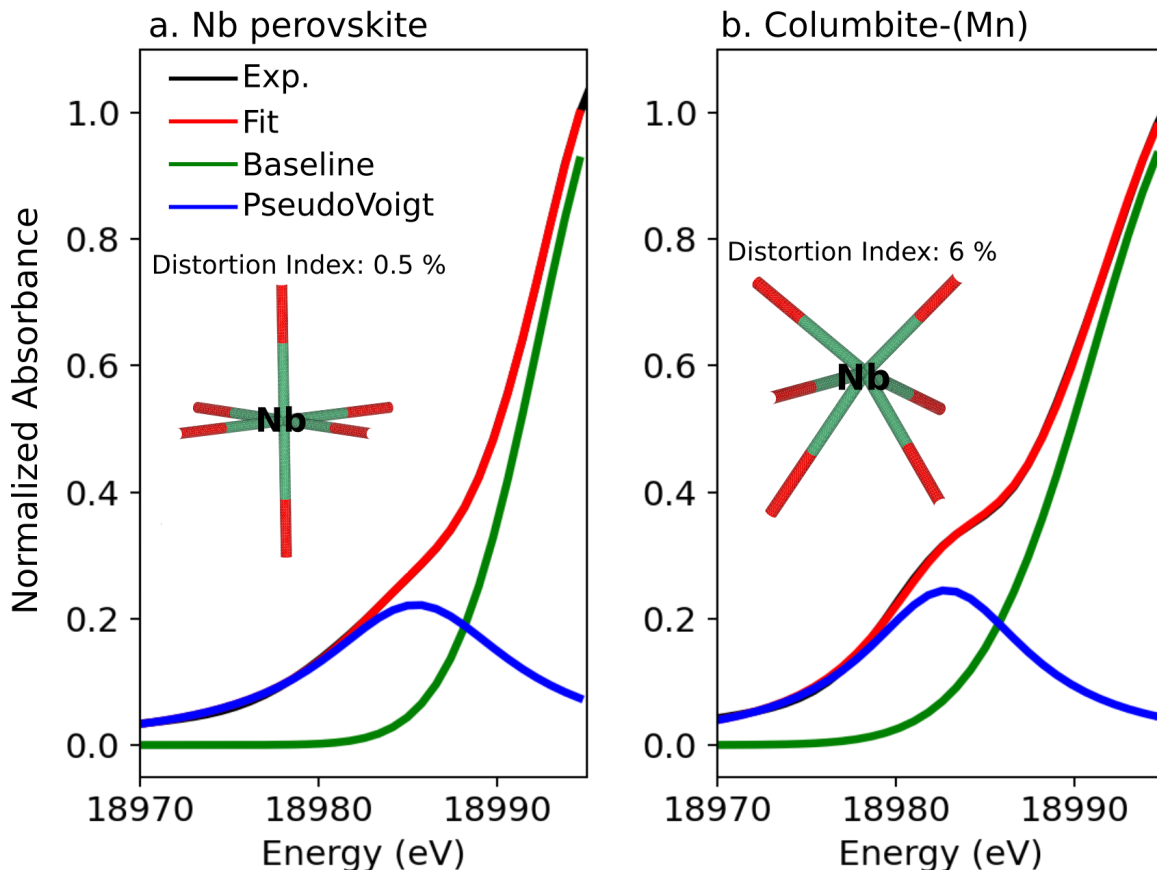


FIGURE 3.4.2 – Pre-edge analysis of the Nb K-edge of (a) Nb perovskite and (b) columbite-(Mn) evidencing the sensitivity of the pre-edge to the Nb site geometry. The black and red spectra correspond to experimental (Exp.) and fitted data (Fit.), respectively. The blue line represents the pre-edge feature fitted with one pseudo-Voigt (the fitted relative weight of Lorentzian to Gaussian component is 0.99 in all samples). The green line corresponds to a fitted Gaussian background (Wilke et al., 2005).

### Revisiting the local structure of niobium in pyrochlore through EXAFS spectroscopy

The differences evidenced in the XANES spectra of pyrochlores reflect distinct Nb local environments that can be confirmed by shell-by-shell fitting analysis of the EXAFS data. The FFT spectra of pyrochlore (Fig. 3.4.3) exhibit two contributions in the 1–2 Å range (uncorrected for phase-shift). The fit of the fluorocalciopyrochlore spectra using the crystal-structure of Perrault (1968) (Appendix D, Fig. 1), in which Nb<sup>5+</sup> occupies regular octahedra, does not reproduce the second FFT peak at ca. 1.7–2.0 Å (uncorrected phase-shift). To obtain consistent fits to the data ( $\chi_R^2 =$  ca. 0.3, Fig. 3.4.3a), it is necessary to take into account for two Nb–O paths (3.4 O<sub>1</sub> at 1.90 Å and 2.6 O<sub>2</sub> at 2.04 Å). Even though fluorocalciopyrochlore is one of the most common species of pyrochlore (Nasraoui et al., 1999; Thompson et al., 2002), only one recent study has investigated the structure of fluorocalciopyrochlore with X-ray powder diffraction, reporting a regular Nb site with a single coordination shell at 2.00 Å (Guowu et al., 2016). Crystallographic data on fluorine-calcium-enriched pyrochlore also yield a regular NbO<sub>6</sub> site but with different

Nb–O distances, 1.90 and 1.97 Å for Perrault (1968) and Bonazzi (2006), respectively. The only Nb K-edge EXAFS data on a natural pyrochlore sample show only the first neighbor contribution in the FFT spectrum (Piilonen et al., 2006), although the chemical composition and the XANES spectra of this fluorcalciopyrochlore are similar to our data. This difference may result from the quality of our EXAFS data which were collected at 20 K and up to 16 Å<sup>-1</sup>, which enhances EXAFS data accuracy.

Sample	Intensity (a.u.)	Energy (eV)	Area (a.u.)	FWHM (eV)	1000 · $\chi^2$
Rutile 5% Nb	0.163	18982.71	3.16	12.32	14.73
Fluorcalciopyrochlore	0.200	18983.93	4.01	12.76	4.50
Lueshite	0.203	18983.71	3.94	12.37	5.04
Ba-rich kenopyrochlore	0.214	18983.67	3.99	11.86	5.03
Hematite	0.215	18982.14	3.77	11.16	10.71
Goethite	0.216	18983.17	3.90	11.46	8.85
Anatase 5% Nb	0.218	18982.90	3.88	10.84	2.68
Anatase 1% Nb	0.220	19882.78	3.63	10.50	3.21
Nb perovskite	0.221	18985.45	4.51	12.95	2.57
Hydropyrochlore	0.226	18984.00	4.16	11.72	4.33
Aeschynite-(Y)	0.229	18982.79	3.79	10.57	1.62
Niocalite	0.240	18983.95	4.21	11.13	6.20
Columbite-(Mn)	0.245	18982.83	4.31	11.20	7.42
Fergusonite-(Y)	0.250	18982.24	3.99	10.17	13.45
Anatase 10% Nb	0.250	18982.85	4.43	10.09	2.82
Wöhlerite	0.258	18984.08	4.84	13.40	14.45
U-rich oxynatropyrochlore	0.260	18985.0	4.00	9.57	1.81
Cerianite	0.306	18982.58	4.88	9.33	12.28

TABLE 3.4.2 – Summary of the parameters obtained from the pre-edge fitting analysis. The data are presented in order of increasing pre-edge intensity.

In comparison with fluorcalciopyrochlore, the first-neighbor contribution for hydropyrochlore and Ba-rich kenopyrochlore display an increase in intensity of the long Nb–O contribution (Fig. 3.4.3b,c), with two short Nb–O bonds (1.85 and 1.89 Å) and 4 longer Nb–O bonds (2.09 and 2.40 Å). The XRD-derived structures of zero-valent-dominant pyrochlore indicate variable Nb–O distances (1.96–2.00 Å) depending on the crystal-chemistry of the species (Biagioni et al., 2018; Li et al., 2020; Agakhanov et al., 2021; Miyawaki et al., 2021) but none of these studies identified a distortion of Nb octahedra. We refined the structure of our hydropyrochlore sample using single-crystal X-ray diffraction data (Appendix D). The refined crystal structure (Fd $\bar{3}$ m,  $a = 10.59$  Å and Nb–O = 1.98 Å), consistent with other published data Miyawaki et al. (2021), does not indicate any distortion of NbO<sub>6</sub> octahedra. The difference between the local structure around Nb in hydropyrochlore derived from EXAFS and XRD data results from the intrinsic differences between these techniques. EXAFS spectroscopy is sensitive to local geometry around the absorbing atom, whereas X-ray diffraction detects long-range periodicity and yields an average crystal structure that may overlook local distortion. Studies using XAS and pair distribution function (PDF) from neutron total scattering on synthetic pyrochlores with a wide range of chemical composition show that the structure of pyrochlores can be more complex than that obtained from X-ray diffraction. In these studies, the distortion of the B-site is shown to increase with the size of the A-site cation Zhang et al. (2013); Blanchard et al. (2013); Shamblin et al. (2016). The differences of Nb local structures between our study and recent studies of geological samples of pyrochlores using XRD (Biagioni et al., 2018; Li et al., 2020; Agakhanov et al., 2021; Miyawaki et al., 2021) mirrors the sensitivity of XANES and EXAFS to Nb site distor-

tion. The present study provides the first evidence of a distortion of Nb site in natural pyrochlore.

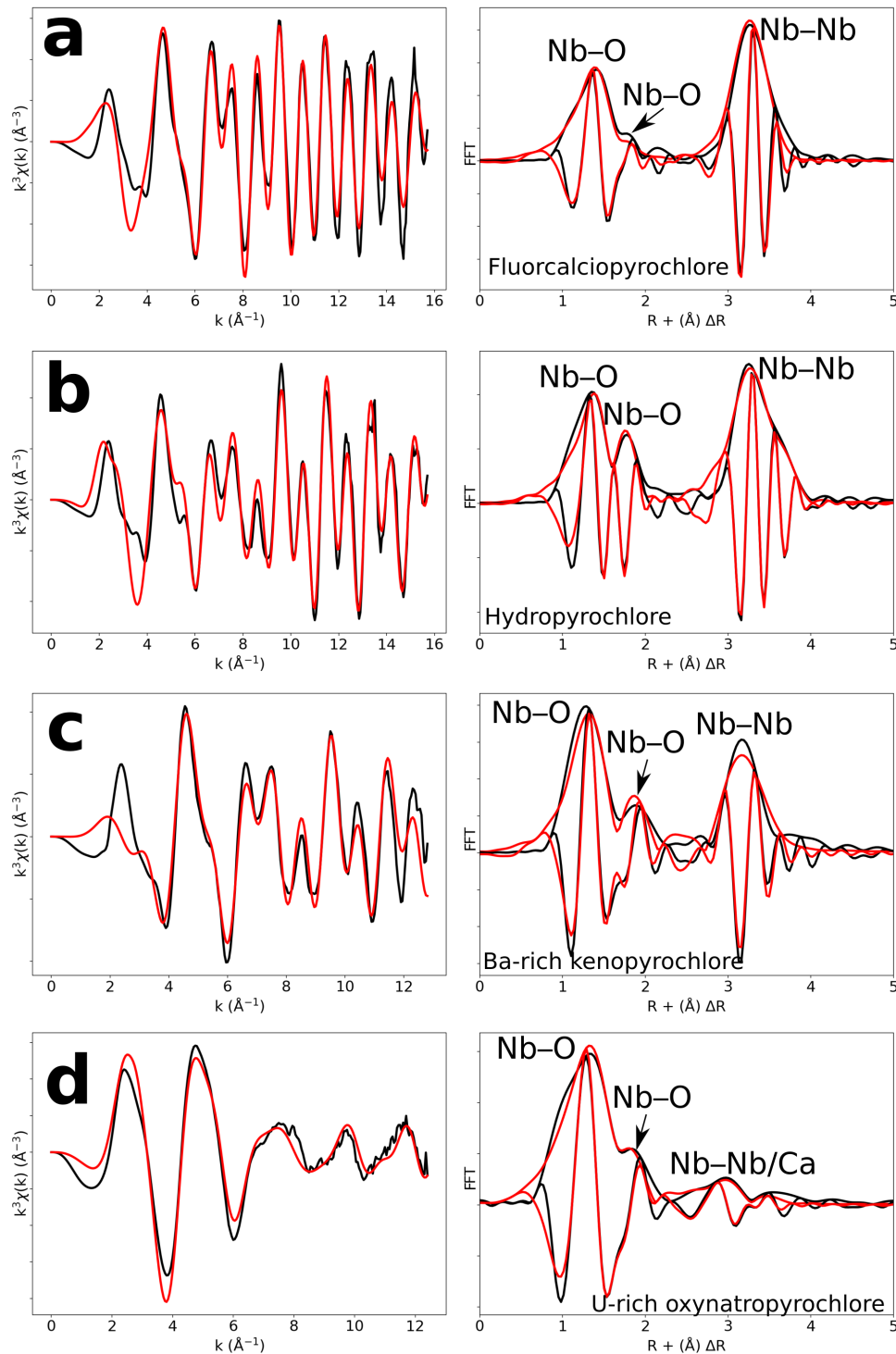


FIGURE 3.4.3 – Results of shell-by-shell fits of Nb K-edge EXAFS data for (a) fluorcalciopyrochlore, (b) hydropyrochlore, (c) Ba-rich kenopyrochlore and (d) U-rich oxynatropyrochlore. The  $k^3$ -weighted EXAFS spectra were fit in  $k$ -space as shown in the left panels and fast Fourier transforms (FFT) are plotted in the right panels. Experimental and fitted curves are displayed as black and red color lines, respectively.

Our fits show that the EXAFS contribution to the third FFT peaks at 3–4 Å (uncorrected for



phase-shift in Fig. 3.4.3) of fluorcalciopyrochlore, hydropyrochlore and Ba-rich kenopyrochlore arises from 6 Nb second neighbors at a Nb–Nb distance ranging from 3.62 to 3.72 Å (Table 3.4.3). These distances characterize corner-sharing octahedra, in agreement with the structure of pyrochlore (Fig. 3.4.4).

The fit of metamict U-rich oxynatropyrochlore spectrum (Fig. 3.4.3d) indicates Nb–O distances (1.95 and 2.15 Å) similar to those of other crystalline pyrochlores (Table 3.4.3). However, Nb<sup>5+</sup> is (5+1)-fold oxygen coordinated, which differs from the (4+2)-fold coordination found in hydropyrochlore and Ba-rich kenopyrochlore. The effect of metamictization has been described as leading to a decrease in coordination number and interatomic distances for structures such as zircon (Farges and G., 1991) or euxenite (Greeger et al., 1984). In our case, the effect of metamictization on the first Nb–O shell is weak, as also observed for various metamict pyrochlore (Greeger et al., 1988). In zircon, the Zr polyhedra are edge-sharing, while in pyrochlore, Nb octahedra are connected by corners. This structural difference may account for the different sensitivity to metamictization of zircon and pyrochlore structures. In our metamict pyrochlore sample, the second-neighbor contributions to the EXAFS data are of particularly low intensity and are fitted by considering only 1.4 Nb–Nb at 3.49 Å (Table 3.4.3). This latter distance is reduced of 4 to 6 % with respect to Nb–Nb distances found in other pyrochlore (Table 3.4.3). Adding a Nb–Ca contribution with 0.8 Ca (12 wt % CaO in U-rich oxynatropyrochlore, Table 2.3.8) improves the quality of the fit. The low intensity of the Nb–Nb and Nb–Ca contributions results from disrupted periodicity increasing the local disorder around Nb (Greeger et al., 1988).

Sample	$R_{calc}$ (Å)	$R_{ref}$ (Å)	N	$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_R$
Fluorcalciopyrochlore	1.90 (± 0.01)	1.941	3.4 (± 5.3) Nb–O	0.004 (± 0.006)	-15 (± 2)	0.33
	2.04 (± 0.13)	/	2.6 (± 5.4) Nb–O	0.004 (± 0.009)	–	
	3.68 (± 0.009)	3.675	6.0 Nb–Nb	0.005 (± 0.0002)	–	
Hydropyrochlore	1.89 (± 0.02)	1.972	2.0 (± 1.1) Nb–O	0.002 (± 0.002)	-1 (± 3)	0.36
	2.09 (± 0.02)	/	4.0 (± 9.8) Nb–O	0.009 (± 0.007)	–	
	3.72 (± 0.02)	3.684	6.0 Nb–Nb	0.005 (± 0.0006)	–	
Ba-rich kenopyrochlore	1.85 (± 0.009)	1.970	2.0 Nb–O	0.007 (± 0.0007)	-24 (± 2)	0.42
	2.40 (± 0.02)	/	4.0 Nb–O	0.010 (± 0.001)	–	
	3.62 (± 0.02)	3.750	6.0 Nb–Nb	0.007 (± 0.0007)	–	
U-rich oxynatropyrochlore	1.95 (± 0.01)	2.00	5.1 (± 1.13) Nb–O	0.015 (± 0.004)	1 (± 2)	0.33
	2.15 (± 0.02)	/	1 (± 0.8) Nb–O	0.004 (± 0.001)	–	
	3.49 (± 0.03)	3.67	1.4 (± 0.8) Nb–Nb	0.010 (± 0.009)	–	
	3.53 (± 0.04)	3.67	0.8 (± 0.3) Nb–Ca	0.002 (± 0.005)	–	

TABLE 3.4.3 – Results of the shell-by-shell fits of EXAFS data for the pyrochlore samples.  $R_{calc}$  (Å) : calculated interatomic distances ;  $R_{ref}$  (Å) : expected interatomic distance from XRD crystal structure data ; N : number of neighbors ;  $\sigma^2$  : Debye–Waller factor,  $\Delta E_0$  (eV) : difference between the user-defined threshold energy and the experimentally determined threshold energy, in electronvolts. Fit quality is estimated by a  $\chi^2$  value and uncertainties on reported parameters are given under bracket.

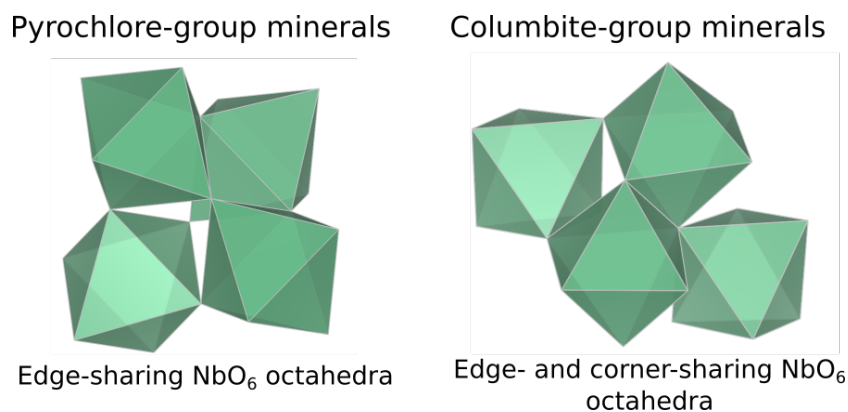


FIGURE 3.4.4 – General view of the intersite relationships between NbO<sub>6</sub> octahedra in the pyrochlore- (Bonazzi, 2006) and columbite-group (Wenger et al., 1991) minerals.

## Characterizing the local environment of niobium in Nb ore minerals

### Columbite-(Mn)

In columbite, the local environment of Nb consists in a strongly distorted octahedron (Table 3.4.4), which is consistent with crystal structure data (Wenger et al., 1991; Tarantino, 2005) that yield six distinct Nb–O distances (1.80, 1.92, 1.96, 2.06, 2.07 and 2.28 Å). Our data, collected up to  $k$  value of 16 Å<sup>-1</sup> and at 20 K, allows determining the Nb–O distances with greater accuracy than previous EXAFS studies (Piilonen et al., 2006) that showed only a single average Nb–O distance (2.03 Å). Two Nb–Nb distances are obtained (3.30 and 3.59 Å) (Table 3.4.4) reflecting corner- and edge-sharing Nb octahedra (Fig. 3.4.4), present in the structure of columbite (Chukanov et al., 2023). The sensitivity of EXAFS data could therefore be used to track changes in Nb site geometry and in intersite relationships between Nb octahedra occurring during the columbitization of pyrochlore, a reaction that occurs in hydrothermal contexts (Tremblay et al., 2017; Wu et al., 2021).

### Perovskite-group minerals : Nb perovskite and lueshite

The geometry of the first O-shell determined by EXAFS in Nb perovskite (1.97 Å, Table 3.4.4) is consistent with the crystal structure refinement of CaTi<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.1</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (Chakhmouradian and Mitchell, 1998) who reported 4 Nb–O distances at 1.96 Å and 2 at 1.98 Å. EXAFS analysis of lueshite shows two shells of oxygen neighbors at 1.94 Å and 2.14 Å (Fig. 3.4.5c and Table 3.4.4), indicating an elongation of NbO<sub>6</sub> octahedra. In the structure of lueshite, Nb occupies three crystallographically distinct NbO<sub>6</sub> octahedra (Mitchell et al., 2018). The two Nb–O distances obtained from EXAFS data may reflect average contributions of a distribution of Nb–O distances resulting from the presence of three sites, a weakly distorted octahedron (1.974–1.982 Å) and two more distorted ones (1.953–2.078 Å and 1.895–2.019 Å). However, the largest Nb–O distances are more important in the studied lueshite than in the latter crystal structure. The identification of Nb-bearing perovskite is made difficult by the existence of numerous solid solution between end-member compositions (Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>NbO<sub>6</sub>, CaTiO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub>) (Mitchell et al., 2017). As the XAS signatures of lueshite and Nb perovskite are distinct (Fig. 3.4.1), the use

of Nb K-edge XANES and EXAFS spectroscopies may help differentiate perovskites from each other in rock samples, in particular in undersaturated rocks such as kimberlite, carbonatite and nepheline syenites which host various Nb-bearing perovskites (Mitchell and Kjarsgaard, 2002).

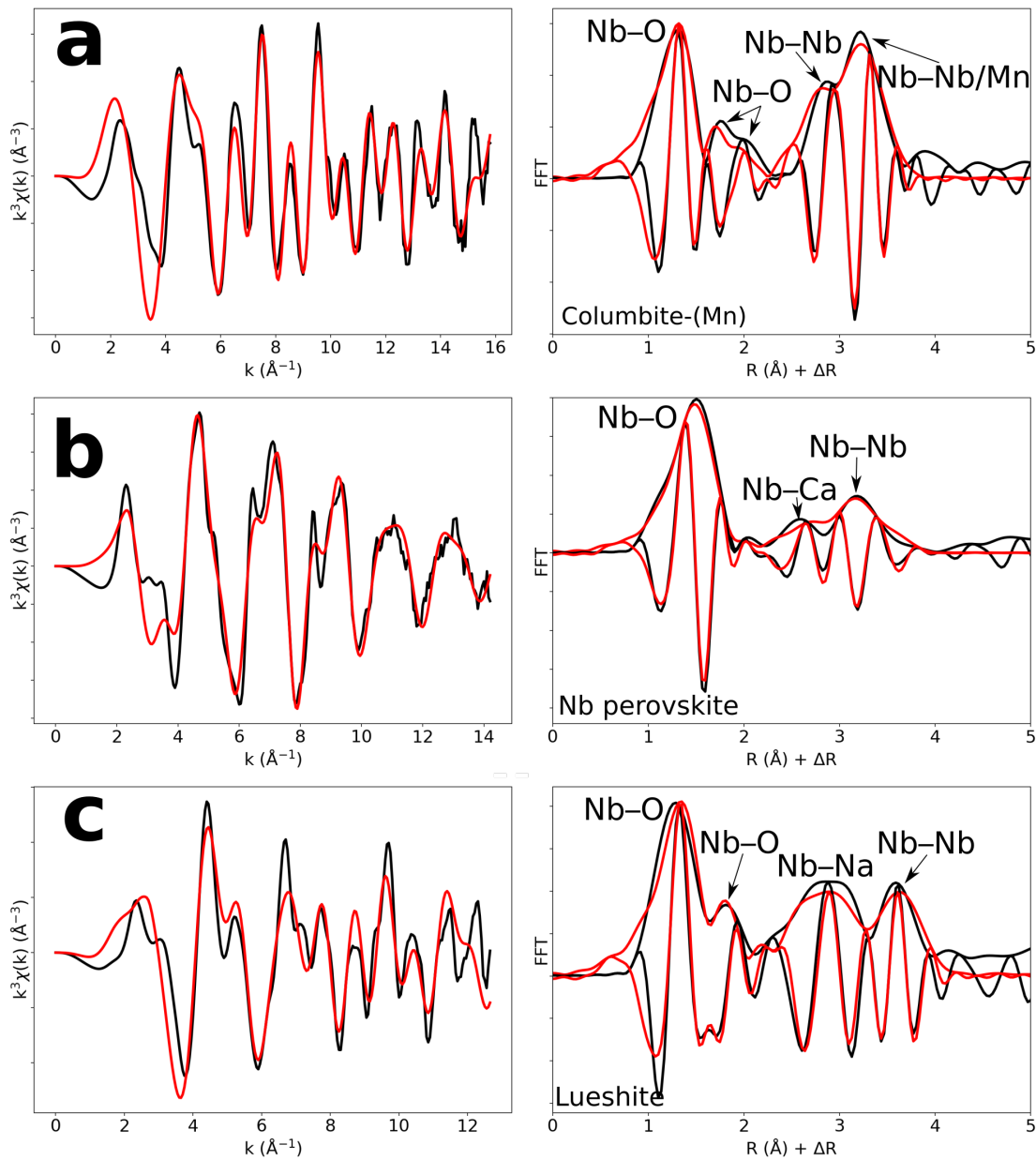


FIGURE 3.4.5 – Results of shell-by-shell fits of Nb K-edge EXAFS data for (a) columbite-(Mn), (b) Nb perovskite, (c) lueshite. The  $k^3$ -weighted EXAFS spectra were fit in  $k$ -space as shown in the left panels and fast Fourier transforms are plotted in the right panels. Experimental and fitted curves are displayed as black and red color lines, respectively.

Sample	$R_{calc}$ (Å)	$R_{ref}$ (Å)	N	$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_R$
Columbite-(Mn)	1.87 ( $\pm$ 0.009)	1.80–2.28	2.0 Nb–O	0.003 ( $\pm$ 0.0007)	-3 ( $\pm$ 1)	0.76
	2.02 ( $\pm$ 0.01)		2.0 Nb–O	0.0006 ( $\pm$ 0.001)	–	
	2.18 ( $\pm$ 0.02)		2.0 Nb–O	0.001 ( $\pm$ 0.002)	–	
	3.30 ( $\pm$ 0.01)	3.27	2.0 Nb–Nb	0.010 ( $\pm$ 0.001)	–	
	3.59 ( $\pm$ 0.02)	3.52	2.0 Nb–Mn	0.007 ( $\pm$ 0.003)	–	
	3.70 ( $\pm$ 0.02)	3.66	2.0 Nb–Nb	0.004 ( $\pm$ 0.0005)	–	
Lueshite	1.94 ( $\pm$ 0.01)	1.97–1.98	4.0 Nb–O	0.007 ( $\pm$ 0.001)	+0 ( $\pm$ 2)	1.07
	2.14 ( $\pm$ 0.02)		2.0 Nb–O	0.002 ( $\pm$ 0.001)	–	
	3.32 ( $\pm$ 0.03)	3.35	4.0 Nb–Na	0.006 ( $\pm$ 0.005)	–	
	3.46 ( $\pm$ 0.03)	3.42	4.0 Nb–Na	0.005 ( $\pm$ 0.005)	–	
	4.03 ( $\pm$ 0.02)	3.91	4.0 Nb–Nb	0.009 ( $\pm$ 0.001)	–	
Nb perovskite	1.97 ( $\pm$ 0.006)	1.97–2.00	6.0 Nb–O	0.005 ( $\pm$ 0.0003)	-6 ( $\pm$ 2)	0.57
	3.31 ( $\pm$ 0.01)		3.19–3.37	3.6 ( $\pm$ 3.1) Nb–Ca	0.011 ( $\pm$ 0.008)	
	3.86 ( $\pm$ 0.03)	3.86	6.0 Nb–Nb	0.012 ( $\pm$ 0.002)	–	

TABLE 3.4.4 – Results of the shell-by-shell fits of EXAFS data for columbite-(Mn), Nb perovskite and lueshite.  $R_{calc}$  (Å) : calculated interatomic distances ;  $R_{ref}$  (Å) : expected interatomic distance from XRD crystal structure data ; N : number of neighbors ;  $\sigma^2$  : Debye–Waller factor,  $\Delta E_0$  (eV) : difference between the user-defined threshold energy and the experimentally determined threshold energy, in electronvolts. Fit quality is estimated by a  $\chi^2$  value and uncertainties on reported parameters are given under bracket.

## Local environment of substituted niobium in Ti, Ce and Fe oxides

### Niobium-doped Ti oxides

The Nb–O distances (1.97 Å) are larger than the Ti–O distances in pure anatase (Table 3.4.5), which is consistent with the larger ionic radius of <sup>VI</sup>Nb<sup>5+</sup> (0.64 Å) compared to <sup>VI</sup>Ti<sup>4+</sup> (0.605 Å). Our study gives interatomic distances consistent with the literature (Table 3.4.6). Depending on the amount of substituted Nb, the methods of synthesis and the quality of the data, the increase in first cation–oxygen distances resulting from Nb substitution is in the range of +0.005 to +0.05 Å with respect to pure anatase (Table 3.4.6). The Nb–Ti distances at 3.12 Å and 3.87 Å (Table 3.4.5) are representative of edge- and corner-sharing octahedra, respectively (Fig. 3.4.7). The substitution of Nb for Ti influences the medium-range structure as probed by the increase of the Nb–Ti distances relatively to Ti–Ti distances by +0.08 Å and +0.10 Å (Table 3.4.5). This may result from stronger Coulombic repulsion of Nb–Ti with respect to Ti–Ti. The first oxygen shell is less affected by this effect since the greater attraction of Nb<sup>5+</sup> is compensated by its larger ionic radius (Marchiori et al., 2014).

A single Nb–O path (Fig. 3.4.6b) was found to be suitable to fit the EXAFS data of Nb-doped rutile (2.00 Å), thus confirming the weakly distorted Nb site probed by the pre-edge feature (Fig. 3.4.1b) as expected from the symmetry of the Ti site in pure rutile (Howard et al., 1991). We however show that the substitution of Ti<sup>4+</sup> by Nb<sup>5+</sup> in rutile induces an enlargement of the first oxygen shell by +0.05 Å (Table 3.4.5). In Nb-doped rutile, two shells of Ti at 3.07 Å and 3.65 Å (Table 3.4.5) yield a good fit (Fig. 3.4.6b). Although the substitution has an effect on the medium-range structure by increasing the Nb–Ti distances relative to Ti–Ti distances (Table 3.4.5), the intersite relationships between the octahedra seem preserved since the two Nb–Ti distances match characteristics edge- and corner-sharing Ti sites in rutile (Fig. 3.4.7).

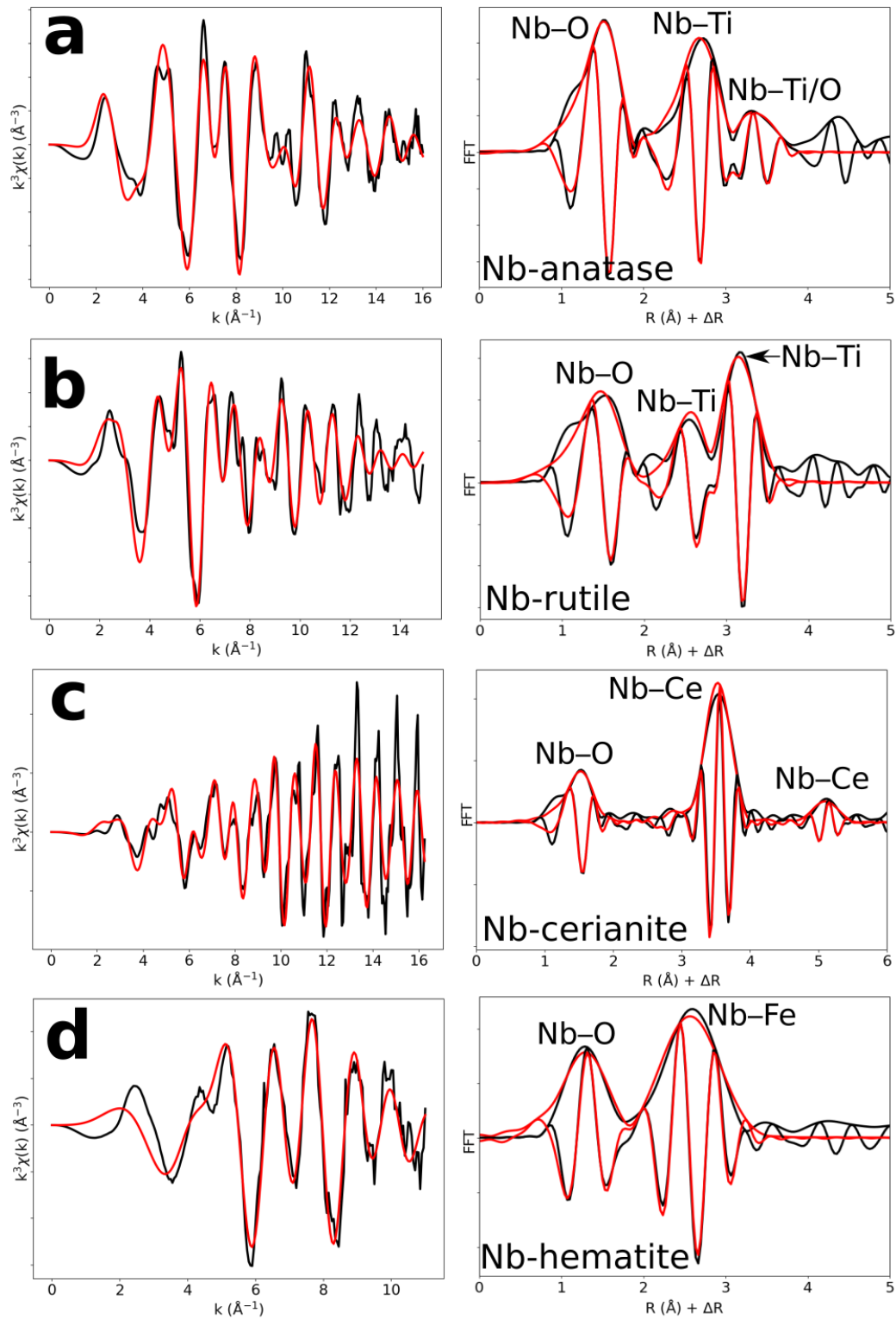


FIGURE 3.4.6 – Results of shell-by-shell fits of Nb K-edge EXAFS data for (a) Nb-doped anatase, (b) Nb-doped rutile, (c) Nb-doped cerianite, (d) Nb-doped hematite. The  $k^3$ -weighted EXAFS spectra were fit in  $k$ -space as shown in the left panels and fast Fourier transforms are plotted in the right panels. Experimental and fitted curves are displayed as black and red color lines, respectively.

Sample	$R_{calc}$ (Å)	$R_{ref}$ (Å)	N		$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_R$
Nb-anatase (5%)	1.97 ( $\pm$ 0.007)	1.934–1.980	5.7 ( $\pm$ 0.8)	Nb–O	0.006 ( $\pm$ 0.001)	-7 ( $\pm$ 2)	0.14
	3.12 ( $\pm$ 0.008)	3.04	4.0	Nb–Ti	0.005 ( $\pm$ 0.0004)	–	
	3.87 ( $\pm$ 0.08)	3.86	8.0	Nb–O	0.006 ( $\pm$ 0.005)	–	
	3.89 ( $\pm$ 0.07)	3.78	4.0	Nb–Ti	0.012 ( $\pm$ 0.006)	–	
Nb-rutile (5%)	2.00 ( $\pm$ 0.009)	1.947–1.982	6.0 ( $\pm$ 1.2)	Nb–O	0.011 ( $\pm$ 0.002)	0 ( $\pm$ 1)	2.16
	3.07 ( $\pm$ 0.011)	2.96	2.0	Nb–Ti	0.006 ( $\pm$ 0.001)	–	
	3.65 ( $\pm$ 0.007)	3.57	8.0	Nb–Ti	0.007 ( $\pm$ 0.0004)	–	
Nb-cerianite (1%)	1.95 ( $\pm$ 0.01)	2.34	3.9 ( $\pm$ 0.9)	Nb–O	0.003 ( $\pm$ 0.001)	-1 ( $\pm$ 1)	0.29
	3.83 ( $\pm$ 0.006)	3.83	12.0	Nb–Ce	0.004 ( $\pm$ 0.0002)	–	
	5.41 ( $\pm$ 0.02)	5.42	6.0	Nb–Ce	0.005 ( $\pm$ 0.001)	–	
Nb-hematite (1%)	1.89 ( $\pm$ 0.02)	1.946–2.116	3.6 ( $\pm$ 1.1)	Nb–O	0.010 ( $\pm$ 0.003)	-16 ( $\pm$ 4)	0.21
	2.98 ( $\pm$ 0.02)	2.97	3.0	Nb–Fe	0.008 ( $\pm$ 0.001)	–	
	3.37 ( $\pm$ 0.03)	3.36	3.0	Nb–Fe	0.006 ( $\pm$ 0.002)	–	

TABLE 3.4.5 – Results of the shell-by-shell fits of EXAFS data for Nb-doped reference materials.  $R_{calc}$  (Å) : calculated interatomic distances;  $R_{ref}$  (Å) : expected interatomic distance from XRD crystal structure data; N : number of neighbors;  $\sigma^2$  : Debye–Waller factor,  $\Delta E_0$  (eV) : difference between the user-defined threshold energy and the experimentally determined threshold energy, in electronvolts;  $\chi^2$  : goodness of fit. Fit quality is estimated by a  $\chi^2$  value and uncertainties on reported parameters are given under bracket.

Nb enrichment of anatase (wt % Nb)	Bonds	R (Å)	N	$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	Ref
1	Nb–O	1.947	6	0.012	5.8	Bouchet et al. (2003)
	Nb–Ti <sub>1</sub>	3.112	4	0.015		
	Nb–Ti <sub>2</sub>	3.951	4	0.027		
3	Nb–O	1.99	6	0.003	?	Bhachu et al. (2014)
	Nb–Ti <sub>1</sub>	3.11	4	0.005		
	Nb–Ti <sub>2</sub>	3.92	4	0.005		
7	Nb–O	1.98	6	0.001	?	Gardecka et al. (2015)
	Nb–Ti <sub>1</sub>	3.13	4	0.004		
	Nb–Ti <sub>2</sub>	3.85	4	0.007		
5	Nb–O	1.97	5,7	0.006	-7	This study
	Nb–Ti <sub>1</sub>	3.12	4	0.005		
	Nb–O	3.87	8	0.006		
	Nb–Ti <sub>2</sub>	3.89	4	0.012		
Pure anatase	Ti–O	1.94	6	0.014		Knauth et al. (2009)
	Ti–Ti <sub>1</sub>	3.04	4	0.012		
	Ti–Ti <sub>2</sub>	3.79	4	0.025		
	Ti–O	3.8	8	0.017		

TABLE 3.4.6 – Comparison of Nb–O and Nb–Ti interatomic distances as a function of the degree of Nb enrichment in anatase.

### Nb-doped cerianite

The first oxygen shell of Nb-doped cerianite exhibits only one Nb–O distance of 1.95 Å (Table 3.4.5). The fitted coordination number for this Nb–O path is 3.9 (Table 3.4.5) whereas Ce is eightfold-coordinated in CeO<sub>2</sub> (Zaitsev et al., 2011). Such a low coordination number either reflects a broad distribution of the Nb–O distances or a strong structural relaxation around substituted Nb leading to a decrease in coordination. Ab initio calculations indicate that Nb substitution in cerianite splits the oxygen shell into two shells (Muhich and Steinfeld, 2017; Koldiazhnyi et al., 2019). A first shell of short Nb–O bond distances is associated to the outward relaxation of the four remaining anions forming longer dangling bonds (Nb–O = 2.58 Å). Such longer Nb–O distances cannot be unambiguously identified in the EXAFS data, because of the overlap with the strong Nb–Ce contribution (Fig. 3.4.6c). The similar position and high intensity of the pre-edge (ca. 19,982 eV) of fourfold-coordinated fergusonite-(Y) and Nb-doped cerianite (Fig. 3.4.1b) may also be indicative of tetrahedral coordination. The similarity of their pre-edge

features cannot be related to the presence of fergusonite-(Ce) formed during the synthesis of cerianite (Kolodiaznyi et al., 2016) given the absence of impurities on the corresponding XRD pattern (Fig. 2.3.3). The peak of large intensity in the FFT (Fig. 3.4.6c) corresponds to a shell of twelve Ce atoms ( $R_{Nb-Ce} = 3.83 \text{ \AA}$ ) as expected for pure cerianite. This indicates that there is no relaxation at medium-range during Nb–Ce substitution (Table 3.4.5).

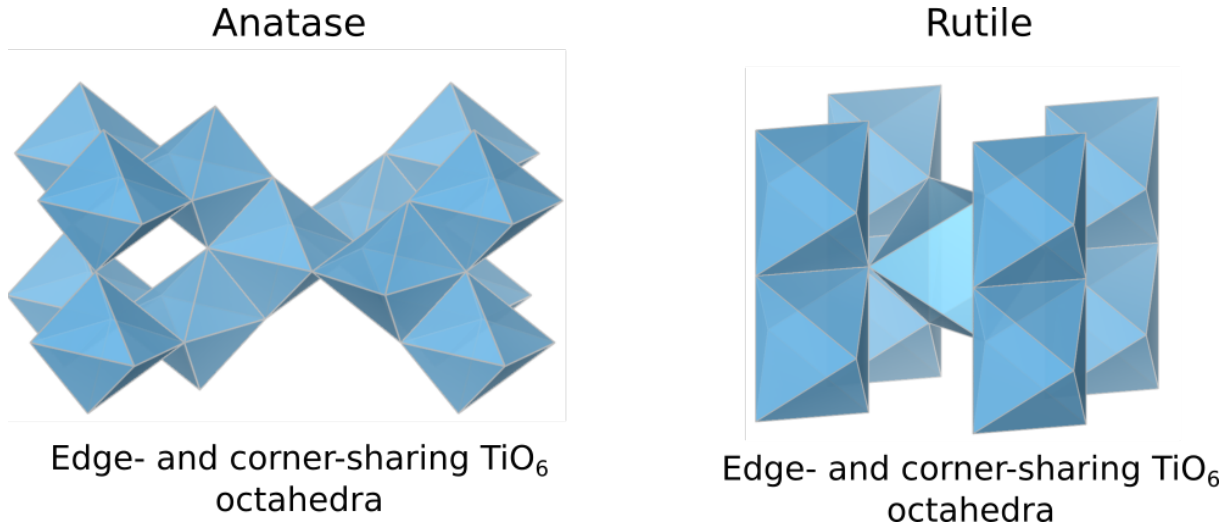


FIGURE 3.4.7 – General view of the intersite relationships between TiO<sub>6</sub> octahedra in anatase (Horn et al., 1972) and rutile (Meagher and Lager, 1979).

### Nb-doped hematite

In contrast to the highly distorted Fe site in hematite with interatomic distances ranging from 1.95 to 2.12 Å (Blake, 1965), EXAFS data analysis (Fig. 3.4.6d) indicate a single oxygen shell with a Nb–O distance of 1.89 Å (Table 3.4.5). Charge balance may be maintained by substituting 5Fe<sup>3+</sup> for 3Nb<sup>5+</sup>, which have similar ionic radii (0.645 and 0.64 Å for <sup>VI</sup>Fe<sup>3+</sup> and <sup>VI</sup>Nb<sup>5+</sup>, respectively), coupled to the formation of cation vacancies (Oliveira et al., 2008; Melgarejo et al., 2012). This structural readjustment may induce some local relaxation resulting in the symmetrization of the Nb site and the formation of regular NbO<sub>6</sub> octahedra (Bollaert et al., 2023). As the FFT of Nb-doped goethite resembles that of Nb-doped hematite (Appendix D, Fig. 2), the same process of symmetrization of the Nb site is expected to occur in the goethite structure. The face-, edge- and corner-sharing Fe sites correspond to the broad second contribution which is fitted by 2 shells of 3 Fe atoms at a distance of 2.98 Å and 3.37 Å from the central Nb absorbing atom (Table 3.4.5), which are similar with Fe–Fe distances in pure hematite (Table 3.4.5). The smaller Fe–Fe distance of 2.89 Å corresponding to face-sharing octahedra cannot be resolved due to low signal-to-noise ratio data above  $k = 12 \text{ \AA}^{-1}$ .

The symmetrization of the octahedra also occurs for Sb sites in Sb-doped hematite (Mitsunobu et al., 2013). Since Sb<sup>5+</sup> has the same charge and an ionic radius close to Nb<sup>5+</sup> (<sup>VI</sup>Sb<sup>5+</sup> = 0.60 Å), the substitution of Sb<sup>5+</sup> for Fe<sup>3+</sup> in hematite is likely governed by the same charge compensation mechanism leading to similar structural changes. Conversely, the incorporation of highly charged cations such as U<sup>6+</sup> (<sup>VI</sup>U<sup>6+</sup> = 0.73 Å) and Mo<sup>6+</sup> (<sup>VI</sup>Mo<sup>6+</sup> = 0.59 Å) with larger

differences of ionic radii compared to  $\text{Fe}^{3+}$  results in a distorted octahedral site because of the distinct mechanisms of substitution involved ( $2\text{Fe}^{3+}$  for  $\text{Mo}^{6+}$ ) (Kerisit et al., 2016; Görn et al., 2021).

## Conclusion

This study provides the first comprehensive analysis of Nb K-edge XANES and EXAFS spectra in a large data set of the most common natural Nb minerals and Nb-based oxides used in industry. We highlight the relationship between Nb site geometry and K-edge XANES spectroscopic properties by showing the influence of Nb site distortion on the intensity of the pre-edge feature. The features after the edge-jump display notable differences, reflecting average Nb–O distances, medium-range ordering and metamictization. Ab initio theoretical investigation would be required to fully understand the variations in the features. EXAFS data complement the pre-edge feature evidence by probing the Nb site geometry and the intersite relationships with the next-nearest neighbors. Shell-by-shell fits of the EXAFS data reveal the distortion of the Nb octahedra in various pyrochlore which cannot be detected through X-ray diffraction. The calculation of the next-nearest Nb atoms in common Nb ore minerals mirrors the intersite relationships between edge- and corner-sharing  $\text{NbO}_6$  octahedra in columbite, and corner-sharing  $\text{NbO}_6$  octahedra only in pyrochlore and Nb-bearing perovskite. The degree of accuracy of the interatomic distances in this study results from the optimal conditions of EXAFS data acquisition (at 20 K, with a reliable signal-to-noise ratio up to  $16 \text{ \AA}^{-1}$ ). The effect of the Nb incorporation into oxides depends on the substituted cations and on the host structure. In anatase, the substitution of  $\text{Nb}^{5+}$  for  $\text{Ti}^{4+}$  leads to an increase in the interatomic distances of the first and second neighbors. In cerianite, the substitution of  $\text{Nb}^{5+}$  for  $\text{Ce}^{4+}$  reduces the coordination of the cation site from an eightfold to a fourfold site. In hematite, the substitution of  $\text{Nb}^{5+}$  for  $\text{Fe}^{3+}$  induces vacancies allowing a symmetrization of the Nb site by relaxation of the structure. These results are useful as they prove the efficiency of XAS at the Nb K-edge to study the unknown atomic-scale environment of Nb resulting from the substitution for other cations in technological materials. As these Nb-substituted oxides are also found in alteration contexts, this technique could help rationalize the affinity of Nb for these different phases in hydrothermal and lateritic contexts. With this study, we show the potential of Nb K-edge XANES and EXAFS spectroscopies to decipher Nb speciation and investigate mineralogical reactions of Nb minerals in mining contexts such as hydrothermal and lateritic deposits.



### 3.5 Quels seuils utiliser pour étudier la spéciation du niobium dans des échantillons multiphasés ?

L'étude des spectres XAS du Nb réalisée dans ce chapitre a révélé la sensibilité de chaque seuil à des paramètres physico-chimiques spécifiques. Ces différences essentielles sont synthétisées dans la Table 3.5.1). Dans le cadre de notre problématique, une question fondamentale se pose : existe-t-il un seuil plus approprié qu'un autre pour étudier la spéciation du Nb dans des environnements naturels où la spéciation du Nb est multiphasée ? En d'autres termes, ces variations de sensibilité peuvent-elles influencer la quantification de la spéciation du Nb ?

Paramètre physico-chimique	Seuil K du Nb	Seuil L <sub>3</sub> du Nb
Distances interatomiques	- Quantification des distances entre le Nb et ses premiers voisins par fit des données EXAFS	- Estimation qualitative à partir de la relation $10Dq$ vs. $R^{-3}$ - Pas de mesure EXAFS possible en raison du seuil L <sub>2</sub> du Nb juste après le seuil L <sub>3</sub> - Absence d'informations sur les deuxièmes et troisièmes voisins
Ordre à moyenne distance	- Possible par fit des données EXAFS - Information qualitative obtenue par des structures de faible intensité dans la région XANES mais complexe à interpréter sans calculs	- Pas d'information directe
Coordinance	- Possible par la position et l'intensité du pré-seuil mais interprétation difficile - Déterminé par le fit des données EXAFS mais incertitudes importantes	- Déterminé par la différence d'énergie entre les deux structures principales
Distorsion locale	- Quantifiable par le fit des données EXAFS - Information donnée par le pré-seuil mais non quantifiable sans calcul <i>ab initio</i>	- Masqué par l'effet des transferts de charge sur les spectres
Nature chimique des liaisons	- Nécessite des calculs <i>ab initio</i>	- Estimée par simulation multiplets facilement implémentable

TABLE 3.5.1 – Comparaison des informations obtenues sur l'environnement électronique du Nb par les seuils K et L<sub>3</sub> du Nb.

Afin de répondre à ces interrogations, nous allons comparer et analyser les résultats obtenus à partir de combinaisons linéaires de spectres aux seuils K et L<sub>3</sub> du Nb de deux échantillons présentant une minéralogie distincte : (1) un granite minéralisé du faciès à albite de coeur de la région de Pitinga (Fig. 2.2.1) caractéristique d'une minéralisation magmatique et hydrothermale (Chapitre 2) et (2) des résidus miniers du gisement latéritique de Nb de classe-mondiale de Catalão-I présentant une minéralogie typique des environnements altérés (Fig. 3.5.1). Les composants utilisés dans l'ajustement ont été sélectionnés en tenant compte des minéraux porteurs de Nb identifiés dans des études géologiques antérieures sur le granite minéralisé de Pitinga (Bastos Neto et al., 2009) et la latérite de Catalão-I (Cordeiro et al., 2011).

Les spectres du granite minéralisé de Pitinga ont été ajustés avec les spectres d'U-oxynatropyrochlore, de columbite, d'hydropyrochlore et d'hématite enrichie en Nb (Table 3.5.2). Parmi les quatre spectres de pyrochlores dans notre collection, les spectres d'U-oxynatropyrochlore et

d'hydropyrochlore sont nécessaires pour reproduire fidèlement le spectre du granite. Ces spectres permettent de modéliser la présence de deux types de pyrochlores identifiés dans le granite, l'un enrichi en U et l'autre enrichi en Pb (Bastos Neto et al., 2009). Les spectres des résidus miniers de Catalão-I sont ajustés à l'aide des spectres de kenopyrochlore enrichi en Ba, d'anatase et d'hématite substituée au Nb. La nécessité d'utiliser le pyrochlore enrichi en Ba est cohérente avec la nature du pyrochlore identifié à Catalão-I (Table 3.5.2).

Échantillons	Composant	Seuil K du Nb	Seuil L <sub>3</sub> du Nb
Granite minéralisé de Pitinga	U-oxynatropyrochlore	39 %	66 %
	Columbite	38 %	8 %
	Hydropyrochlore	19 %	9 %
	Nb-hématite	3 %	11 %
Résidus miniers de Catalão-I	Ba-kenopyrochlore	50 %	37 %
	Nb-anatase	31 %	22 %
	Nb-hématite	18 %	38 %

TABLE 3.5.2 – Résultats de l'ajustement des spectres du granite de Pitinga et des résidus miniers de Catalão-I aux seuils K et L<sub>3</sub> du Nb.

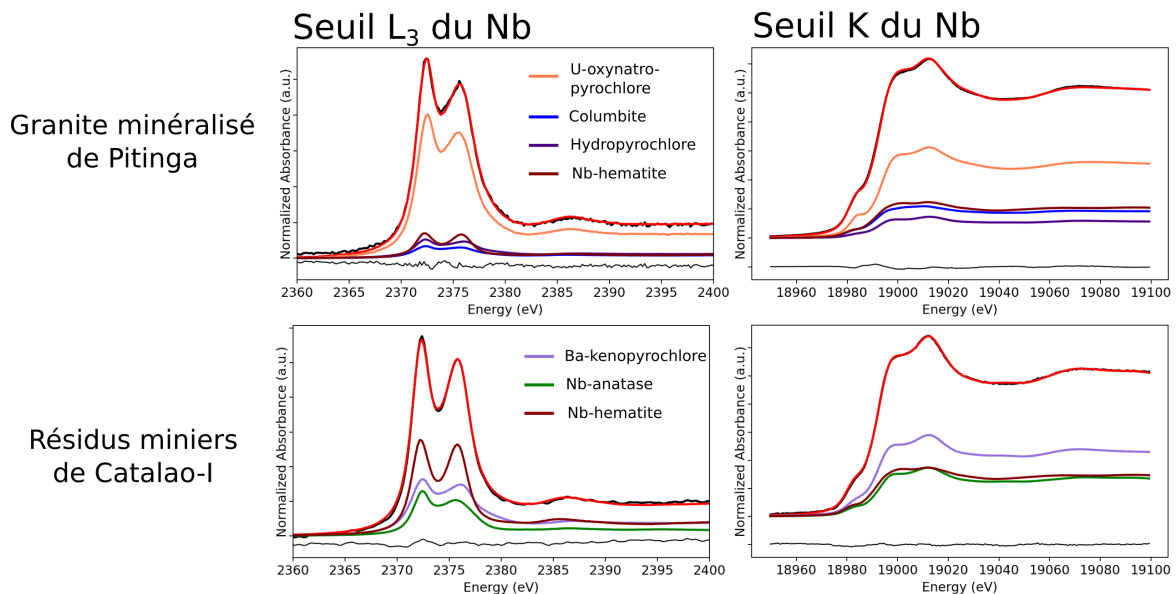


FIGURE 3.5.1 – Résultats de l'ajustement des spectres du granite minéralisé de Pitinga et des résidus miniers de Catalão-I par combinaison linéaire de spectres aux seuils L<sub>3</sub> et K du Nb. Les résultats quantitatifs sont indiqués dans la Table 3.5.2.

Bien que les ajustements au seuil L<sub>3</sub> soient globalement cohérents avec ceux du seuil K, il existe des différences significatives dans la proportion de chaque composant de l'ajustement (Table 3.5.2). La variation observée peut être en partie expliquée par l'utilisation de pastilles différentes pour les échantillons du granite et des résidus miniers entre chaque seuil, du fait des contraintes expérimentales distinctes aux seuils L et K. En conséquence, différents minéraux de Nb sont échantillonnés, ce qui contribue aux différences observées. Une autre raison possible réside dans la sensibilité variable des seuils en fonction du type d'échantillon analysé. Dans le cas du granite, l'absence d'un spectre de pyrochlore métamicté, comme celui de l'U-oxynatropyrochlore, nuit à la qualité de l'ajustement au seuil L<sub>3</sub>, tandis qu'il est relativement bien reproduit au seuil K (Fig. 3.5.2). Étant plus sensible à la nature du pyrochlore présent,

le seuil  $L_3$  donne des résultats plus précis sur la spéciation moyenne du Nb que le seuil K en présence de pyrochlores de composition chimique distincte. À partir du travail présenté dans ce chapitre, nous pouvons généraliser en affirmant que le seuil  $L_3$  est plus sensible à la spéciation moyenne du Nb dans un échantillon contenant des minéraux de Nb avec des distances Nb–O et des coordinences distinctes, car ces paramètres influencent fortement la différence d'énergie et l'intensité relative des spectres au seuil  $L_3$ .

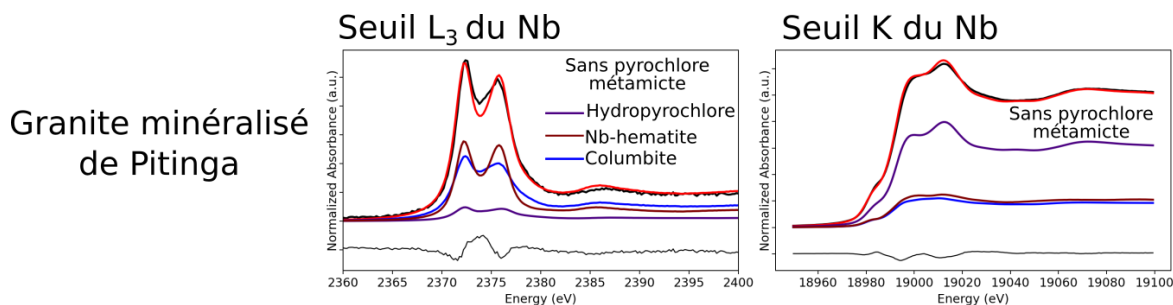


FIGURE 3.5.2 – Meilleurs résultats de l'ajustement des spectres du granite de Pitinga par combinaison linéaire de spectres sans utiliser le spectre d'U-oxynatropyrochlore métamictite. Le pourcentage des différents composants n'est pas précisé, car les ajustements excluent intentionnellement le composant principal du spectre. La moins bonne concordance entre le spectre expérimental et l'ajustement indique que le seuil  $L_3$  est particulièrement sensible aux échantillons contenant des pyrochlores.

Afin de tester la sensibilité des seuils aux échantillons contenant des oxydes secondaires couramment trouvés dans des environnements altérés, nous avons testé des ajustements du spectre des résidus miniers en considérant délibérément le spectre du rutile à la place de celui de l'anatase et de la goéthite à la place de l'hématite (Fig. 3.5.3). Comparer directement la qualité des ajustements entre le seuil  $L_3$  et le seuil K n'est pas possible car le nombre de points des spectres diffère, rendant les indicateurs statistiques tels que le test du  $\chi^2$  incomparables. Cependant, qualitativement, l'ajustement au seuil  $L_3$  semble de moins bonne qualité que celui au seuil K. Cela s'explique par la fenêtre d'énergie plus étroite du seuil  $L_3$  (40 eV) par rapport au seuil K (150 eV), rendant les différences plus importantes. En revanche, lorsque nous réduisons la fenêtre d'énergie dans la partie XANES du seuil K, des différences significatives apparaissent dans les positions d'énergie des structures 1, 2 et 4 entre le spectre expérimental et l'ajustement (Fig. 3.5.3). La structure 3 présente dans l'ajustement est absente du spectre expérimental. Le seuil K est donc plus sensible à la spéciation moyenne du Nb dans un échantillon contenant des minéraux de Nb avec des sites et une organisation à moyenne distance différentes, ce qui permet de distinguer l'hématite de la goéthite et le rutile de l'anatase. L'utilisation du seuil K est donc recommandée dans des échantillons typiques des environnements altérés pour pouvoir distinguer ces oxydes entre eux.

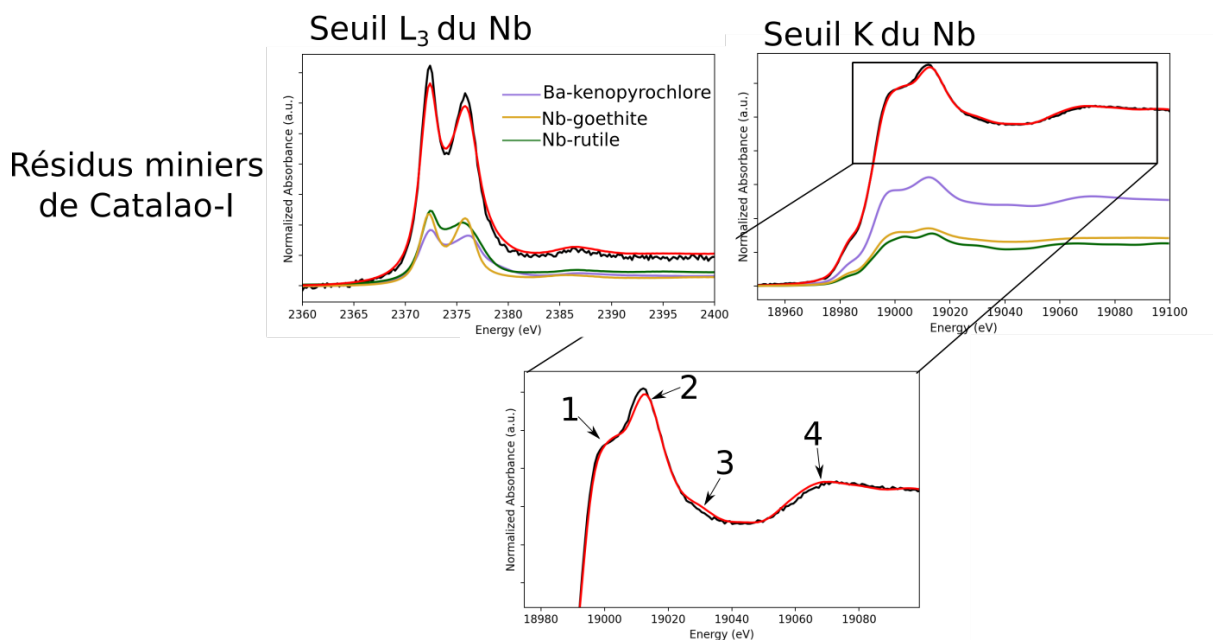


FIGURE 3.5.3 – Meilleurs résultats de l’ajustement des spectres des résidus miniers de Catalão-I par combinaison linéaire de spectres. Le spectre d’anatase est remplacé par celui du rutile et le spectre de l’hématite par celui de la goethite. Les nombreuses incohérences soulignées par les structures 1, 2, 3 et 4 au seuil K démontrent que ce seuil est particulièrement sensible aux échantillons contenant des oxydes de Fe et Ti enrichis en Nb.

En conclusion de ce chapitre, il est essentiel d’examiner attentivement le choix du seuil pour étudier la spéciation du Nb puisque les seuils n’ont pas la même sensibilité à la structure électronique du Nb, ce qui a pour conséquence de donner des résultats différents aux combinaisons linéaires de spectres. Nous présentons dans cette thèse les spectres XAS des latérites aux seuils  $L_3$  et K du Nb. Pour la latérite de Pitinga, les ajustements ont été réalisés indépendamment pour chaque seuil, l’évolution minéralogique du profil ne rendant pas un seuil plus pertinent que l’autre (Chapitre 4). La latérite de Morro dos Seis Lagos étant particulièrement riche en oxydes de Fe, les ajustements seront initialement effectués au seuil K pour distinguer les oxydes de Fe porteurs de Nb. Les résultats obtenus au seuil K seront utilisés pour ajuster les spectres au seuil  $L_3$  afin d’évaluer la fiabilité des résultats (Chapitre 5).



## CHAPITRE 4

# SPÉCIATION ET COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE DU NIOBIUM DANS UNE LATÉRITE FORMÉE À PARTIR D'UN GRANITE (PITINGA, AMAZONAS, BRÉSIL)

### Sommaire

---

3.1	Étude de l'environnement électronique du niobium dans les minéraux par spectroscopie XANES aux seuils $L_{2,3}$ du Nb . . . . .	72
3.2	Article : Niobium speciation in minerals revealed by $L_{2,3}$ -edges XANES spectroscopy . . . . .	75
3.3	Étude de l'environnement électronique du niobium dans les minéraux par spectroscopie XANES au seuil K du Nb . . . . .	94
3.4	Article : Atomic-scale environment of niobium in minerals as revealed by X-ray absorption spectroscopy at the Nb K-edge . . . . .	97
3.5	Quels seuils utiliser pour étudier la spéciation du niobium dans des échantillons multiphasés ? . . . . .	118

---

## 4.1 Intérêt et résumé de l'étude

Après avoir réalisé une étude théorique des spectres XAS (Chapitre 3), nous avons acquis une meilleure compréhension de l'influence de l'environnement électronique du Nb sur ces spectres. À l'appui de ces techniques, nous avons dans un second temps cherché à contraindre le comportement géochimique du Nb dans des profils latéritiques, depuis l'échelle du profil, jusqu'aux processus à l'échelle atomique. La première latérite examinée est celle prélevée dans la région de Pitinga, qui présente la particularité d'être formée à partir d'une roche commune de la croûte continentale, un granite, de contenir des teneurs modérées en Nb (3 à 4 fois plus enrichies que la croûte moyenne) et des porteurs de Nb classiques (oxydes de Ti). De par sa lithologie et sa concentration modérée en Nb, cette latérite peut être considérée comme représentative des couvertures d'altération développées sur une roche commune de la croûte terrestre. Les conclusions de cette étude permettent de mieux contraindre le comportement géochimique du Nb lors de l'altération dans la plupart des régolithes.

La première étape pour comprendre le comportement géochimique du Nb dans une latérite consiste à identifier les porteurs de Nb dans la roche mère à l'origine du profil. De l'ilménite enrichie en Nb, du rutile et des oxydes de Nb (probablement de la columbite) sont identifiés par analyse au MEB-EDS dans le granite. Dans les horizons du profil, le Nb a été détecté non seulement dans l'ilménite, mais également dans d'autres phases, telles que l'anatase et les oxydes de Fe formés pendant l'altération supergène (Fig. 4.1.1). La diminution de l'abondance de l'ilménite avec l'intensité de l'altération et la présence de textures caractéristiques de son altération indique que le Nb associé aux minéraux secondaires provient de son altération (Fig. 4.1.1). L'utilisation de la spectroscopie XANES présente un double intérêt : suivre quantitativement l'évolution de la spéciation moyenne du Nb le long des horizons et comprendre les mécanismes de piégeage du Nb dans les oxydes de Fe et de Ti. En effet, bien que le Nb soit présent en faible proportion (0,1–0,3 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), ce qui le rend difficilement détectable par MEB, l'ajustement des spectres de la latérite par combinaisons linéaires de spectres de référence montre que la majorité du Nb est portée par les oxydes de Fe (Fig. 4.1.1). Les ajustements sont réalisés de manière indépendante et complémentaire aux seuils K et L<sub>3</sub>. Cette spéciation est différente de celle couramment décrite dans les gisements de Nb dominée par les oxydes de Nb, pyrochlore et columbite en tête. Cette spécificité est le résultat de la plus grande altérabilité de l'ilménite et du rutile porteurs de Nb présents dans le granite par rapport aux minéraux tels que le pyrochlore ou la columbite. Le Nb libéré lors de l'altération de l'ilménite est piégé dans les oxydes de Ti et de Fe par substitution avec Ti<sup>4+</sup> et Fe<sup>3+</sup> lors de leur formation, ce qui limite la mobilité du Nb à l'échelle microscopique.

La libération du Nb de l'ilménite laisse supposer qu'une partie du Nb peut être lessivée si le piégeage par les oxydes de Fe et de Ti n'est pas suffisamment efficace. Pour vérifier les potentielles pertes du Nb à l'échelle du profil, nous avons effectué des calculs de bilan de masse. Le choix de l'élément conservatif dans ces calculs a été critique, car ce choix influence fortement les résultats obtenus. En tenant compte des caractéristiques géochimiques et minéralogiques du profil, quatre éléments ont été considérés comme des candidats potentiels : le thorium (Th), l'étain (Sn), le titane (Ti) et le tantale (Ta). Les résultats obtenus en utilisant Sn ont surestimé les pertes de certains éléments immobiles tels que Ti et Zr, ce qui est en désaccord avec les observations mi-

néralogiques montrant que les porteurs de Ti et Zr étaient préservés. D'autre part, l'utilisation du Ti implique un enrichissement absolu significatif pour la plupart des éléments habituellement considérés comme immobiles qui ne reflète pas les observations microscopiques. Enfin, l'association de Ta avec Nb dans les minéraux ne permet pas d'étudier le comportement géochimique du Nb. Sur la base des observations géochimiques et minéralogiques, le Th est considéré comme l'élément le moins mobile du profil (Annexe E pour plus de détails). Les calculs démontrent que certains éléments généralement immobiles, tels que Ti, le Zr et le Hf, sont mobiles dans le profil pendant l'altération. Ces résultats sont en accord avec les textures d'altération observées des oxydes de Ti et du zircon. En revanche, l'augmentation du Nb, du Ta et du Sn dans les horizons les plus altérés va à l'encontre de notre hypothèse initiale de mobilité à l'échelle du profil. Ce gain relatif de Nb par rapport à Th peut s'expliquer par les observations minéralogiques et les combinaisons linéaires de spectres, qui mettent en évidence une contribution significative de la columbite dans la partie supérieure du profil. La columbite ne provient pas de la roche mère, mais pourrait être le résultat d'un transport mécanique gravitaire d'une latérite formée à partir d'un autre faciès du granite de Pitinga tel que le granite minéralisé riche en albite, beaucoup plus riche en Nb et en Sn (Fig. 4.2.1).

À travers ce travail, nous souhaitons montrer qu'un élément peut être immobile dans un contexte géologique précis mais qui ne l'est pas systématiquement dans tous les environnements. Cette étude montre qu'une approche multi-échelle telle que celle entreprise permet de déterminer si le choix d'un élément particulier comme élément conservatif est pertinent. Cela pourrait permettre d'améliorer les calculs de bilan de masse en sélectionnant l'élément conservatif sur la base d'études représentatives des roches concernées et du contexte d'altération. Au-delà de l'étude du comportement géochimique du Nb au cours de l'altération supergène, l'utilisation de la spectroscopie XANES, sensible à des variations fines de spéciation, présente un intérêt particulier pour l'étude des processus de transport de matière qui se produisent fréquemment dans les cuirasses latéritiques, mais qui sont difficilement détectables et mal caractérisés.

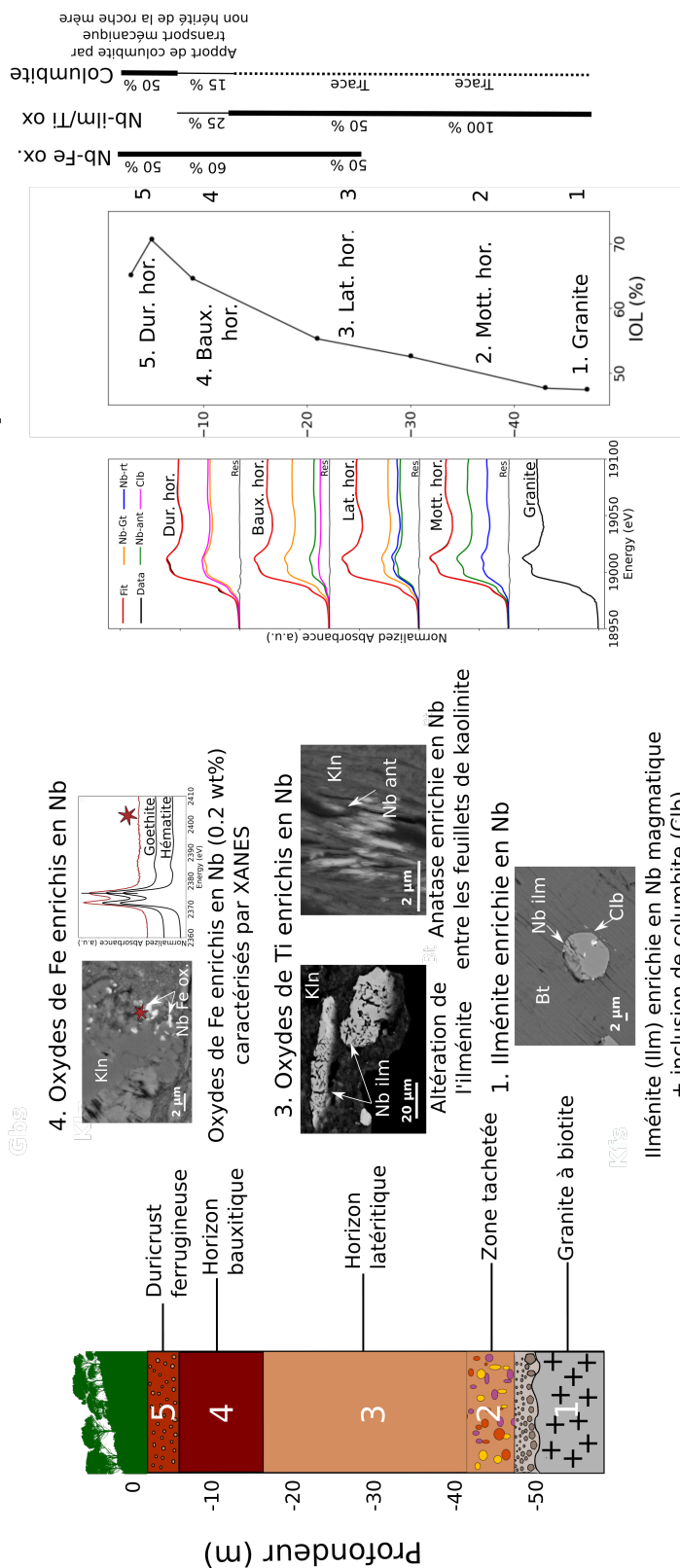
Ce travail a été publié dans la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* (<https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.05.023>). Les données brutes de ce travail sont téléchargeables et ont le doi suivant : [10.5281/zenodo.7376788](https://doi.org/10.5281/zenodo.7376788). Des informations supplémentaires justifiant les choix faits dans l'article concernant les combinaisons linéaires de spectres et les calculs de bilan de masse sont présentés en Annexe E.



# Processus multi-échelle contrôlant la mobilité du Nb au cours de l'altération supergène

## Évolution moyenne quantitative de la spéciation du Nb obtenue par combinaison de fits au seuil K

### Caractérisation des porteurs de Nb



### Conclusions

1. **Spéciation du Nb** évolue avec le **degré d'altération** (IOL) des horizons : plus l'altération est élevée, plus la contribution des oxydes de Fe et de l'anatase enrichis en Nb augmente.
2. **Mobilité** du Nb limitée à l'échelle du minéral en raison de son **affinité** avec les oxydes de Fe et Ti.
3. Étude multi-échelle met en évidence des processus de **transports latéraux** dans les latérites et permet d'évaluer le degré de mobilité d'un élément dans le cadre des **calculs de bilan de masse**.

FIGURE 4.1.1 – Résumé de l'étude du comportement géochimique du Nb dans une latérite formée à partir d'un granite (Pitinga, Amazonas, Brésil).

## 4.2 Article : Multiscale processes controlling niobium mobility during supergene weathering

### Multiscale processes controlling niobium mobility during supergene weathering

Quentin Bollaert<sup>1,\*</sup>, Mathieu Chassé<sup>1</sup>, Thierry Allard<sup>1</sup>, Alexandra Courtin<sup>3</sup>, Laurence Galois<sup>1</sup>, Gautier Landrot<sup>3</sup>, Cécile Quantin<sup>2</sup>, Delphine Vantelon<sup>3</sup>, Georges Calas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sorbonne Université, Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CNRS 7590, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, 75005 Paris, France.

<sup>2</sup>Université Paris Saclay, CNRS, UMR8148 GEOPS, 91405 Orsay Cedex.

<sup>3</sup>Synchrotron SOLEIL, LUCIA beamline, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin BP48, 91192 Gif-sur-Yvette cedex, France.

\* Corresponding author : Quentin Bollaert

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMA ACTA

Soumis le 30 novembre 2022, accepté le 30 mai 2022, disponible en ligne depuis le 5 juin 2023.

### ABSTRACT

Niobium (Nb) is one of the most immobile elements during supergene weathering, widely used for mass-balance calculations, despite elusive information on the mechanisms controlling its dynamics in the critical zone. Here, a multiscale approach, from weathering profile to atomic-scale, is developed to monitor Nb speciation along a thick (about 50 m) lateritic regolith formed over the Pitinga pluton (Amazonas, Brazil). In the A-type parent granite, Nb is mainly hosted in ilmenite (1.5–2 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and, to a lesser extent, in rutile (2–3 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A quantitative assessment of the average Nb speciation from the parent rock to the upper horizons has been carried out by combining spectroscopic and spatially-resolved chemical techniques. The contribution of Nb-bearing Ti oxides (2–6 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and Fe oxides (0.1–0.3 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in the average Nb speciation increases with the degree of weathering and reaches 80 % in the most altered horizon. This unusual Nb speciation results from the nature of the primary Nb carriers, less resistant to weathering than common Nb ore minerals such as pyrochlore. X-ray absorption spectroscopy demonstrates that Nb released from the weathering of ilmenite substitutes for Fe and Ti in goethite and Ti oxides, respectively, providing atomic-scale evidence of the high affinity of Nb for these phases. Elemental mobility of Nb, Ta and Sn followed by geochemical mass-transfer calculations evidences lateral transport from Nb-Sn-enriched laterites developed over the surrounding Nb-enriched facies of the Pitinga granite to the studied profile. Elements such as Ti, Zr and Hf, often considered immobile, are leached or redistributed in the studied profile. Our results demonstrate Nb remobilization during intense weathering. Although Nb scavenging by secondary Fe and Ti oxides limits Nb mobility at the mineral scale, this work questions the unrestricted use of Nb as a chemical invariant during surficial alteration processes.

Keywords : *Niobium, supergene weathering, laterite, speciation, XANES spectroscopy, mass-balance calculations, elemental mobility*

## INTRODUCTION

Niobium (Nb) is among the most immobile elements during weathering processes (MacLean and Barrett, 1993) due to corrosion resistance of Nb-bearing minerals (McMaster et al., 2018) and low solubility in fluids (Peiffert et al., 2010). Such conservative behavior is essential to document geological processes (Hickmott and Spear, 1992; Ballouard et al., 2016) including mass-balance calculations of weathering budget (Nahon and Merino, 1996; Kurtz et al., 2000). Niobium immobility is at the origin of world-class deposits such as those found in Brazilian laterites, i.e. Araxá and Catalão Nb deposits, which represent about 90 % of the world production of this critical metal (U.S. Geological Survey, 2022). Unparalleled Nb enrichment in laterites results from the tropical alteration of Nb-enriched carbonatite hosting weathering-resistant Nb phases from the pyrochlore supergroup minerals  $[A_{2-x}B_2(O,OH)_6(OH,F,H_2O)_{1-y}]$  (Mitchell, 2015). However, these Nb-enriched carbonatites are formed during complex multi-stage processes and, consequently, they are neither representative of typical carbonatite nor of the continental crust (Chakhmouradian, 2006).

In magmatic rocks, multicomponent Nb oxides are not the only Nb-bearing minerals. Widespread Ti oxides such as rutile, brookite and ilmenite are also typical hosts of Nb (Černý and Ercit, 1989). Niobium substitution for titanium (Ti) can reach high levels (30 wt%  $Nb_2O_5$  in brookite and rutile and 15 wt%  $Nb_2O_5$  in ilmenite) due to the vicinity of Nb and Ti ionic radii (Chakhmouradian and Mitchell, 1999; Ballouard et al., 2020). As titanium oxides are expected to be resistant to weathering (Milnes and Fitzpatrick, 1989; Meinhold, 2010), Nb should be preserved in these primary carriers and will remain immobile. However, the alteration of Ti oxides and ilmenite during intense chemical weathering in tropical regions has long been evidenced (Anand, 1984; Nahon and Merino, 1996; Du et al., 2012), questioning the fate of Nb after the dissolution of such minerals. Our understanding of Nb dynamics in supergene context is limited by the lack of data on Nb solubility and mobility in fluids (Lukyanova et al., 2017; Filella and May, 2020) and by the scarcity of studies identifying the evolution of Nb carriers during alteration of lithotypes distinct from pyrochlore-bearing carbonatite. The study of Nb speciation in regoliths that formed at the expense of rocks containing Nb-bearing Ti oxides- and ilmenite allows to discuss Nb mobility in the critical zone.

In this study, we investigate Nb speciation in regolith samples from the region of the world-class tin (Sn)-Nb-tantalum (Ta) Pitinga deposit (Bastos Neto et al., 2009). Lateritic profiles formed from the weathering of the albite-enriched granite (Horbe and da Costa, 1999; Alves et al., 2018) exhibit exceptional Nb concentration (ca 1500 ppm Nb) due to the combination of singular magmatic and hydrothermal processes (Bastos Neto et al., 2009). Pyrochlore and columbite  $[(Mn,Fe)Nb_2O_6]$  from the parent rock have been preserved in the altered horizons despite the fragmentation of columbite into thin particles and the minor release of Nb from pyrochlore and columbite which was later incorporated into Fe oxides (Alves et al., 2018). Here, we complement the knowledge of the Pitinga province by studying Nb speciation in a laterite developed over the barren biotite alkali-feldspar granite (Lenharo et al., 2003). The investigation of this profile will uncover the processes of Nb concentration during supergene weathering that apply to widespread continental rocks and help discuss the role of the parent rock mineralogy.

## MATERIALS AND METHODS

### Geological context and sampling

The Pitinga province is located within an A-type granitoid belt typical of extensional settings in the southern part of the Guiana shield, dated at 1.82 Ga (Bastos Neto et al., 2009; Bettencourt et al., 2016). As the Pitinga alluvial ore deposit is now exhausted, the Sn-Nb-Ta-enriched Pitinga granite is now mined for Sn, Nb and Ta. The studied lateritic profile (S0°44'52", W60°6'28") was sampled over the biotite-alkali feldspar Pitinga granite ( $1.822 \pm 0.002$  Ga) (Costi et al., 2000) exhibiting a moderate Nb enrichment (Fig. 4.2.1), more representative of granitic rocks than surrounding highly-enriched facies characterized by a unique association of cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), Sn, Nb and several other rare metals (Bastos Neto et al., 2009).

The Pitinga region in the Amazon rainforest is characterized by a tropical-humid climate with intense rainfall ( $2000 \text{ mm} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) year-round, warm temperatures (ca 26 °C on average) and a long wet season (5–6 months). The lateritic cover is located on the summit of regional plateaus at ca 250 m elevation. In the region, they attain 50 m thick (Horbe and da Costa, 1999; Alves et al., 2018). The minimum age assessed for such thickness is 1 Ma, considering an estimate of the progression of the weathering front at a rate of  $0.05 \text{ mm} \cdot \text{yr}^{-1}$  in this region (Mathieu et al., 1995). Such long-term development of lateritic regolith is made possible by the elevation of the alteration profile providing protection from marine transgression events and by the stability of the latitude of the Amazon craton since 160 Ma, thus maintaining a tropical climate over the Cenozoic and part of the Mesozoic (Monteiro et al., 2018).

From the bottom to the top horizons, the studied regolith is composed of five units distinguished from their macroscopic properties : the granitic parent rock, the clayey mottled zone, the lateritic horizon, the bauxitic horizon and the ferruginous duricrust. Ten regolith samples, representative of these different horizons were collected from 3 to 50 m depth. The saprock and saprolite were not accessible at the outcrop and could not be sampled.

### Bulk mineralogical characterization

X-ray diffraction was performed on powdered samples with a PANALYTICAL X'pert Pro MPD diffractometer. Measurements were carried out in Bragg-Brentano geometry using a Co  $K\alpha$  anode in order to minimize the X-ray absorption of Fe, enriched in the uppermost lateritic horizons. Data were recorded with an X'Celerator detector between  $3^\circ 2\theta$  and  $90^\circ 2\theta$  with  $0.017^\circ$  steps. Incident beam mask was fixed at 20 mm and Soller slits at 0.04 rad. Total counting time of measurement was 8 hours per sample. Identification and semi-quantification of the major mineral phases were performed with X'Pert HighScore software. The accuracy of the mineralogical quantification is discussed in Table 2.3.3.

**Bulk geochemical characterization**

Two grams of powdered samples, representative of each horizon, were sent to the SARM (Service d'Analyses des Roches et des Mineraux, CRPG, Nancy) for chemical analysis (Table 2.3.1). Bulk concentrations of major and trace elements were analyzed by ICP–OES (iCap6500 ThermoFisher) and quadrupole ICP–MS (iVapQ ThermoFisher), respectively, after a lithium tetraborate alkali fusion (Carignan et al., 2001). Loss on ignition (L.O.I.) was obtained by gravimetric analysis at 1020 °C.

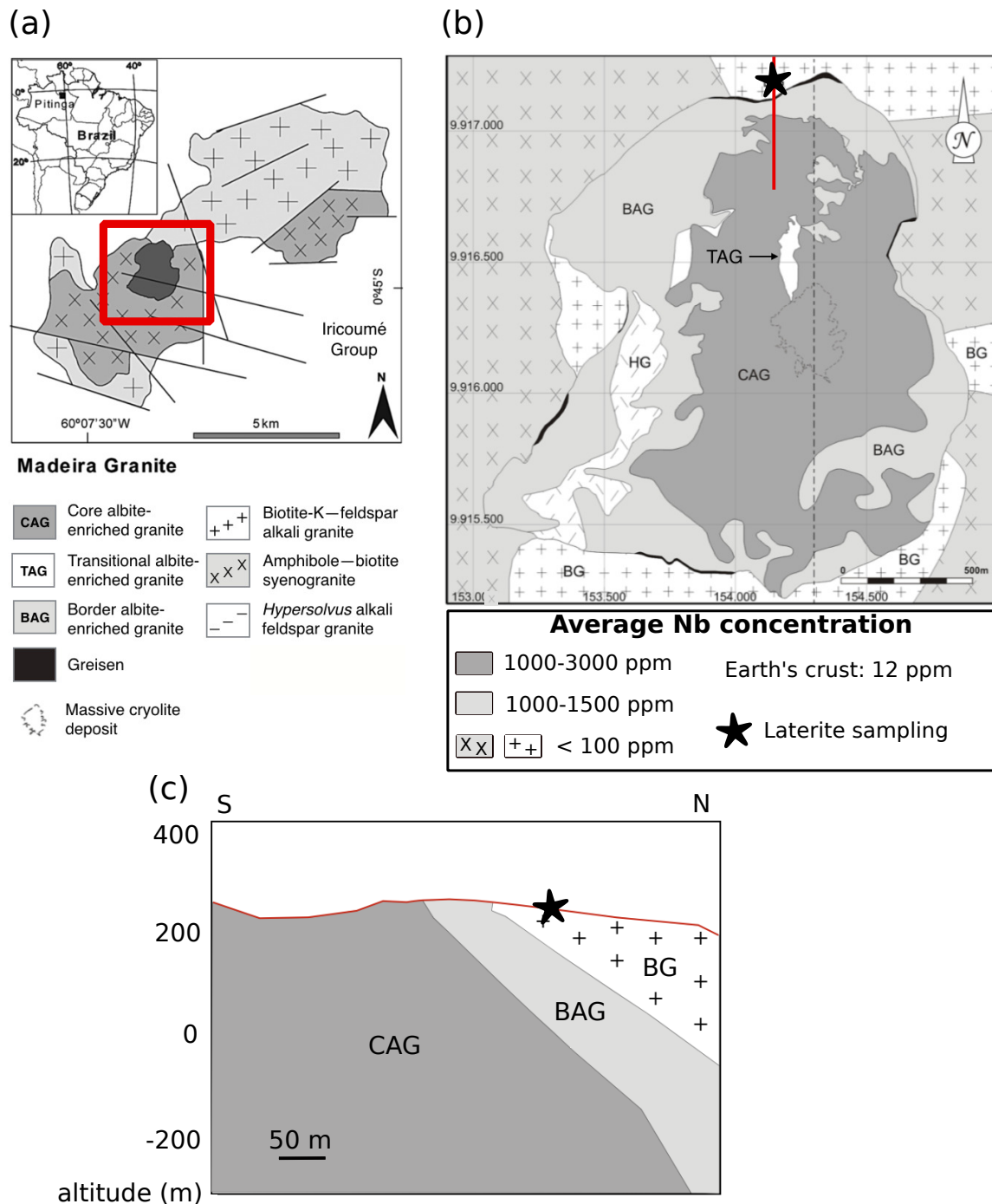


FIGURE 4.2.1 – Geological context of the sampled profile : (a) location and geological map of the Pitinga region (modified after Costi et al., 2000) ; (b) close-up of the sampling region indicating Nb concentration in the different facies of the Madeira pluton.

### Mass-balance calculations

Quantification of the net chemical gains and losses was carried out using the following mass conservation equation (Brimhall et al., 1991).

$$\frac{V_p \rho_p C_{j,p}}{100} + m_{j,flux} = \frac{V_w \rho_w C_{j,w}}{100} \quad (4.2.1)$$

where  $V$  is the volume in  $\text{cm}^3$ ,  $\rho$  is the dry bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) and  $C$  is the concentration (wt%) of an element  $j$  in the parent material  $C_{j,p}$  and in the weathered product  $C_{j,w}$ . The mass of an element  $j$  is denoted by the  $m_{j,flux}$  term which is positive when an element  $j$  accumulates in the sample and negative when it is leached from the sample. In this work, we use the biotite granite from Pitinga as the parent rock in order to capture the chemical transfers due to lateritization processes. The use of thorium (Th) as the conservative element is further discussed.

Volumetric strain index ( $\epsilon_{i,w}$ ) corresponding to the volume change between the weathered material and the parent rock is estimated by :

$$\epsilon_{i,w} = \frac{\rho_p C_{i,p}}{\rho_w C_{i,w}} - 1$$

where  $\rho$  is the bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) obtained by the paraffin method (Blake, 1965),  $C_{i,p}$  and  $C_{i,w}$  are the concentration of a reference element (considered as immobile during weathering) in the parent rock and weathered material, respectively. Volumetric strain around zero indicates isovolumetric weathering. Positive values indicate expansion and negative ones indicate collapse (Appendix E - Table 2).

Quantification of chemical mass gain or loss through a profile uses the open-system mass-transport function  $\tau_{j,w}$  (Appendix E - Table 3), defined by :

$$\tau_{j,w} = \frac{\rho_w C_{j,w}}{\rho_p C_{j,p}} (\epsilon_{i,w} + 1) - 1$$

If  $\tau_{j,w}$  is equal to 0, the element is immobile during weathering. A positive value reflects an absolute mass gain in element  $j$  of the weathered rock compared to the mass present in the parent rock whereas negative value indicates a mass loss. For instance, a positive value of 0.5 indicates that the mass of the element  $j$  results from an addition of 50 % relative to the mass of  $j$  present in the fresh parent rock.

### Spatially-resolved chemical analyses

Polished sections of selected samples were made by impregnating chips in epoxy resin and polishing on cloth with diamond pastes. Scanning electron microscopes (SEM) equipped with

focused electron gun (FEG) (Zeiss Ultra55, Sorbonne Université and Zeiss Sigma, École Normale Supérieure, Paris) were used to map the polished sections with an AsB detector collecting backscattered electrons. The optimal working distance was chosen according to the geometry of the sample chamber and the beam energy fixed to 15.0 kV. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) chemical mapping was performed with a Bruker Quantax EDS system using an Oxford 50 mm<sup>2</sup> silicon drift detector (SDD).

Electron probe microanalysis (EPMA) was performed on a CAMECA SXFive EPMA equipped with five wavelength-dispersive spectrometers (WDS) at the Centre d'Analyse des Minéraux de Paris (CAMPARIS). An accelerating potential of 15 keV and a sample current of 40 nA have been used except for Fe oxides. Due to their small size and to protect them from beam radiation damage, the current was decreased to 15 nA. As a consequence, counting time was increased to analyze minor and trace elements such as Nb. Wavelength dispersive spectrometer analyses were performed using the following standards : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for iron (Fe), almandine for aluminum (Al) and silicon (Si), MnTiO<sub>3</sub> for manganese (Mn) and Ti, NaNbO<sub>3</sub> for Nb, metallic Ta for Ta, monazite for Th.

### Reference compounds for X-ray absorption analyses

A large set of natural and synthetic Nb-bearing reference materials were considered as potential compounds for X-ray absorption near-edge structure (XANES) analyses (Bollaert et al., 2023b). Apart from columbite-(Mn) and Nb-bearing ilmenite which were provided by Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (MINES ParisTech), Nb reference materials were synthesized in order to incorporate Nb concentrations representative of natural enrichment.

Niobium-substituted goethite was prepared by adapting a hydrothermal method used for Sc-bearing Fe oxides (Chassé et al., 2017). Niobium-substituted goethite was converted into Nb-substituted hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by dehydroxylation. The synthesis of Nb-substituted anatase and rutile has been carried out using a sol-gel method at moderate temperature. Detailed mineral synthesis procedures are described in Bollaert et al. (2023b). The synthesis of Nb-sorbed phases at concentrations representative of natural lateritic media could not be carried out because Nb oxides reprecipitation instantly before adsorption.

### Procedures for synchrotron-based analyses

XANES data at Nb L<sub>3</sub>- and K-edges have been collected at SOLEIL synchrotron facility (Saint-Aubin, France) operating with a storage ring current of 450 mA and energy of 2.75 GeV on the LUCIA (Vantelon et al., 2016) and SAMBA (Fonda et al., 2012) beamlines. The acquisition of spectra at the K and L<sub>3</sub>-edges is complementary, since two similar spectra at the L<sub>3</sub>-edge may be different at the K-edge, or inversely, since the information about the atomic-scale environment of Nb is different (Appendix E - Fig.3).

A Si(111) double-crystal monochromator crystal was used on the LUCIA beamline with an



energy resolution of 0.25 eV at 2400 eV (Schaefers et al., 2007) The monochromator was calibrated at the energy of the Nb L<sub>3</sub>-edge using a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder pellet. Due to high Nb contents in Nb mineralogical references, the spectra were recorded on cellulose-diluted pellets before being mounted on a sample-holder. The low penetration depth of X-rays at this energy or the low Nb contents required a data acquisition in the fluorescence mode. Energy steps were (2, 0.2, 1) eV for energy ranges of (2300–2350), (2350–2400) and (2400–2455) eV, respectively, with a 1 s integration time. Two measurements per sample at room temperature and under vacuum were sufficient to get adequate signal-to-noise ratio and check for reproducibility of the edge features.

Spatially resolved  $\mu$ -XRF and  $\mu$ -XANES analyses were conducted by focusing the beam with four total reflection mirrors in Kirkpatrick-Baez geometry. Micro-XRF element maps were carried out on polished sections using an energy dispersive–silicon drift diode (SDD). For each map, from 5 to 10  $\mu$ -XANES spectra of pre-identified minerals were recorded with an excitation energy of 2450 eV and a micro-beam focus of 2.8 x 3.8  $\mu$ m.

Bulk Nb K-edge scans were collected from 18,700 to 20,000 eV using a continuous scan acquisition mode on the SAMBA beamline. The XANES region corresponds to the first 50 eV above the energy of the edge (ca 18,990–19,040 eV). The energy range for the EXAFS region is between the end of the XANES region up to 20,000 eV. The beamline was equipped with a Si(220) monochromator providing a 2 x 0.5 mm (H x V) monochromatic beam. The samples were analyzed at 20 K using a He cryostat. Scans were obtained in 170 s and featured 1625 data points with a ca 0.8 eV step. Multiple scans were collected for each sample until no significant improvement in the signal-to-noise ratio of their merged spectra was observed. Up to 30 scans were collected for the bulk rock samples.

Normalization and least-squares linear combination fitting of X-ray absorption spectra were performed using Larch software (Newville, 2013).

## RESULTS

### Mineralogy and geochemistry

The biotite-alkali feldspar granite is a medium- to fine-grained leucocratic granite with a texture ranging from equigranular to porphyritic. It is composed of mesoperthitic alkali feldspar (Fig. 4.2.2a,b) (ca 53 %), albite (ca 33 %), quartz (ca 11 %) and biotite (ca 4 %) with chlorite, fluorite, zircon, monazite, ilmenite, rutile, apatite, xenotime, thorite, columbite, galena, cassiterite and barite, in order of abundance as characterized using SEM. Zircon, monazite, ilmenite and rutile are 10–20  $\mu$ m large and found embedded in large biotite flakes (Fig. 4.2.2c), partially replaced by chlorite (Fig. 4.2.2d). Rutile also occurs as submicrometric grains within biotite. Thorite, apatite, monazite and cassiterite are found as isolated submicrometric crystal within feldspar. The alkali concentration of the granite in comparison to alumina concentration classifies it as a peraluminous granite. The concentration in high-field-strength elements (HFSE : i.e., zirconium (Zr), hafnium (Hf), Th, Nb, Ta, uranium (U) and rare-earth elements - REE) is ca 1200 ppm including ca 700 ppm of REE (Table 2.3.1). Niobium concentration is 46 ppm.

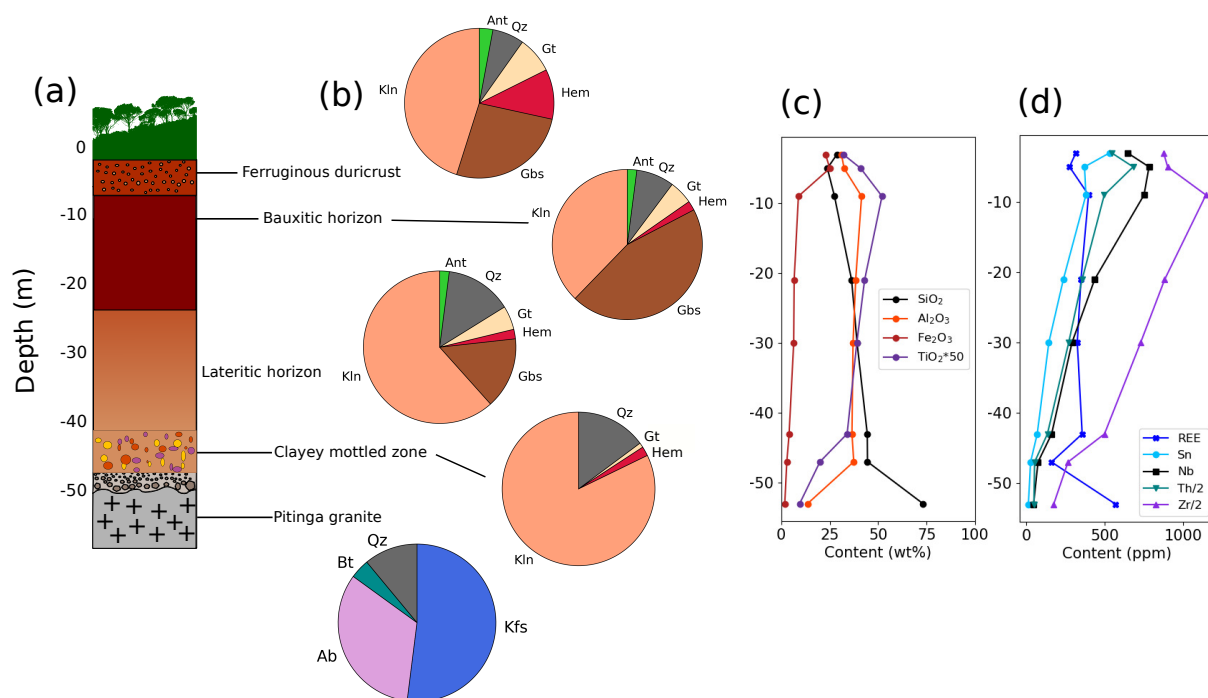


FIGURE 4.2.2 – Mineralogical and geochemical evolution of the studied profile : (a) log diagram of the profile ; (b) bulk mineralogy obtained by semi-quantitative analyses of X-ray diffraction patterns (Ab : albite, Kfs : alkaline feldspar, Qz : quartz, Bt : biotite, Hem : hematite, Gt : goethite, Kln : kaolinite, Ant : anatase, Gbs : gibbsite) ; (c) evolution of the concentration of major and (d) high-field strength elements with depth.

Above the parent granite, the lateritic profile consists of four distinct horizons (Fig. 4.2.3a). The clayey mottled zone exhibits pinkish (10R 8/4, from Munsell color chart, Soil Survey Staff, 2017) and light red (2.5YR 7/6) colors with white clayey areas. The friable lateritic horizon is characterized by the predominance of reddish yellow matrix (5YR 7/8) composed of clays. A dark indurated bauxitic horizon (2.5YR 6/8) with white mottles is identified. The ferruginous duricrust (5YR 6/8) corresponds to a Fe-enriched crust containing consolidated nodules of Fe oxides (Fig. 4.2.3b, c).

The dominant mineral throughout the profile is kaolinite in variable proportions depending on the horizon (Fig. 4.2.3b). Gibbsite is found from the lateritic horizon up to the duricrust forming the top horizon and reaches a maximum in the bauxitic horizon (ca 45 wt%). Other minerals include quartz (5–13 wt%), Fe oxides (i.e., hematite and goethite, 2–11 wt%), anatase (2–3 wt%). Small amounts of rutile (< 1 wt%) are detected by XRD in the bauxitic horizon and the ferruginous duricrust. The proportion of Fe oxides increases from the bottom to the top of the profile (Fig. 4.2.3b). In the bauxitic horizon with the highest Zr content, zircon was also identified as a trace mineral on the XRD pattern (Fig. 4.2.3d).

The clayey mottled horizon is texturally similar to the lateritic horizon (Fig. 4.2.4a, b). Sub-millimetric grains of quartz are found along the profile (Fig. 4.2.4c). In the bauxitic horizon, kaolinite can be found as microcrystalline, forming stacks of lamellae discordant to the sur-

rounding matrix (Fig. 4.2.4d). Iron oxides occur both as agglomerates of submicron size crystals (Fig. 4.2.4d) and as crystals of hundreds of microns isolated in the matrix in the lateritic horizon (Fig. 4.2.4b). Accessory minerals identified are zircon, Ti oxides, monazite, xenotime, thorite, columbite and cassiterite.

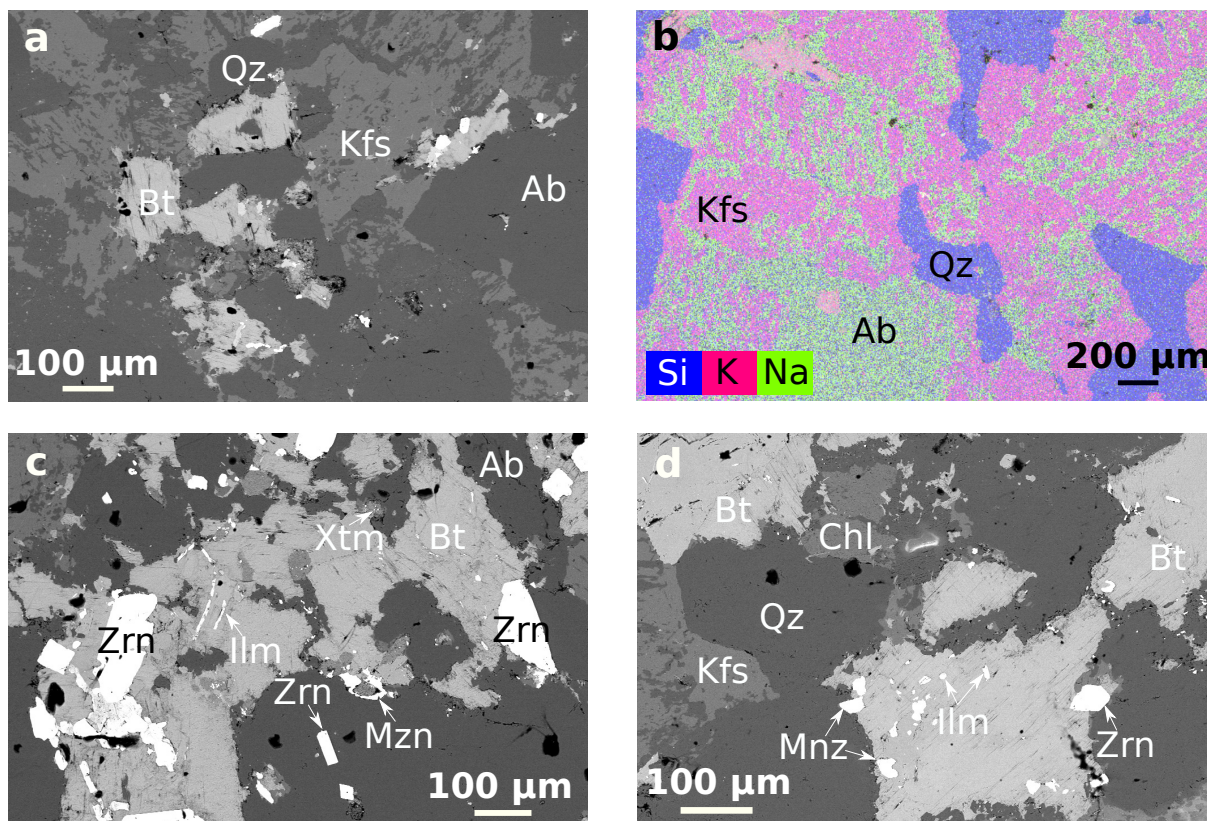


FIGURE 4.2.3 – Backscattered electron images of representative mineral assemblages in the parent granite : (a) perthitic feldspars (Kfs) and local alteration of biotite (Bt); (b) EDS map of perthitic feldspars; (c) and (d) accessory minerals including zircon (Zrn), monazite (Mzn), ilmenite (Ilm) and xenotime (Xtm) within and around biotite; (d) ilmenite, monazite and zircon within biotite.

The bulk concentrations of major and minor elements reflect the mineralogical evolution of the profile. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  contents increase toward the surface with a maximum in the bauxitic horizon (41.5 and 1.0 wt%, respectively) and then slightly decrease in the ferruginous duricrust (Fig. 4.2.3c). The concentration of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  increases up to 25 wt% in the duricrust while  $\text{SiO}_2$  is depleted. The concentrations of Zr, Sn, Nb and Th increase from the bottom to the top of the laterite (Fig. 4.2.3d). The concentration of REE in the laterite is below that of the granite and displays a complex evolution throughout the profile (Fig. 4.2.3d). The index of lateritization ( $\text{IOL} = 100 \times [(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_{3(T)}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_{3(T)})]$ ) used to quantify the stage of chemical weathering of a sample (Babechuk et al., 2014) varies between 47 and 71 % from the bottom to the top of the profile. Using this index, the investigated profile is considered as kaolinitized to weakly lateritized (Fig. 4.2.5b). The concentrations of HFSE such as Nb, Th, Zr are positively correlated ( $r = 0.81\text{--}0.99$ ) with the IOL index (Fig. 4.2.5b).

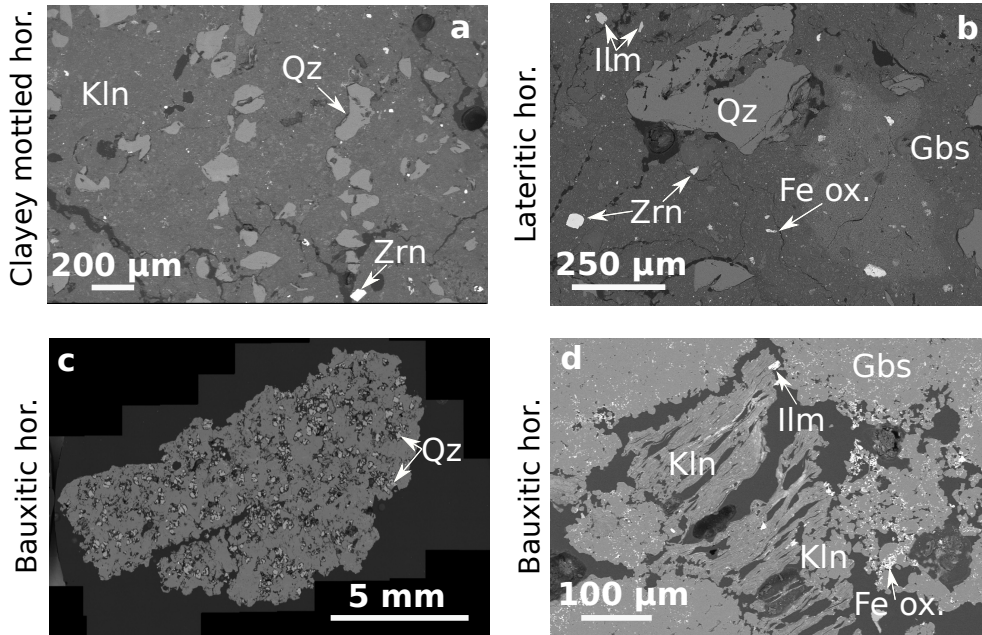


FIGURE 4.2.4 – Backscattered electron images representative of the different horizons : (a) clayey mottled horizon with quartz (Qz) and zircon (Zrn) grains dispersed in the kaolinite (Kln) matrix ; (b) lateritic horizon with scattered ilmenite (Ilm), zircon and Fe oxides in a gibbsite matrix ; (c) bauxitic horizon exhibiting large crystals of quartz distributed in a clay and gibbsite matrix on the scale of the thin section ; (d) stacking of kaolinite lamellae are associated to partially altered ilmenite in the bauxitic horizon. Numerous micrometric crystals of Fe oxides are embedded in gibbsite (Gbs).

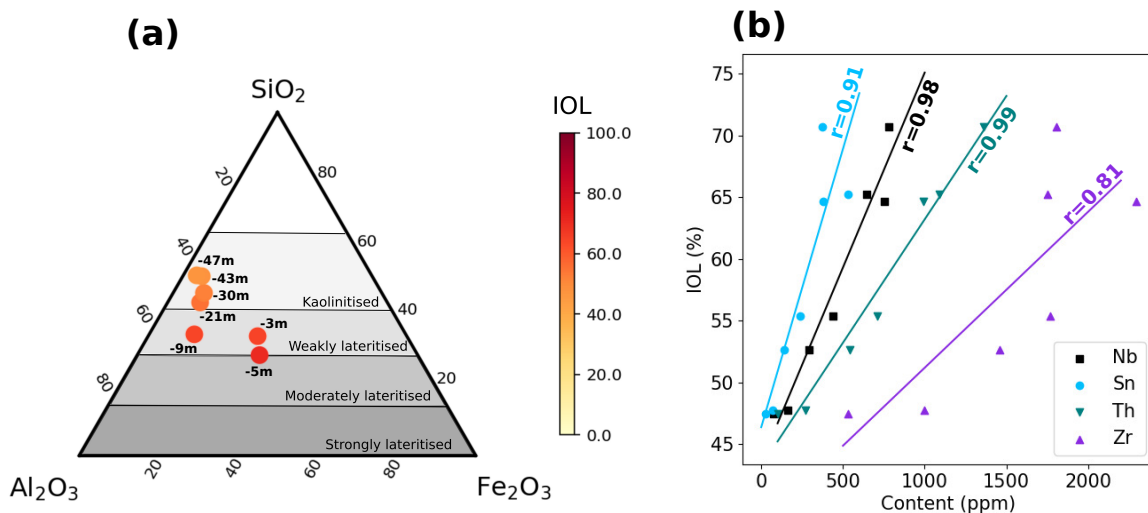


FIGURE 4.2.5 – Evolution of the degree of weathering of the profile : (a) mass  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$  (SAF) ternary plot showing the degree of weathering experienced and the sampling depth ; (b) correlations between the index of lateritization (IOL) and Nb, Sn, Th, Zr concentrations. Coefficient of correlation  $r$  is calculated for each element.

The mobility of some HFSE and immobile elements were investigated in the profile considering Th as immobile (Fig. 4.2.6). Globally, the REE are lost throughout the profile (Fig. 4.2.6). The mass loss of most light REE (LREE) is strong in the entire profile ( $\tau$  from -0.8 to -1.0) whereas the mass loss of heavy REE (HREE) and Y is weak to moderate in the bottom profile ( $\tau$  from -0.3 to -0.6) and then reaches 0.8–0.9 of mass loss in the uppermost part of the profile (Appendix E - Table 3). The evolution of the mass fraction transport function  $\tau$  for Zr and Ti is similar with a mass gain in the lower laterite followed by a continuous loss from -0.2 up to -0.7. Although the evolution of Hf and Zr is similar along the profile, the loss of Hf is lesser compared to Zr. (Fig. 4.2.6). On the scale of the profile, we note a moderate mass gain of Nb and Ta through the profile ( $\tau = 0.1$ –0.7). Finally, we note a net gain of Sn of 1.0–2.0 relative to the parent rock with a maximum occurring in the ferruginous duricrust ( $\tau = 2.8$ ).

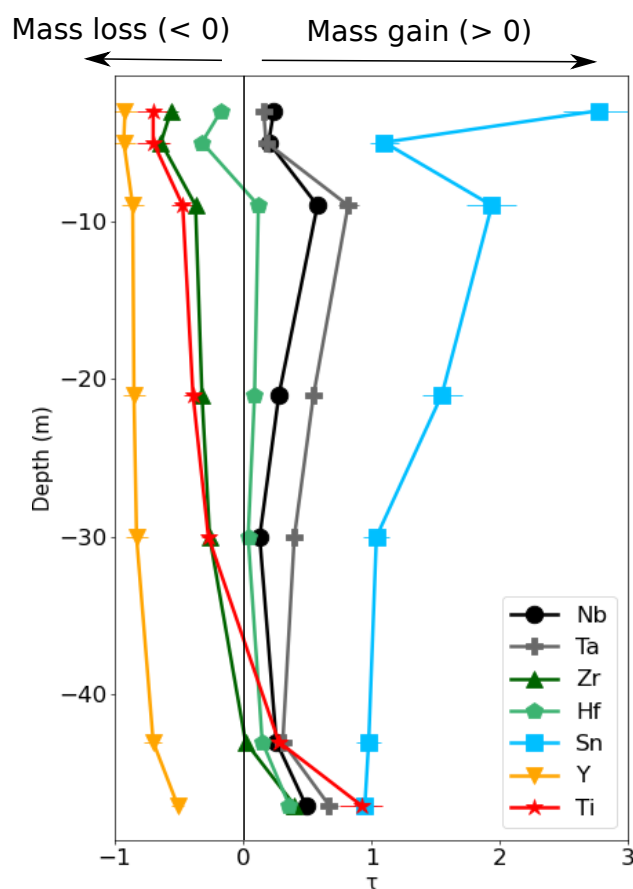


FIGURE 4.2.6 – Mass fraction transport function  $\tau$  obtained by mass-balance calculations as a function of depth for Nb, Ta, Zr, Hf, Sn, Y and Ti using Th as the immobile element of reference.

### Identification and characterization of the niobium carriers

In the granitic parent rock, ilmenite is the main Nb-bearing phase. Ilmenite forms euhedral crystals of tens of microns isolated in millimetric biotite crystals (Fig. 4.2.7a, b). It is chemically characterized by high Mn and Nb concentrations (up to 10 wt % MnO and 2 wt %

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Table 4.2.1). Niobium-bearing ilmenite (Fig. 4.2.7c) is replaced by another Nb-bearing Ti-Fe oxide (Fig. 4.2.7d). This mineral is presumably pseudorutile (Table 4.2.1) according to its  $\text{Ti}/(\text{Fe}+\text{Ti})$  ratio, between 0.6 and 0.7, and low totals obtained by microprobe analysis expected from its hydration (Grey et al., 1994). Alternatively, this phase could be a mixture between ilmenite and rutile. Micron-size crystals of Nb-bearing rutile also occur within the biotite matrix. Two types of Nb-bearing oxides occurring as trace minerals are also found. Micrometric Nb-bearing inclusions in ilmenite exhibiting preferential orientation (Fig. 4.2.7a) may be ascribed to fergusonite-(Y) or to Y-enriched columbite. Ferrocolumbite with slight enrichment in Sc is also identified (Fig. 4.2.7b).

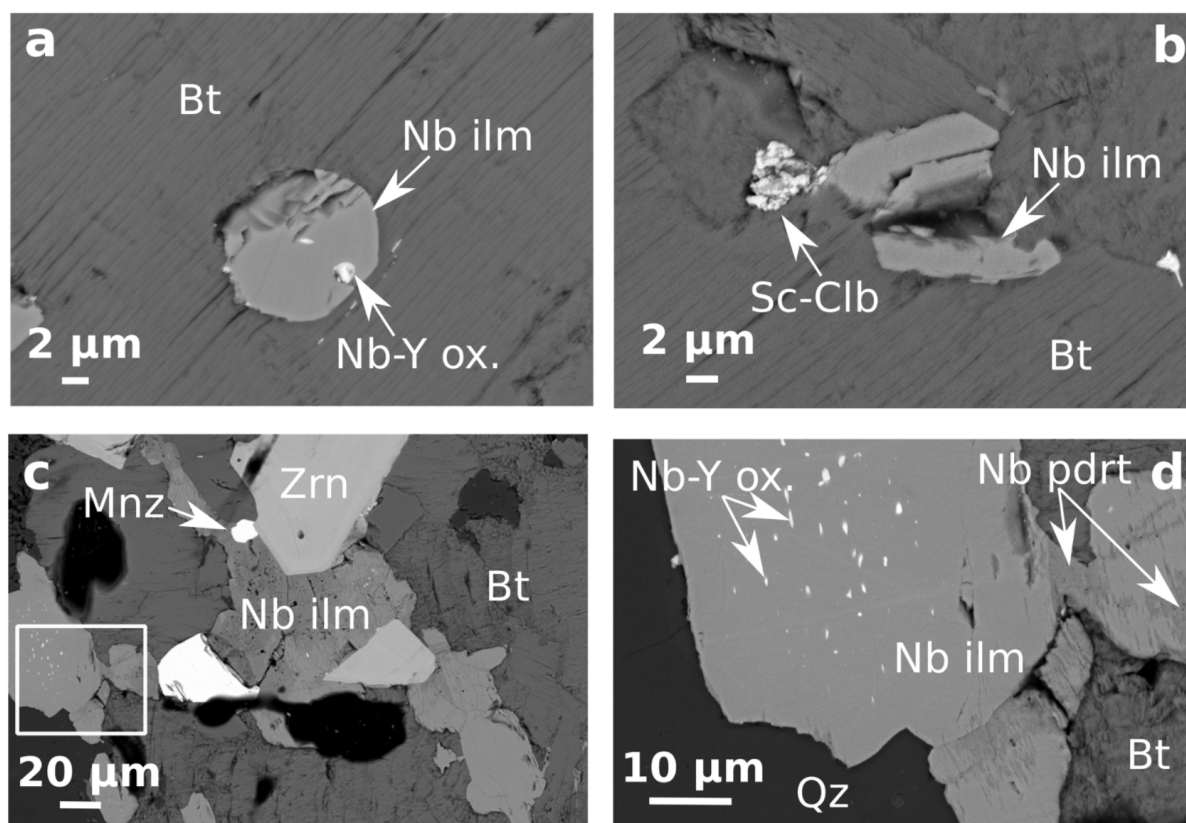


FIGURE 4.2.7 – Backscattered electron images of the Nb carriers in the parent granite : (a) inclusion of Nb-Y-bearing oxide (Nb-Y ox.) in Nb-bearing ilmenite (Nb ilm) that crystallized within biotite (Bt); (b) partial replacement of Nb-bearing ilmenite by Sc-rich ferrocolumbite (Sc-Clb); (c) textural relationship between Nb-bearing ilmenite, monazite (Mnz), biotite and zircon (Zrn); (d) close-up on (c) showing the exsolution of Nb-Y-bearing oxide in Nb-bearing ilmenite. Niobium-bearing pseudorutile (Nb pdrt) is intergrown in Nb-bearing ilmenite.

In the laterite horizons, based on chemical and textural differences, two types of Nb-bearing ilmenite (i.e. (i) preserved and (ii) altered ilmenite) and Nb-bearing Ti oxides (i.e. (i) type-1 and (ii) type-2) are identifiable (Fig. 4.2.8). We found preserved Nb-bearing ilmenite in all the horizons. In the bauxitic horizon, Nb-bearing ilmenite is found within lamellae of kaolinite (Fig. 4.2.8a). Compared to the parent rock, Nb-bearing ilmenite is also manganoan but with a little less Mn (typically ca 5.0 wt% MnO) and with lower Nb concentrations (ca 1.0 wt %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Table 4.2.2). The replacement of Nb-bearing ilmenite by pseudorutile as observed in the granite

(Fig. 4.2.7d) is not found in the laterite. Instead, some crystals can be described as pseudorutile surrounding an ilmenite core (Fig. 4.2.8b). Other ilmenite crystals display signs of alteration such as corrosion features and cracks (Fig. 4.2.8c,d). Although altered in all the horizons, the most evident signs of alteration of Nb-bearing ilmenite are observed in the bauxitic horizon.

wt%	ILM.1	ILM.2	ILM.3	ILM.4	PDRT.1	PDRT.2	PDRT.3	RT.1	RT.2	RT.3
TiO <sub>2</sub>	52.66	50.17	48.76	50.69	61.93	67.06	65.62	78.84	73.19	73.65
MnO	10.09	7.60	7.49	9.55	0.78	0.47	0.68	0.38	0.42	0.50
FeO	35.76	39.20	40.29	37.38	28.76	25.73	27.12	18.04	20.15	21.37
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.60	1.74	2.11	1.87	1.17	2.25	2.32	2.74	2.57	2.48
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.38	0.22	0.31	0.08	0.08	0.18	0.22	0.34	0.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	0.22	/	/	/	/	/	/	/	/
SiO <sub>2</sub>	0.08	1.30	0.03	0.11	0.70	0.91	1.36	1.25	1.75	2.47
Total	100.30	100.60	98.90	99.91	93.42	96.50	97.28	101.47	98.42	100.72
Ti/(Ti+Fe) at%	0.53	0.50	0.48	0.51	0.66	0.70	0.68	0.77	0.74	0.73
Structural formulae										
Ti	0.99	0.95	0.95	0.97	3.48	3.570	3.731	0.85	0.823	0.810
Mn	0.21	0.16	0.16	0.206	0.049	0.028	0.042	0.005	0.005	0.06
Fe	0.75	0.82	0.87	0.795	1.795	1.523	1.603	0.216	0.252	0.261
Nb	0.018	0.02	0.025	0.022	0.039	0.072	0.074	0.018	0.017	0.016
Ta	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001
Al	/	0.007	/	/	/	/	/	/	/	/
Si	0.002	0.033	0.001	0.001	0.052	0.064	0.097	0.018	0.026	0.036
∑ Cations	1.971	1.993	2.008	1.996	5.417	5.259	5.549	1.108	1.124	1.184

TABLE 4.2.1 – Representative compositions of Nb carriers from the parent granite. Ti/(Ti+Fe) at% ratios between 0.6 and 0.7 are indicative of pseudorutile. The sum of cations above 1 in rutile may arise from the interaction volume of the electron beam, larger than the rutile size or from their intergrowth texture.

wt%	ILM.1	ILM.2	ILM.3	ILM.4	Type-2 Ti ox.1	Type-2 Ti ox.2	Type-2 Ti ox.3
TiO <sub>2</sub>	52.92	53.08	53.93	55.47	98.60	92.39	96.45
MnO	4.86	6.33	4.89	4.05	/	/	0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.36	42.71	35.00	36.08	0.15	0.53	0.43
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.79	0.91	1.27	1.01	1.42	3.69	2.13
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.57	0.17	0.20	0.16	0.23	0.15	0.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	/	/	/	/	0.33	/
SiO <sub>2</sub>	/	/	0.01	/	0.03	0.60	/
Total	101.5	103.20	95.30	96.78	100.43	97.69	99.45
Structural formulae							
Ti	0.995	0.982	1.049	1.059	0.988	0.956	0.981
Mn	0.103	0.132	0.107	0.087	/	/	0.000
Fe	0.885	0.879	0.757	0.766	0.002	0.006	0.005
Nb	0.009	0.010	0.015	0.012	0.009	0.023	0.013
Ta	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Al	/	/	/	/	/	0.005	/
Si	/	/	0.001	/	0.000	0.008	/
Cations	1.996	2.004	1.930	1.925	1.000	0.999	1.000

TABLE 4.2.2 – Representative compositions of Nb-bearing ilmenite and type-2 anatase from lateritic horizons. Type-1 anatase could not be analyzed using EPMA.

Type-1 Nb-bearing Ti oxide with low amounts of Fe (ca 5 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and without Mn is only observed in the bauxitic horizon. Significant amounts of Th observed on the EDS spectra of type-1 Ti oxide (ca 0.5 wt% ThO<sub>2</sub>) may result from the substitution of Th for Ti (Gamaletsos et al., 2011). The presence of nanoscale Th-bearing inclusions in Ti oxide is also expected, as this Th for Ti substitution is limited by the large difference in ionic radii (1.0 and 0.61 Å). Thorium adsorption is excluded considering the low solubility of Th. The composition of these oxides could not be analyzed using EPMA due to their sub-micrometric size. Type-1 Ti oxide occurs as

elongated lamellae crystallizing between kaolinite sheets (Fig. 4.2.8e) and as poorly crystalline minerals surrounding kaolinite (Fig. 4.2.8f). Pure Nb-bearing Ti oxide is also observed (type-2 Ti oxide, Fig. 4.2.8g, h). The crystals are larger than for type-1 Ti oxide ( $> 20 \mu\text{m}$ ) and they contain more Nb than ilmenite (Table 4.2.2).

wt%	Gt.1	Gt.2	Gt.3	Gt.4	Gt.5	Gt.6	Gt.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78.03	73.72	78.34	85.60	86.92	75.43	81.10
TiO <sub>2</sub>	1.75	1.31	0.16	2.01	0.76	0.99	1.10
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.20	0.01	0.04	0.18	0.21	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.92	7.08	8.55	4.74	3.53	10.93	8.28
SiO <sub>2</sub>	1.74	5.59	2.09	1.05	2.27	8.98	6.07
Total	87.56	87.89	89.15	93.45	93.67	96.53	96.76

TABLE 4.2.3 – Representative compositions of Nb-rich goethite from the lateritic horizons. The presence of Si may result from the simultaneous analysis of kaolinite due to the interaction volume of the electron, similar to the size of the analyzed Fe oxides crystals.

wt%	Col.1	Col.2	Col.3
FeO	5.76	9.10	17.92
MnO	13.68	10.40	1.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.05	/
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	70.82	71.27	73.27
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.87	4.39
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.50	6.95	2.88
Total	98.12	98.63	100.42
Structural formulae			
Fe	0.298	0.464	0.848
Mn	0.717	0.537	0.094
Al	0.009	0.003	0.000
Nb	1.980	1.965	1.874
Ti	0.010	0.040	0.187
Ta	0.126	0.115	0.044
A site	2.117	2.121	2.105
B site	1.024	1.005	0.942

TABLE 4.2.4 – Representative compositions of columbite-(Mn) from the Pitinga weathering profile. The composition of Sc-rich columbite could not be determined by EPMA due to their sub-micrometric size (Fig. 4.2.9d).

Micrometric size Fe oxides with low Nb contents (0.1–0.3 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wt%, Table 4.2.3) are also evidenced (Fig. 4.2.9a, b). The last Nb-bearing phase identified is columbite-(Mn) and -(Fe) (Table 4.2.4), found as fragmented grains (10–20  $\mu\text{m}$ ) within the kaolinite matrix (Fig. 4.2.9c). Columbite-(Fe) with low amounts of Sc is also found as included in Nb-bearing ilmenite (Fig. 4.2.9d). The detection of Ti on the EDS spectrum may result from the interaction volume of the electron beam, larger than the columbite size (Fig. 4.2.9d). As for type-1 Ti oxide, the size of the inclusions of columbite prohibits an accurate determination of their composition, an EDS spectrum is shown instead (Fig. 4.2.9d). The qualitative evolution of Nb speciation along the regolith obtained by SEM observations is summarized in Table 4.2.5.



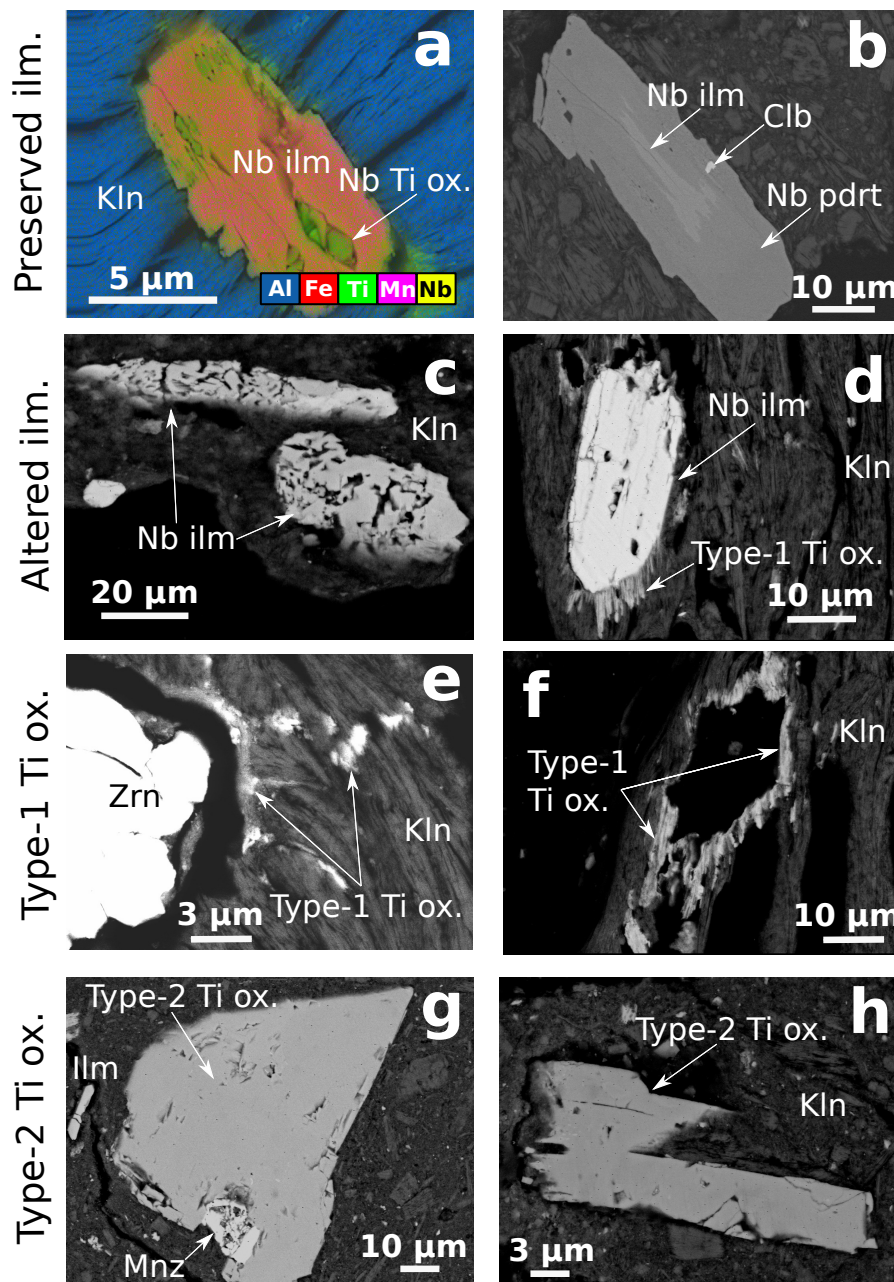


FIGURE 4.2.8 – Backscattered electron images of the different types of Nb-bearing ilmenite and Ti oxides found in the laterite : (a) EDS-SEM map of a heterogeneous crystal of Nb-bearing ilmenite (Nb Ilm) within kaolinite (Kln) in the bauxitic horizon ; (b) Nb-bearing pseudorutile (Nb pdrt) crystal in the clayey mottled horizon displaying relics of Nb-bearing ilmenite and inclusions of columbite (Clb) ; (c) and (d) typical alteration features of Nb-bearing ilmenite in a kaolinitic matrix (Kln) in the bauxitic horizon ; (e) type-1 Nb-bearing Ti oxide crystallized at the margins and between the kaolinite layers (Kln) ; (f) porous and fibrous type-1 Ti oxide crystallizing at the margins of kaolinite ; (g) large crystal of pure Nb-bearing Ti oxide associated with monazite (Mnz) in the lateritic horizon ; (h) euhedral type-2 Ti oxide intergrown with kaolinite.

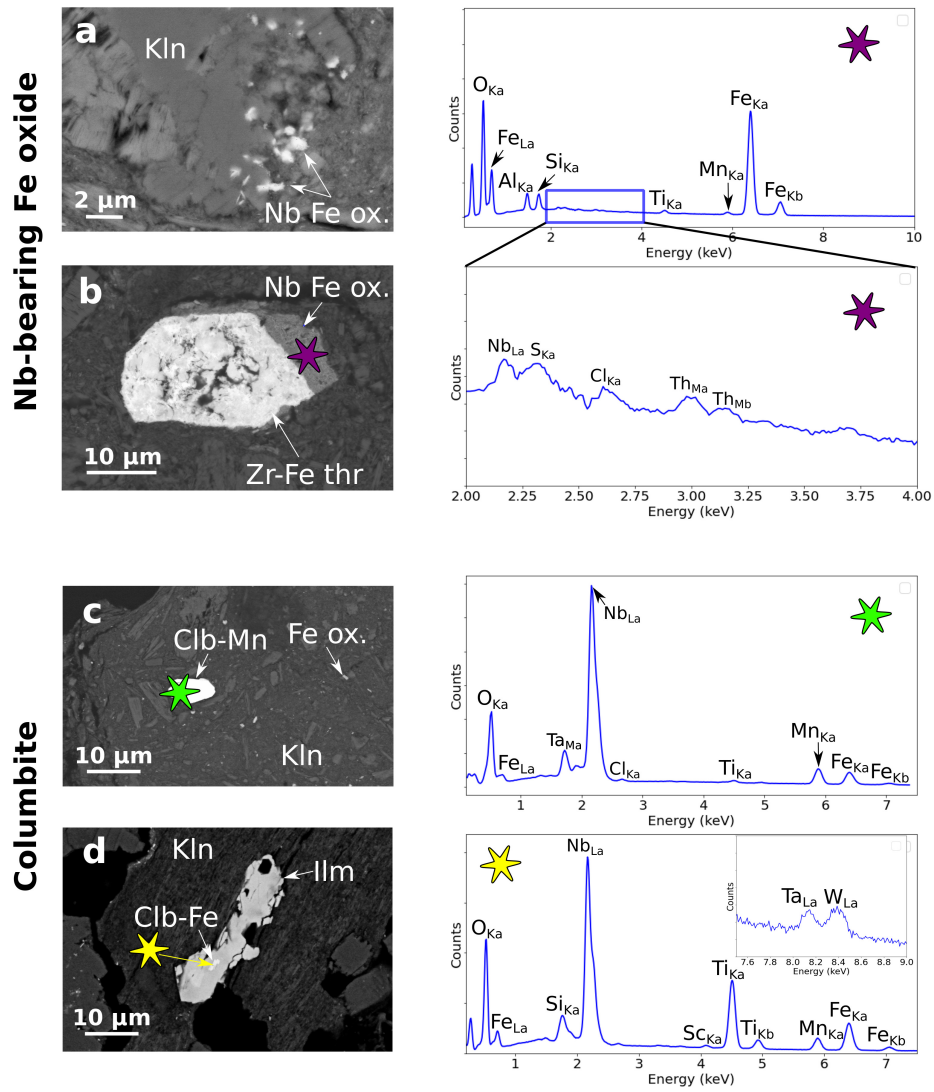


FIGURE 4.2.9 – Backscattered electron SEM images of Nb-bearing Fe oxides and columbite : (a) micron-size Nb-bearing Fe oxides in the clay matrix; (b) Zr- and Fe-rich thorite overgrown by Nb-bearing Fe oxides; (c) euhedral crystal of columbite-(Mn) (Clb-Mn) in a kaolinite matrix (sample Col.1 in Table 4.2.4); (d) inclusion of ferrocolumbite (Clb-Fe) in ilmenite. The region of analysis of associated SEM-EDS spectra is indicated by the star symbols.

### Characteristics of the X-ray absorption spectra of niobium carriers

The atomic environment of Nb in type-1 and type-2 Ti oxides, Fe oxides, ilmenite and columbite was characterized using Nb L<sub>3</sub>-edge micro-XANES spectroscopy and compared with spectra of mineral references (Bollaert et al., 2023b).

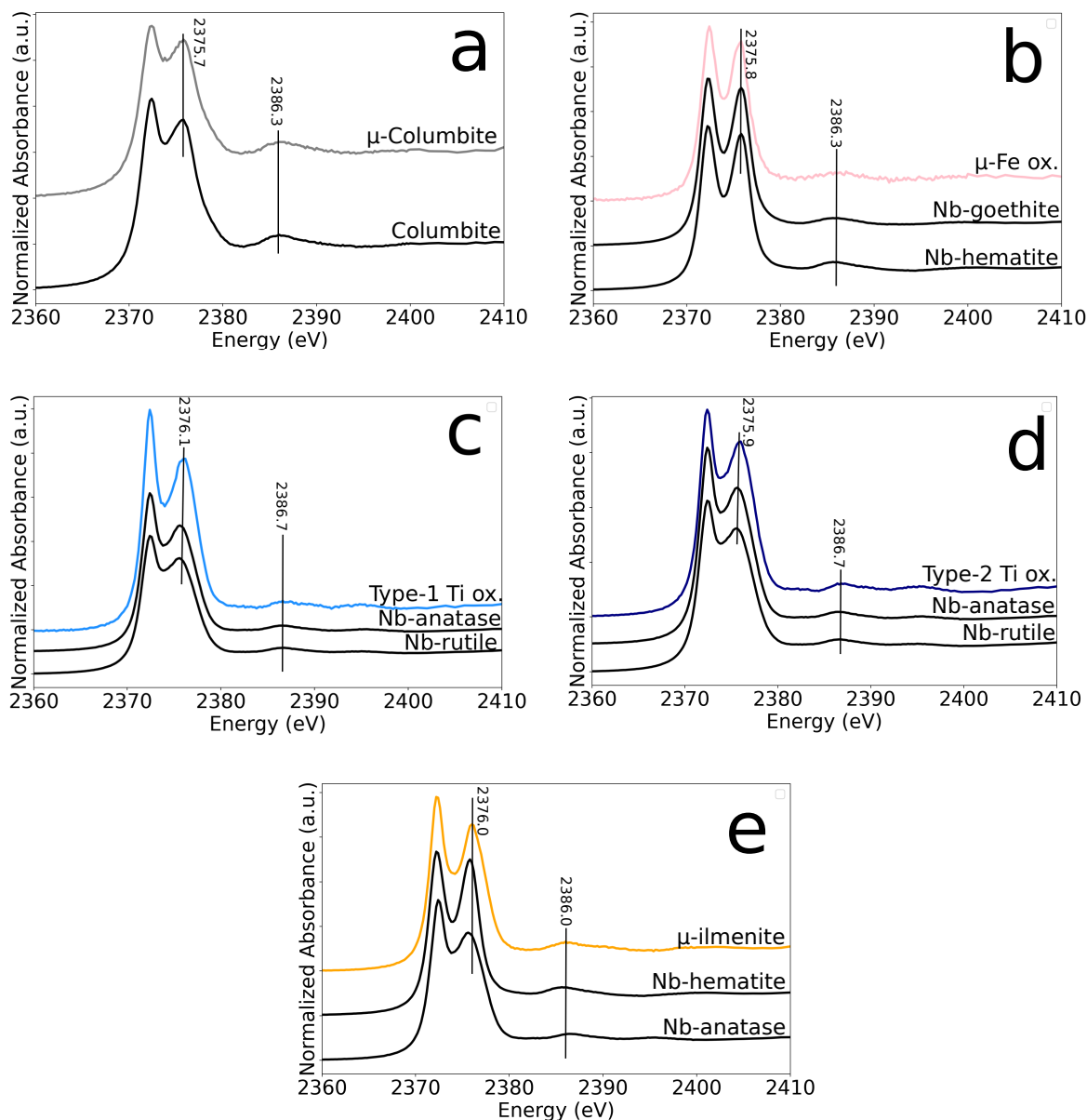


FIGURE 4.2.10 – Fingerprint analysis of Nb L<sub>3</sub>-edge XANES spectra with reference spectra : (a) columbite; (b) Nb-bearing Fe oxides (c) type-1 Nb-bearing anatase; (d) type-2 Nb-bearing anatase; (e) Nb-bearing ilmenite.

The Nb XANES spectra of columbite (Fig. 4.2.10a) and Fe oxide (Fig. 4.2.10b) from Pitinga match those of the mineral references. We find two distinct spectra between type-1 and type-2 Ti oxides. The position and intensity of the features of type-1 Ti oxide match the reference spectrum of Nb-bearing anatase considering the resolution of the spectra (Fig. 4.2.10c). The relative intensity of the features of type-2 Ti oxide spectrum better matches that of Nb-bearing rutile

(Fig. 4.2.10d). As the spectra of mineral references match those of the Nb carriers from Pitinga, the reference spectra can be used as components in the linear combination fitting procedure. In the absence of a reference for Nb-bearing ilmenite spectrum, we compare the spectrum of Pitinga ilmenite with Nb-bearing hematite and anatase in order to highlight the specificities of this spectrum (Fig. 4.2.10e). The micro-XANES spectrum of ilmenite being distinct from the other spectra, it will be further used as a fitting component.

### Quantitative evolution of the average niobium speciation

A least-squares linear combination fitting procedure of Nb L<sub>3</sub>- and K-edges XANES spectra on bulk samples was performed using spectra of relevant mineral references (Fig. 4.2.10, S1) to quantitatively follow the average Nb speciation along the profile (Fig. 4.2.11, 12).

The Nb L<sub>3</sub>-edge spectrum of the clayey mottled horizon can be reproduced with the spectra of Nb-bearing ilmenite (60 %) and anatase (40 %), identified by SEM as the major Nb-bearing phases (Fig. 4.2.11). For the lateritic horizon, the combination of Nb-bearing ilmenite and Nb-bearing anatase spectra does not reproduce the L<sub>3</sub>-edge spectrum (Appendix E - Fig. 4) and the addition of a 50 % contribution of the spectrum of Nb-bearing Fe is required (Fig. 4.2.11). The result of the fit does not change depending on whether Nb-bearing hematite or goethite spectra are used due to their resemblance (Fig. 4.2.10b). In the bauxitic horizon, the contribution of Nb-bearing Fe oxides reaches 60 % (Fig. 4.2.11). Average Nb speciation derived from Nb L<sub>3</sub>-edge XANES is summarized in Table 4.2.5.

Technique	Sample	Nb speciation				
SEM	Bauxitic horizon	Ilmenite	Rutile	Anatase	Goethite	Columbite
	Lateritic horizon	+	/	++	+	+
	Clayey mottled horizon	++	/	++	o	o
	Biotite granite	+++	+	/	/	o
Nb L <sub>3</sub> -edge	Bauxitic horizon	Ilmenite	Rutile	Anatase	Fe oxide	Columbite
	Lateritic horizon	20 %	/	20 %	60 %	/
	Clayey mottled horizon	60 %	/	40 %	/	/
Nb K-edge	Duricrust horizon	Ilmenite/Ti oxide			Goethite	Columbite
	Bauxitic horizon	/			50 %	50 %
	Lateritic horizon	25 %			60 %	15 %
	Clayey mottled horizon	50 %			50 %	/
		100 %			/	/

TABLE 4.2.5 – Comparison of the average Nb speciation between the L<sub>3</sub>- and K-edges obtained by linear combination fitting procedures. Qualitative Nb speciation as observed using SEM is also indicated. Relative abundances range from trace (o) to dominant (+++) phases.

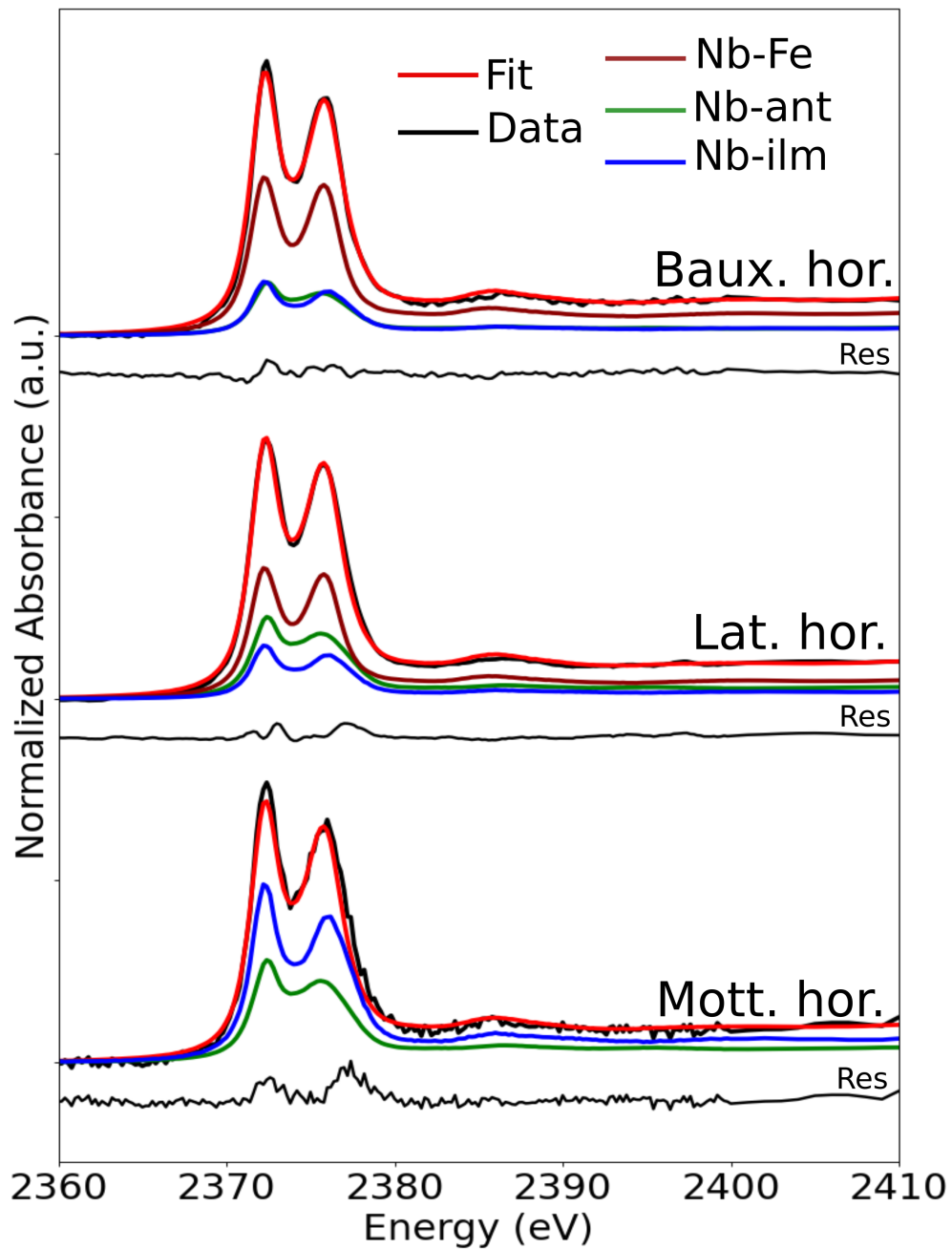


FIGURE 4.2.11 – Evolution of the average Nb L<sub>3</sub>-edge XANES spectra along the profile. Least-squares linear combination fitting of the laterite horizons performed at the L<sub>3</sub>-edge using Nb-bearing Fe oxides (Nb-Fe), Nb-bearing anatase (Nb-ant) and Nb-bearing ilmenite (Nb-ilm).

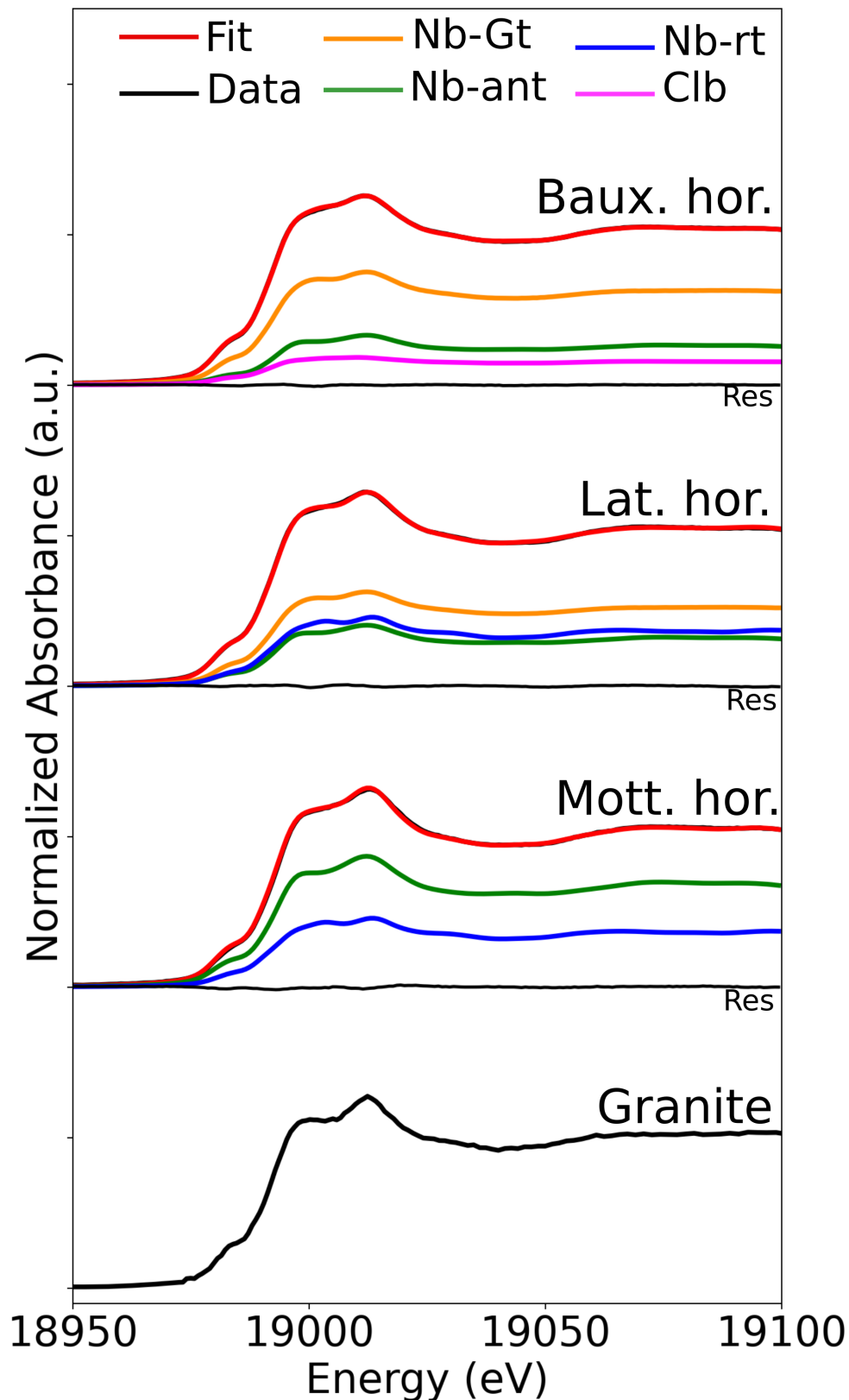


FIGURE 4.2.12 – Evolution of the average Nb K-edge XANES spectra along the profile. Least-squares linear combination fitting of the laterite horizons performed at the K-edge using Nb-bearing goethite (Nb-gt), Nb-bearing anatase (Nb-ant), Nb-bearing rutile (Nb-rt) and columbite (Clb). The spectrum of the granite cannot be reproduced in the absence of a relevant ilmenite spectrum, this phase being the main Nb host (Appendix E - Fig. 6).

The Nb XANES spectrum of the granite is only collected at the Nb K-edge due to low Nb concentration (45 ppm) preventing the acquisition of a spectrum with a good signal-to-noise ratio at the L-edge. The fit is not satisfactory with ilmenite and rutile reference spectra, which are the main Nb carriers in the granite according to SEM-EDS observations (Appendix E - Fig. 6). This discrepancy stems from major differences between the spectra of reference ilmenite and Pitinga ilmenite which was characterized by microanalysis (Appendix E - Fig. 3). The Nb K-edge XANES spectrum of Pitinga ilmenite has matching features in energy and relative intensity with the granite spectrum thus suggesting it is the main Nb carrier (Appendix E - Fig. 7). The low signal-to-noise ratio of the  $\mu$ -XANES spectrum of Pitinga ilmenite prevents the quantitative analysis of the Nb speciation of the granite (Fig. 4.2.12). In the following fits, the spectra of Nb-bearing rutile and anatase will be used to account for the proportions of Nb-bearing Ti oxides and ilmenite in absence of relevant Nb-bearing ilmenite spectrum. As a complement to the  $L_3$ -edge which allows determining the nature of the Ti oxides, the fit at the K-edge (Fig. 4.2.12) is thus used to distinguish the nature of the Nb-bearing Fe oxides, which have distinct spectra at the K-edge (Appendix E - Fig. 3). We obtain a satisfactory fit of the clayey mottled horizon spectrum only with Nb-bearing Ti oxides (60 % anatase and 40 % rutile). Like at the  $L_3$ -edge, the combination of Nb-bearing ilmenite and Ti oxides spectra does not reproduce the K-edge spectra of the lateritic and bauxitic horizons (Appendix E - Fig. 6). The best fit for the lateritic horizon spectrum is found when Nb-bearing goethite spectrum (50 %) is added to Nb-bearing Ti oxides (Fig. 4.2.12). In the bauxitic horizon, the fit with only Nb-bearing goethite and Ti oxides components fails to reproduce the features of the edge. As ilmenite contributes less to the average Nb speciation in this horizon, this difference is more likely due to a missing component. The addition of 15 % of columbite, for which SEM-EDS analyses indicate increasing abundance in the top horizons (Fig. 4.2.9c), to 60 % goethite and 25 % anatase significantly improves the quality of the fit (Fig. 4.2.12). We also collected the Nb K-edge spectrum of the duricrust horizon which stands out by an intense pre-edge at ca. 18,980 eV and a low intensity feature between the two main features (Fig. 4.2.12). This spectrum can only be fitted with a high proportion of columbite (50 %) and with Nb-bearing goethite (50 %). On average, Nb speciation obtained at the K-edge is consistent with that provided at the  $L_3$ -edge (Table 4.2.5).

## DISCUSSION

### Origin of the parent niobium mineralization

The Nb mineralization of the biotite granite from Pitinga is dominated by ilmenite and rutile with minor columbite (Fig. 4.2.7). The equilibrium temperature and pressure of formation of the granite were estimated to be 800–860 °C and 7.5 kbar (Lenharo et al., 2003). The Nb/Y value of the parent rock is typical of an A2-type granite indicating emplacement in post-collisional environment (Ferron et al., 2010). The low Nb/Ta ratio of the granite (ca 7) arises from the early crystallization of micas ( $D_{Nb}/D_{Ta} = 2.00$ ) (Stepanov et al., 2014; Ballouard et al., 2016). The presence of ilmenite rather than magnetite indicates that the melt first evolved in reducing conditions ( $< \text{Ni-NiO}$  buffer, Ishihara, 1977). The formation of pseudorutile (Fig. 4.2.7d) is controlled by an increase in the oxygen fugacity of the magma body during its ascent, which increases the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ratio (Anand, 1984). This supports the hypothesis of Lenharo et al.

(2003) suggesting that the biotite granite underwent partial crystallization followed by emplacement at shallow levels. Reduced Fe and Mn from the ilmenite structure are oxidized and released explaining the lower amount of Mn in pseudorutile (Schroeder et al., 2002).

At the late magmatic stage, the exsolution of a Y-rich Nb oxide from ilmenite, either fergusonite-(Y) or yttrrocolumbite (Fig. 4.2.7d), is controlled by substitution of heterovalent cations other than  $\text{Fe}^{2+}$ , namely  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Ta}^{5+}$  and by the oxidation state of Fe. The manganoan nature of ilmenite may have prevented greater incorporation of Nb due to the limited solubility of Nb in manganoan ilmenite at low temperatures (Capitani, 2017). Despite its rarity, the presence of yttrrocolumbite is likely as columbite has been reported in the studied biotite granite (Lenharo et al., 2003) and as inclusions in ilmenite (Beurlen and Thomas, 2006; Capitani, 2017). Similar orientation of exsolved phases may result from the crystallization process of columbite during exsolution which follows the crystallographic orientation of the octahedral chains of ilmenite (Capitani, 2017). The exsolution process may have concentrated Y and HREE explaining the formation of a Y-rich columbite.

### **Crystal-chemical and geochemical controls on niobium mobility in the critical zone**

The combination of SEM (Fig. 4.2.8e, f) and XANES data (Fig. 4.2.11, 4.2.12) demonstrates the alteration of ilmenite due to chemical weathering. Ilmenite can be resistant to supergene alteration (Berger et al., 2014; Janots et al., 2015) or prone to weathering (Mordberg et al., 2001; Du et al., 2012) depending on the geochemical conditions or on its crystal-chemistry. In oxidic weathering environment, Mn-rich ilmenite would be destabilized due to the possible formation of soluble  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  easing its weathering. In the studied profile, Nb speciation is therefore controlled by the capacity of alteration of primary ilmenite, releasing Nb in supergene fluids and leading to scavenging by secondary Fe and Ti oxides (Fig. 4.2.11, 12).

Goethite is the main Nb-bearing Fe oxide as shown by the fit of K-edge XANES spectra of lateritic samples (Fig. 4.2.12, Appendix E - Fig. 8) and by crystal-chemistry of the Fe oxides (Table 4.2.3). The scavenging of Nb by Fe oxides is favored by the formation of goethite at the expense of hematite under cool and humid tropical climate with near-neutral pH fluids (Schwertmann, 1983; Kämpf and Schwertmann, 1983), in agreement with the expected conditions of alteration in the studied profile.

According to XRD results, anatase is the main Ti oxide in the profile but rutile is also detected in the bauxitic horizon and in the duricrust. The fingerprint analysis of type-1 and type-2 Ti oxides XANES spectra indicates they may be anatase and rutile, respectively (Fig. 4.2.10c, d). Type-2 Ti oxide is probably primary, inherited from the biotite granite. As Nb-bearing rutile component is not required in the fitting procedure (Fig. 4.2.11), the proportion of Nb hosted in rutile is likely minor at the scale of the profile.



### Atomic-scale processes controlling niobium mobility during supergene weathering

Atomic-scale mechanisms of Nb incorporation into supergene phases will control the affinity of Nb for Ti and Fe oxides and Nb mobility after its release from ilmenite. They can be deduced from the XANES signature of supergene Nb carriers (Fig. 4.2.10).

Goethite is a major host of Nb in the weathering profile (Table 4.2.5). Due to similar ionic radius ( $^{[6]}\text{Fe}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$  and  $^{[6]}\text{Nb}^{5+} = 0.64 \text{ \AA}$ , - Shannon, 1976) substitution between  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  is made possible by the formation of Fe vacancies ( $5\text{Fe}^{3+}$  for  $3\text{Nb}^{5+}$ ) which maintain charge balance (Bollaert et al., 2023b). In goethite, the  $\text{Nb}^{5+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  substitution process could be accompanied by the loss of two  $\text{H}^+$  occupying the tunnels between the double chains which would lead to the formation of  $\text{NbO}_5(\text{OH})$  octahedra. Although goethite from Pitinga incorporates only 0.1–0.3 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , goethite incorporating more than 1 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  has been reported in supergene environments (Wall et al., 1996; Melgarejo et al., 2012). Experimental studies have shown that goethite can accommodate up to 0.3 apfu (atom per formula unit) of Nb (Oliveira et al., 2008, 2009) but increasing Nb content leads to a decrease in the crystallinity due to the transformation of double octahedral chains into single ones as a result of the withdrawal of H atoms (Bolanz et al., 2013). The absence of Nb in hematite could be due to the limited affinity of Nb for this phase. Niobium ions would occupy face-sharing octahedra of the hematite structure leading to a strong electrostatic repulsion between cations (Bolanz et al., 2013).

The occurrence of Nb-adsorbed Fe oxides is unlikely at the concentrations found in goethite (ca 0.20 wt %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) considering the low solubility of Nb ( $< 1.10^{-7} \text{ mol.kg}^{-1}$ , Peiffert et al., 2010). The similarity of Nb-substituted goethite reference XANES spectrum with that of the Pitinga goethite also excludes the possibility of Nb adsorption onto Fe oxides. Such chemisorption process occurring onto hematite and goethite is nonetheless possible in near-neutral pH with 80–90 % of Nb being adsorbed (Ghosh et al., 2017) but only at extremely low Nb concentrations (ca  $2.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

The comparison between type-1 and type-2 Ti oxide XANES spectra with their respective reference counterparts (Fig. 4.2.10) gives access to the mechanisms of incorporation of Nb in Ti oxides. The significant shift of 0.5 eV of the second feature on type-1 Ti oxide XANES spectrum relative to Nb-bearing anatase of reference mirrors distinct Nb environments (Fig. 4.2.10c). The presence of Fe in type-1 Ti oxide may ease Nb incorporation by a co-substitution of  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  for  $2\text{Ti}^{4+}$  ( $2\text{Ti}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Nb}^{5+}$ ) and may prevent significant distortion of the local environment of Nb in type-1 Ti oxide. Such substitution, expected to occur in Nb-bearing Ti oxide from other laterites (Giovannini et al., 2020) is common in the presence of high amounts of Fe as is the case in the studied profile. By contrast, the similarity between the spectra of type-2 Ti oxide and Nb-bearing rutile reference indicates a similar Nb environment and therefore similar mechanisms of substitution. In the absence of Fe, the incorporation of Nb results in the increased distortion of the Nb site and Nb–O distances (Bollaert et al., 2023b). In this case, the incorporation of Nb is made possible by the formation of one  $\text{Ti}^{4+}$  vacancy for four  $\text{Nb}^{5+}$  which leads to the increase of Nb–O distances (Bollaert et al., 2023b).

### **Selection of an immobile element for mass-balance calculations in the profile**

The choice of the immobile element is a challenging task in mass-balance calculations as it is critical in determining element leaching or redistribution within the regolith and constraining biogeochemical cycles (Oh and Richter, 2005). In addition to Nb, typical elements chosen as immobile include Al, Ti, Zr, Hf, Ta (Grant, 2005; Szilas et al., 2016). However, the mineral carriers of these elements display signs of alteration in the studied profile. Ilmenite (Fig. 4.2.8c) and zircon (Appendix E - Fig. 2) are altered in the lateritic units making Ti, Zr and Hf unsuitable for such purpose. Tantalum, being carried by ilmenite, cannot be used either. Given the textural characteristics of weathering-resistant cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) found in the lateritic units (Appendix E - Fig. 2), Sn may be the least mobile element of the alteration profile. However, the use of Sn as a conservative element in mass-balance calculations leads to extreme mass loss of other relatively immobile elements (up to 90 % for Ti, Nb and Zr) which seems inconsistent with the relative abundance of Ti oxides and zircon. Such low values could be explained by addition of Sn in the profile. The Sn concentration is 250 times higher in the albite-enriched granite facies nearby than in the studied parent granite (Appendix E - Table 1). Even limited lateral transport of material from the laterite developed over the Sn-enriched granite would lead to a significant Sn mass gain in the studied laterite through a nugget effect. The use of Sn thus skews the results of mass-balance calculations leading to an overestimation of elemental mass loss. Such lateral transport is evidenced mineralogically by the rare presence of Zr-enriched thorite (Fig. 4.2.9b) and columbite-(Mn) (Fig. 4.2.9c), absent in the parent rock but present in the surrounding enriched albite-enriched granite facies (Alves et al., 2018). As the profile is located on a slope downstream of the mineralized laterite (Fig. 4.2.1c), these minerals may have been brought in the form of solid particles to the studied profile by the circulation of sub-surficial fluids or by mechanical sliding. Their occurrence is unlikely related to heterogeneities between the two granitic facies given the continuity of the geochemical data along the profile (Fig. 4.2.3c, d) and the absence of minerals typical of the albite-enriched granite (such as pyrochlore, columbite, cryolite) in the biotite granite.

Despite signs of monazite weathering mirrored by the mass loss of LREE (Appendix E - Table 3), the weak signs of alteration of thorite (Appendix E - Fig. 2) and the smaller difference in Th concentration between the studied parent rock and the neighboring albite-enriched granite (6-fold enrichment, Appendix E - Table 1), Th was chosen as the best conservative element for mass-balance calculations in this profile.

### **Assessment of Nb mobility at the scale of the profile**

As evidenced by the weathering of ilmenite and further incorporation of Nb into Ti oxides and goethite, the remobilization of Nb at the micrometric scale implies potential mass loss of Nb at the scale of the profile which would result in  $\tau_{\text{Nb}}$  close to 0 or slightly negative. Mass-balance calculations nonetheless indicate a moderate mass gain of Nb relative to the parent rock all along the profile (Fig. 4.2.6). Together with the contribution of columbite to Nb speciation in the bauxitic horizon and duricrust (Fig. 4.2.12), this supports the hypothesis of lateral transport. The importance of such lateral transport has been shown in laterites, where it affects directly the vertical evolution of trace elements such as Ni and Sc along alteration profiles (Quesnel et al.,

2017; Chassé et al., 2019). The very high contribution of columbite in the fit of the duricrust XANES spectrum could be due to a higher proportion of columbite in the analyzed powdered sample than in the rest of the sample. This nugget effect is corroborated by the  $\tau_{Nb}$  value in the duricrust (0.24), lower than that of the bauxitic horizon (0.58).

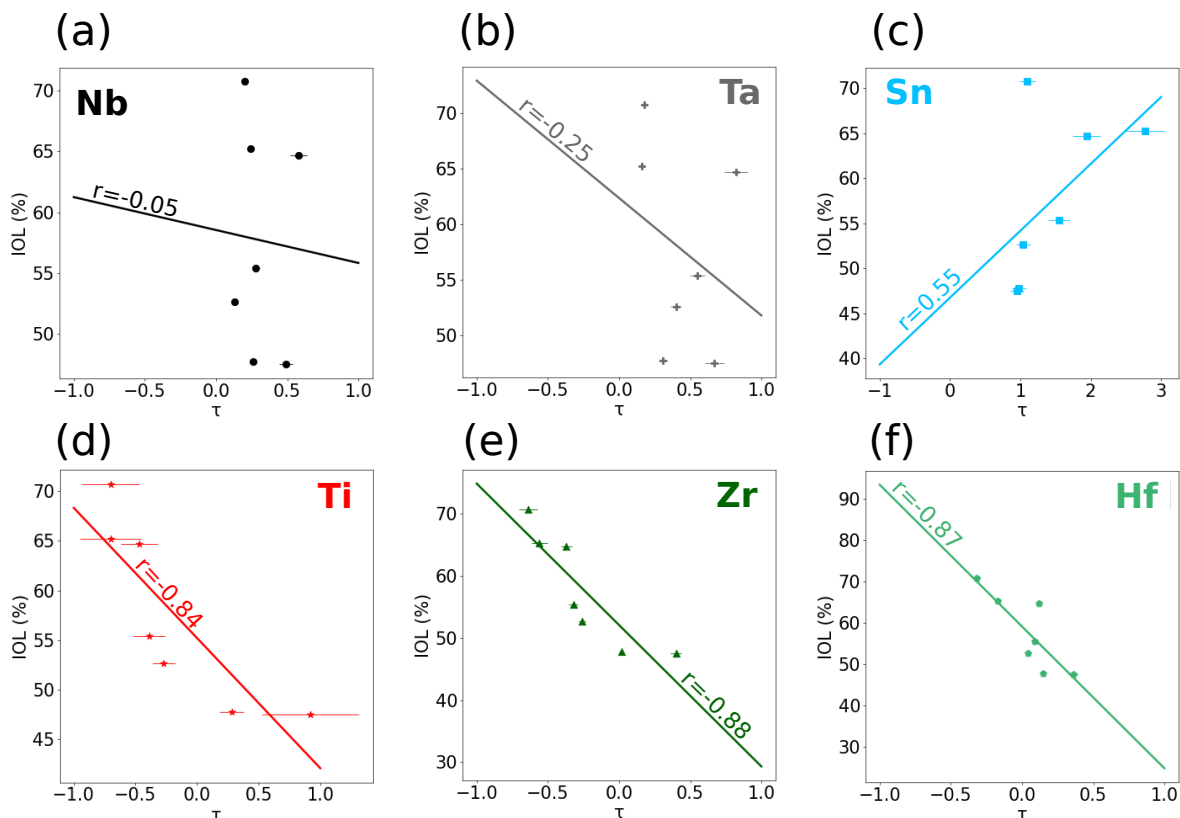


FIGURE 4.2.13 – Binary plots of the index of lateritization (IOL) versus mass fraction transport function  $\tau$ . The increase of IOL is correlated with the decrease of  $\tau$  for Ti, Zr and Hf ( $r > 0.8$ ).

Due to the ca 30-fold difference in the concentrations of Nb between the albite-enriched and biotite granite facies (Appendix E - Table 1), lateral transport masks potential losses of Nb due to supergene weathering and prevents to conclude on the mobilization of Nb at the profile scale. This may explain the absence of correlation between the index of lateritization (IOL) and the mass fraction transport function  $\tau$  (Fig. 4.2.13a). Given the poor solubility of oxide species that Nb could form under the slightly acidic to near-neutral pH prevailing in laterites (Peiffert et al., 2010) and the affinity of Nb for supergene Fe and Ti oxides demonstrated by this study, Nb mobility is likely low and constrained to the scale of mineralogical assemblages. Along with this significant influence of pH on Nb speciation and therefore on Nb mobility, the effect of the presence of inorganic (sulfate, chloride, phosphate) and organic ligands remains to be explored (Friis and Casey, 2018).

### Comparison with other ‘immobile’ elements

The behavior of other elements considered immobile during supergene weathering was also studied. The study of Ta and Sn dynamics is hindered by mass gain resulting from lateral trans-

port. The weak correlation obtained between the IOL index and  $\tau$  for Ta (Fig. 4.2.13b) can be explained in the same way as for Nb because Ta, which is 30 times more enriched in the albite granite, substitutes for Nb in columbite which is transported to the studied profile. For Sn, the magnitude of  $\tau$  is explained by lateral transport due to the extreme differences in Sn concentration between the two source granites (by a factor of 250). The positive correlation showing that  $\tau$  increases with the IOL index (Fig. 4.2.13c) and thus with depth (Fig. 4.2.5a), suggests that lateral transport occurs in the entire profile and is more important in the top horizons. The negative correlations between the mass loss experienced by Ti (Fig. 4.2.13d), Zr (Fig. 4.2.13e) and Hf (Fig. 4.2.13f) and the IOL index evidence the increasing mobility of these elements with increasing degree of weathering. For these elements, lateral transport does not compensate the net mass loss induced by supergene weathering because the difference in concentrations between the biotite and albite facies is less significant (Appendix E - Table 1).

Several ‘immobile’ elements proved to be mobile in specific conditions of alteration (Braun et al., 2005). Titanium is mobile at the macroscopic scale due to intense weathering and complexation with organic matter (Cornu et al., 1999). Zirconium was found to be mobile in weathering profiles formed over rocks with alterable Zr-bearing silicates (Duvallet et al., 1999) but also with zircon which experienced metamictization (Balan et al., 2001). Intense and long-term alteration processes are responsible for a series of precipitation-dissolution reactions which induce Sc remobilization at least at the local scale (Chassé et al., 2019). Along with this study, the possible mobility of ‘immobile’ elements shows that the choice of the best chemical invariant for mass-balance calculations must be a thought-out choice according to the conditions of formation of the studied profile and to the mineralogy of the source rock to accurately quantify element fluxes in the critical zone.

### **Influence of primary mineralization on Nb mobility**

The role of the parent rock on the fate of Nb in the inherited lateritic profile is illustrated by the mineralogy of lateritic profiles resulting from the weathering of different granitic facies from Pitinga. These profiles formed within the same geodynamic context and under similar climatic conditions but over different granitic facies and distinct primary Nb-bearing phases. In the laterites formed from the albite-enriched facies, pyrochlore and columbite have been mostly preserved despite some fragmentation of columbite and pyrochlore (Horbe and da Costa, 1999; Alves et al., 2018). Such speciation contrasts with the studied profile in which Nb incorporated Ti and Fe oxides formed from weathering. The differences in Nb speciation in laterites from the Pitinga region are related to the diversity of primary Nb minerals in the parent rock. In conclusion, lateritization processes will be more amenable to mobilize Nb from rocks containing Nb-bearing ilmenite and rutile than from rarer lithotypes with pyrochlore or columbite phases which are more resistant to supergene alteration

### **CONCLUSION**

The speciation of Nb along an entire lateritic regolith has been determined and quantitatively monitored with a multiscale approach combining SEM and EPMA microanalyses and XANES data. The Nb mineralogy of the parent biotite granite, characterized by Ti-bearing oxides, i.e.

ilmenite and rutile, is distinct from that encountered in the surrounding Nb-enriched Pitinga granites with complex multicomponent Nb oxides. Lateritization processes result in the formation of Nb-bearing Ti oxides (2–6 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and goethite (0.1–0.3 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) at the expense of primary carriers in the altered horizons.

The mobility of Nb in the studied profile results from the weathering of primary Nb-bearing minerals which releases Nb in supergene fluids. However, the high affinity of Nb for Ti oxides and goethite, evidenced at the atomic-scale using XANES spectroscopy, limits the mobility of Nb to the scale of the mineralogical assemblage. Mass-balance calculations evidence a mass gain of Nb in the upper laterite which is explained by lateral transport of surrounding Sn-Nb-enriched laterite formed from the albite-enriched granite. XANES data show that this mass gain of Nb comes from a lateral transfer of columbite toward the studied profile, in particular in the upper horizons. An enrichment through lateral transport is also observed for Sn and Ta. By contrast, Zr, Hf and Ti, usually immobile, are leached in the studied profile.

The difference in Nb speciation in laterites from the Pitinga region is related to the diversity of primary Nb minerals with different degrees of resistance to weathering. The use of Nb as a chemical invariant must be carefully considered as the mobility of Nb is dependent on the processes controlling primary Nb mineralization.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The ANR RECA (ANR-17-CE01-0012) project and Adriana Horbe are acknowledged for providing samples for this study. Part of this work has received funds from the TelluS-CESSUR research program of the Institut National des Sciences de l'Univers, CNRS. Benoît Baptiste, Damien Deldicque, Ludovic Delbes and Imène Estève, as well as Michel Fialin and Nicolas Rividi from Sorbonne Université–CAMPARIS microprobe facility, are acknowledged for their help in sample preparation and analysis. We would like to thank Emmanuelle Ducloux from University of Limoges for preparing the polished sections of the laterite. We acknowledge SOLEIL for the provision of synchrotron radiation beamtime and thank the staff of the LUCIA and SAMBA beamlines for their assistance in the measurement of Nb L-edges (Proposal No. 20191239) and K-edge spectra (Proposal No.20200363). This work has been conducted in the framework of the Ph.D. thesis of Q. Bollaert at ED398 GRNE, Sorbonne University.

## CHAPITRE 5

# SPÉCIATION ET COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE DU NIOBIUM DANS UN GISEMENT LATÉRIQUE FORMÉ À PARTIR D'UNE CARBONATITE (MORRO DOS SEIS LAGOS, AMAZONAS, BRÉSIL)

### Sommaire

---

4.1	Intérêt et résumé de l'étude . . . . .	124
4.2	Article : Multiscale processes controlling niobium mobility during supergene weathering . . . . .	127

---

## 5.1 Intérêt et résumé de l'étude

L'étude de la latérite de Pitinga a permis de mettre en évidence le rôle significatif des oxydes de Fe et de Ti dans la spéciation moyenne du Nb et sa mobilité à l'échelle du minéral. Malgré cette mobilité à fine échelle, le Nb s'accumule à l'échelle du profil grâce au piégeage du Nb par les oxydes secondaires. Ce processus conduit à un enrichissement significatif en Nb de la latérite, avec une concentration 10 à 15 fois supérieure à celle présente dans la roche mère à partir de laquelle elle s'est formée. Cette étude montre que des latérites formées de roches typiques de la croûte continentale peuvent constituer des couvertures d'altération significativement enrichies en Nb. En revanche, ce profil dépourvu de pyrochlores n'a pas permis d'étudier les processus d'enrichissement en Nb se produisant dans les gisements comme ceux d'Araxá ou de Catalão-I dont l'enrichissement exceptionnel en Nb est attribué à la résistance des pyrochlores face à l'altération. Cependant, ce modèle qui ne représenterait qu'un stade initial de l'altération est remis en question (Wall et al., 1996; Williams-Jones and Vasyukova, 2022). Une altération intense des pyrochlores pourrait conduire à leur dissolution totale, tout en maintenant des concentrations élevées de Nb grâce au piégeage du Nb dans des phases secondaires telles que le rutile (Williams-Jones and Vasyukova, 2022). Les conditions et les processus menant à l'altération des pyrochlores et à la précipitation de phases secondaires enrichies en Nb restent néanmoins méconnus. Un profil d'altération présentant un fort taux d'enrichissement en Nb (ca. 3 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, atteignant jusqu'à ca. 10 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans certains horizons) prélevé dans le complexe de Morro dos Seis Lagos constitue un objet propice à l'étude du comportement géochimique du Nb au cours des différents stades d'altération des pyrochlores. Dans les carbonatites à sidérite (FeCO<sub>3</sub>) de Morro dos Seis Lagos, le Nb est principalement porté par des pyrochlores formés par des processus magmatiques et hydrothermaux (Giovannini et al., 2020). Bien que le pyrochlore ait été identifié dans les premiers stades d'altération des latérites, les horizons les plus altérés du profil en sont dépourvus (Giovannini et al., 2017). Dans ces derniers, le rutile est décrit comme principal porteur de Nb. Les oxydes de Fe et de Ce contiennent aussi des concentrations importantes en Nb mais la contribution de ces phases minérales à la spéciation moyenne du Nb dans le profil n'était pas encore connue.

Dans l'étude suivante, nous suivons la spéciation solide du Nb dans un profil d'une centaine de mètres d'épaisseur formé par l'altération de la carbonatite de Morro dos Seis Lagos. Six horizons (la carbonatite, les horizons brun, violet inférieur, manganifère, violet supérieur, fragmenté et pisolitique) représentatifs des étapes successives de l'altération à l'échelle du régolithe ont été sélectionnés après une caractérisation minéralogique et géochimique approfondie permettant d'identifier les principaux porteurs de Nb. La diffraction des rayons X basée sur le rayonnement synchrotron et la spectroscopie d'absorption des rayons X permettent de suivre quantitativement la spéciation moyenne dans le profil. Les pyrochlores et les oxydes de Ti sont les porteurs principaux du Nb dans la carbonatite. Dans le bas du profil représentant les premiers stades de l'altération, les oxydes de Fe et les pyrochlores sont les principaux porteurs de Nb. Dans les horizons supérieurs ayant subis une deuxième phase d'altération (*reworking* en anglais), la spéciation du Nb est complexe car partagée entre les oxydes de Ti (brookite et rutile), les oxydes de Fe (goethite et hématite) et le pyrochlore résiduel. Ce changement de spéciation témoigne de la libération du Nb lors de l'altération des pyrochlores, qui est induite par la substitution

du Nb<sup>5+</sup> par le Fe<sup>3+</sup> provenant des fluides riches en Fe issus de la dissolution de la sidérite. L'étude de la spéciation des porteurs de Nb par XANES et EXAFS révèle que, une fois libéré du pyrochlore, le Nb est co-substitué au Fe<sup>3+</sup> dans la goethite et au Ti<sup>4+</sup> dans le rutile et la brookite au cours de leur précipitation. La formation de rutile et de brookite dont l'occurrence est rare en contexte supergène est discutée.

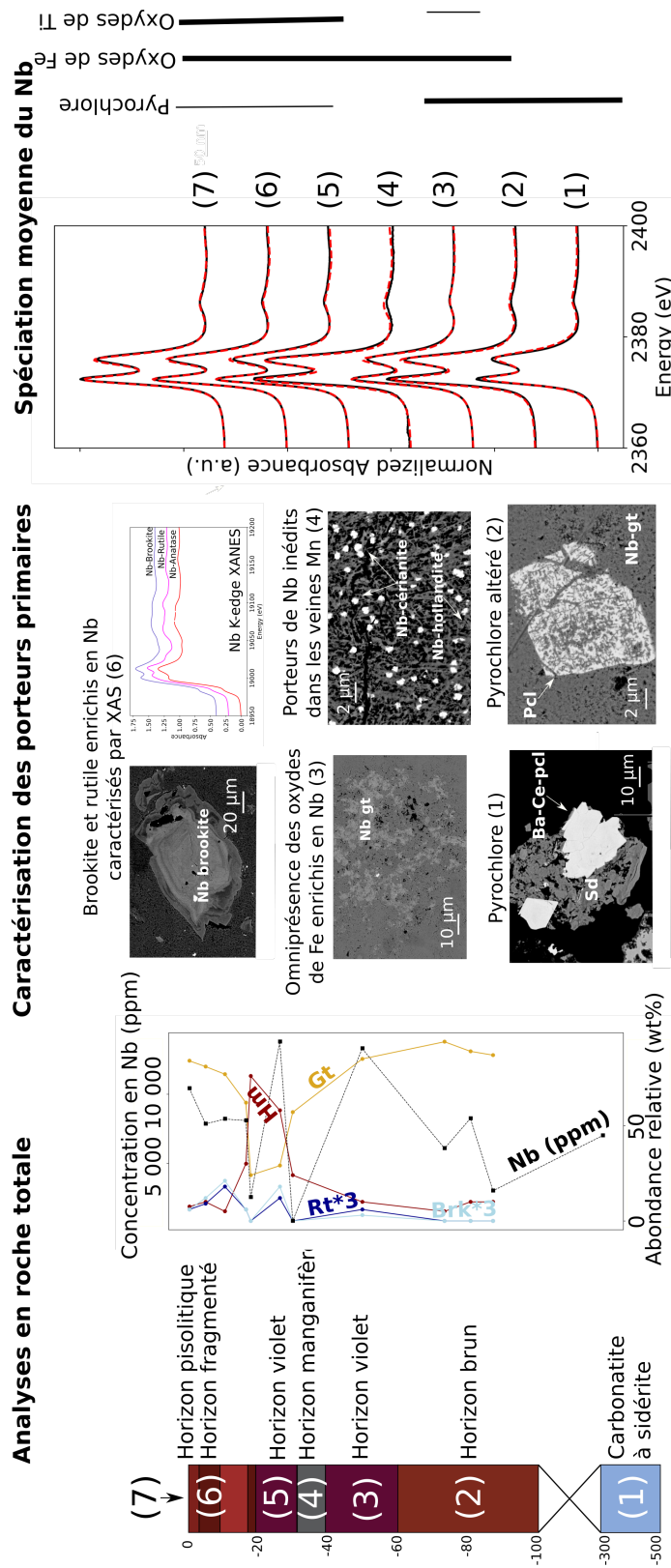
L'horizon manganifère se distingue de la latérite par la présence de veines composées de minéraux riches en Mn et Ce. Ces veines sont formées par la circulation d'éléments mobiles qui précipitent dans des espaces interstitiels. L'identification inattendue de Nb dans des oxydes de Ce et de Mn dans les veines impliquent le co-transport du Nb<sup>5+</sup> avec Mn<sup>2+</sup> et Ce<sup>3+</sup>. La mobilité du Nb à l'échelle d'un profil d'altération est rendue possible par les conditions oxydantes et légèrement alcalines résultant de la proximité de ces veines avec la nappe phréatique. C'est la première fois que la mobilité du Nb à l'échelle d'un profil d'altération est mise en évidence. Nous interrogeons donc l'utilisation du Nb comme élément invariant dans les calculs de bilan de masse dans la zone critique. La plupart des études considérant le Nb comme élément invariant reposent principalement sur des méthodes géochimiques en roche totale qui ne permettent pas de rendre compte de l'ensemble des processus visibles à l'échelle du minéral. De telles preuves seraient pourtant révélatrices des processus menant à l'appauvrissement ou l'enrichissement en Nb à l'échelle du système étudié. Une telle approche permettrait d'utiliser le Nb comme élément invariant à bon escient ce qui assurerait la robustesse des résultats obtenus par ces calculs.

Enfin, l'enrichissement exceptionnel en Nb de la latérite de Morro dos Seis Lagos principalement porté par des oxydes secondaires de Fe et Ti issues de l'altération des pyrochlores et des minéraux de la roche mère met en évidence un nouveau modèle de concentration de Nb lors de l'altération supergène. Ce modèle, indépendant de l'accumulation résiduelle des pyrochlores, dépend de la composition chimique de la roche mère, qui doit fournir des concentrations suffisamment importantes en Fe et Ti, et des conditions physico-chimiques d'altération de telle sorte que la goethite et les oxydes de Ti précipitent et piègent le Nb.

Ce travail a fait l'objet d'un article soumis au journal *Chemical Geology* au cours de la thèse le 26 juin 2023. La version définitive de cet article accepté le 2 octobre 2023 est disponible au lien suivant : <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121767> avec des données brutes qui peuvent être téléchargées (10.5281/zenodo.8398497).



Mécanismes à l'origine de concentrations exceptionnelles en Nb durant l'altération latéritique : le rôle clef des oxydes secondaires



**Conclusions:**

1. **Altération** des pyrochlores et **co-substitution** du Nb<sup>5+</sup> dans oxydes de Fe et de Ti contribuent de manière significative à la **spéciation moyenne** du Nb
2. Première preuve expérimentale de la **mobilité** du Nb à l'échelle d'un **profil d'altération**
3. Mise en évidence d'un **modèle d'enrichissement** en Nb, indépendant de l'accumulation résiduelle des pyrochlores, **dépendant de la formation d'oxydes de Ti et de Fe**

FIGURE 5.1.1 – Résumé de l'étude du comportement géochimique du Nb dans une latérite formée à partir de la carbonatite de Morro dos Seis Lagos.

## 5.2 Article : Mechanisms leading to exceptional niobium concentration during lateritic weathering : the key role of secondary oxides

### Mechanisms leading to exceptional niobium concentration during lateritic weathering : the key role of secondary oxides

Quentin Bollaert<sup>1,\*</sup>, Mathieu Chassé<sup>1</sup>, Artur Bastos Neto<sup>2</sup>, Benoît Baptiste<sup>1</sup>, Alexandra Courtin<sup>3</sup>, Laurence Galois<sup>1</sup>, Olivier Mathon<sup>4</sup>, Cécile Quantin<sup>2</sup>, Delphine Vantelon<sup>5</sup>, Georges Calas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sorbonne Université, Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CNRS 7590, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, 75005 Paris, France.

<sup>2</sup>Instituto de Geociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves 950, CEP 91540-970, Porto Alegre, RS, Brazil <sup>3</sup>Université Paris Saclay, CNRS, UMR8148 GEOPS, 91405 Orsay Cedex.

<sup>4</sup>European Synchrotron Radiation Facility, 71, Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

<sup>5</sup>Synchrotron SOLEIL, LUCIA beamline, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin BP48, 91192 Gif-sur-Yvette cedex, France.

\* Corresponding author : Quentin Bollaert

CHEMICAL GEOLOGY

Soumis le 26 juin 2023. Accepté le 2 octobre 2023.

### ABSTRACT

Niobium (Nb) is considered as one of the most immobile elements during supergene weathering due to its low solubility and the expected resistance of the pyrochlore mineral group ( $A_2B_2X_6Y$ ) in which Nb occupies the B site. Although the resistance of pyrochlore is challenged by direct evidence of weathering in lateritic profiles, the fate of Nb in the critical zone remains elusive. This study uses a multiscale geochemical, mineralogical and spectroscopic approach to monitor Nb solid speciation in a thick weathering profile. The weathering of the pyrochlore-bearing core carbonatite facies from the Morro dos Seis Lagos has resulted in a Fe-enriched laterite with exceptional Nb concentrations (ca. 3 wt%  $Nb_2O_5$  on average). The preservation of the successive weathering phases along the horizons offers the opportunity to track Nb during pyrochlore weathering up to the final stages of alteration. Intense lateritization processes by Fe-rich fluids lead to the modification of the pyrochlore B-sites, resulting in the weakening of the structure and its ultimate destabilization. After the release of Nb from pyrochlore, the fate of Nb is dependent on the secondary phases formed during weathering. In the lower horizons dominated by Fe oxides, goethite is the main host for Nb (1 wt%  $Nb_2O_5$ ) due to its capacity to substitute  $Fe^{3+}$  for  $Nb^{5+}$ , unlike hematite. In the upper horizons, where Ti oxides have formed from the weathering of a former least evolved laterite, Nb is preferentially incorporated into brookite and rutile (20 wt%  $Nb_2O_5$ ), uncommonly formed in supergene environments. The unusual presence of Nb in hollandite and cerianite in a vein in the mangiferous horizon involves the transport of Nb with mobile elements at the scale of the laterite. With this study, we describe a new model accounting for the formation of Nb-enriched laterites. The latter is based on the affinity of Nb, released from pyrochlore, with the secondary phases formed by lateritization processes. The nature of the latter is dependent on the chemistry of the parent rock and the conditions of formation of the laterite. This work, evidencing the mobilization of Nb in the lateritic profile, questions the systematic use of Nb as a geochemical invariant in the critical zone.

f Keywords : *Niobium, laterite, weathering, speciation, X-ray absorption spectroscopy, pyrochlore*

## INTRODUCTION

Niobium (Nb) is used to trace geological processes, in particular, supergene weathering due to its expected immobility during fluid-rock interaction (Nahon and Merino, 1996; Kurtz et al., 2000; Guinoiseau et al., 2021). As Nb is a technology-critical element, our understanding of the geochemical behavior of Nb in the critical zone results from studies on highly-weathered regoliths in which Nb reaches economic levels (Cordeiro et al., 2011; Braga and Biondi, 2023). Intense weathering of Nb-enriched carbonatites hosting pyrochlore-supergroup minerals ( $A_{2-x}B_x(O,OH)_6(OH,F,H_2O)_{1-y}$ ) leads to Nb enrichment up to tenfold relative to the primary rock Mitchell (2015). The A-site of pyrochlore can be occupied by several cations including  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  or rare-earth elements ( $REE^{3+}$ ). The B-site is occupied by sixfold-coordinated cations such as  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  (Atencio, 2021). Despite exceptional Nb concentrations, the formation of such weathering covers remains elusive. While carbonates are dissolved during weathering, the resistance of pyrochlore to weathering is expected to lead to its physical accumulation in the profile (Mitchell, 2015; Williams-Jones and Vasyukova, 2022). The stability of pyrochlore during alteration is ascribed to the strongly-bonded  $B_2X_6$  octahedral framework which maintains the structure despite ion-exchange occurring at the A- and Y-sites (Lottermoser and England, 1988; Wall et al., 1996; Cordeiro et al., 2011) and formation of several vacancies (Lumpkin et al., 2000; Geisler et al., 2004).

However, the assumption of Nb immobilization in the pyrochlore structure is being challenged. In hydrothermal contexts, primary Nb minerals including pyrochlore are altered by fluorine-rich fluids into a broad variety of secondary Nb minerals such as columbite, uraninite, rutile or betafite (Sheard et al., 2012; Deditius et al., 2015; Timofeev and Williams-Jones, 2015; Wu et al., 2021). In laterites, Nb-enriched secondary Fe and Ti oxides have been found in several lateritic deposits developed over pyrochlore-bearing parent rocks worldwide (Lottermoser and England, 1988; Wall et al., 1996; Melgarejo et al., 2012). The successive generations of micrometric-scale oxides with complex texture, intergrown with other primary or secondary minerals, makes their identification and quantification challenging (Wall et al., 1996). In this context, the Morro dos Seis Lagos lateritic cover (Amazonas, Brazil) constitutes a unique opportunity to explore the processes of pyrochlore weathering through supergene processes. This thick profile ( $> 100$  m) exhibits exceptional Nb concentrations (ca. 3 wt%  $Nb_2O_5$  in average) reaching more than 10 wt%  $Nb_2O_5$  in the most enriched horizons. The lateritic cover, containing almost 3000 Mt  $Nb_2O_5$ , has been formed over the Morro dos Seis Lagos siderite ( $FeCO_3$ ) carbonatite. The primary Nb hosts in carbonatite have been described as Ce-Ba-bearing pyrochlore and Nb-bearing brookite (Giovannini et al., 2020). Niobium mineralization in the profile is unusual as pyrochlore is scarce in several horizons suggesting an efficient dissolution during the lateritization processes (Mitchell, 2015; Giovannini et al., 2017; Williams-Jones and Vasyukova, 2022). In addition to pyrochlore, Nb is hosted in rutile (11–27 wt%  $Nb_2O_5$ ), brookite (10–16 wt%  $Nb_2O_5$ ), goethite (up to 3 wt%  $Nb_2O_5$ ) and cerianite (up to 0.75 wt%  $Nb_2O_5$ ) although their contribution to the average Nb speciation remains unknown (Giovannini et al., 2017, 2021).

In this study, we investigate the evolution of Nb speciation along a profile from the Morro dos Seis Lagos lateritic cover (Giovannini et al., 2017). Intense weathering in this context and the preservation of the successive weathering phases along the horizons offer the opportunity to

follow Nb behavior during pyrochlore weathering up to the final stages of alteration. We use a multiscale approach to monitor Nb mobility by combining bulk techniques (inductively coupled plasma mass spectrometry – ICP-MS – and synchrotron high-resolution X-ray diffraction – HR-XRD), micrometric-scale observations (electron probe microanalysis – EPMA – and scanning electron microscopy – SEM) and atomic-scale analyses (X-ray absorption near-edge structure – XANES – and extended absorption fine structure – EXAFS – spectroscopies). With this approach, we identify an alternative model explaining exceptional Nb concentration in a laterite, not relying on the accumulation of pyrochlore. This model is based on the affinity of Nb, released from the primary phases, for the secondary phases formed during weathering processes. The evidence of Nb mobilization in this profile questions the systematic use of Nb as a conservative element in lateritic contexts.

## MATERIALS AND METHODS

### Geological context and samples

The Morro dos Seis Lagos complex consists of three circular bodies elevated at 300–400 m height located in the southwestern part of the Guiana Shield (Issler and Silva, 1980). The main carbonatite body is about 3 km in diameter (Fig. 5.2.1). The age of the emplacement of the carbonatite is uncertain. U-Pb dating on zircon showing affinity with carbonatite yields a maximum age of 1.3 Ga, suggesting an evolution related to the genesis of the K'Mudku belt (Rossoni et al., 2017). Isotopic data suggest a younger age of 200 Ma whose formation is associated with the Taiano and Penatecaua magmatism (Giovannini et al., 2020). The sensitivity of carbonatite to alteration combined with a humid tropical climate since at least the Eocene have led to the formation of a thick lateritic cover reaching a thickness of more than 250 m in places (Lottermoser, 1990; Vasconcelos et al., 1994).

Here, we study the SG-01-AM drill hole of 100 m depth collected through the Seis Lagos project (Viegas Filho and Bonow, 1976). This profile has been divided by Giovannini et al. into six textural and compositional types from the top to the bottom (Fig. 5.2.2a) : (1) pisolitic laterite, (2) fragmented laterite, (3) mottled laterite, (4) purple laterite, (5) manganiferous laterite, (6) brown laterite (Giovannini et al., 2017). The top three horizons result from physical and chemical reworking near the surface. Of note, the manganiferous horizon consists of a ferruginous horizon crosscut by centimetric veins or irregular masses of Mn oxides. The other part of the profile from 100 m down to 250 m depth, which comprises the underlying siderite carbonatite, could not be collected (Giovannini et al., 2020). The carbonatite parent rock presented in this study is the 'core carbonatite' described in Giovannini et al. (2017), which has been collected in SG-04-AM drill hole between 280 and 343 m depth. The core carbonatite has been sampled one kilometer east from the studied profile (Fig. 5.2.1b).

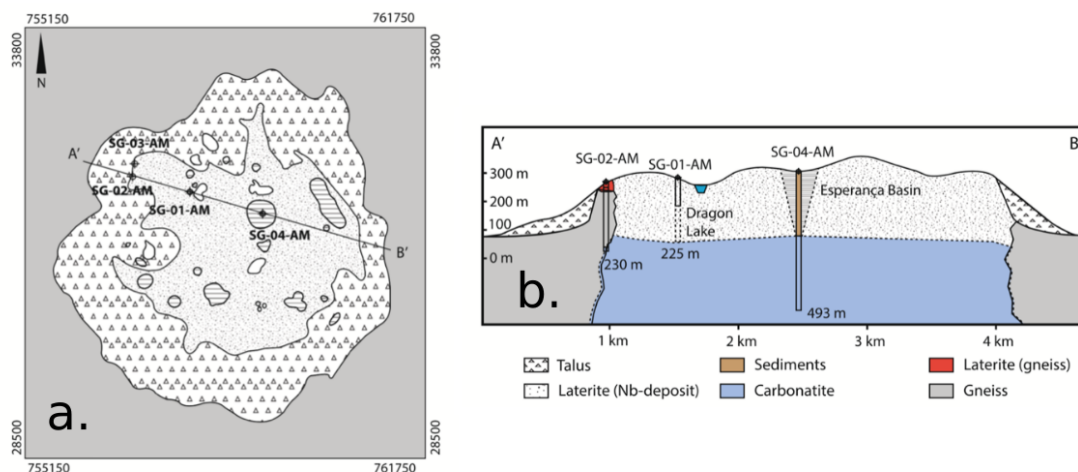


FIGURE 5.2.1 – (a) Geological map and (b) cross-section of the Morro dos Seis Lagos carbonatite body, adapted from (Giovannini et al., 2021).

## Bulk mineralogical and geochemical characterization

Synchrotron high-resolution XRD (HR-XRD) was performed on ca. 20 mg of powder in 0.3 mm borosilicate capillaries on the two-circle diffractometer of the CRISTAL beamline of SOLEIL synchrotron. The diffraction measurements were performed in transmission geometry using a Mythen2 X 9K detector (Dectris®) at  $\lambda = 0.58187 \text{ \AA}$  (5 min acquisition time). Representativeness of the bulk powder was tested by comparing the intensity of the main diffraction peaks resulting from the analysis of 3 g of powder using conventional XRD. Major phases were identified using the PDF4+ Minerals Database by the International Center for Diffraction Data (ICDD). Quantitative evolution of the mineral proportions was assessed by the Rietveld method using the FullProf suite Rodríguez-Carvajal (1993). The scale factors, unit-cell parameters, isotropic Debye-Waller factors, and Lorentzian isotropic shape of the peaks ( $Y$ ) of each phase were refined in order to fit the theoretical patterns calculated from the crystal structures with the experimental one.

Whole rock geochemical analyses were performed by ACME Analytical Laboratories Ltd (Canada) and come from Giovannini et al. Giovannini et al. (2017). Major oxides ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) and trace elements (Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Ni, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, plus REE) were analyzed by ICP-MS after alkaline fusion and nitric acid digestion of 0.2 g aliquots. Another set of trace elements (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, Zn) was analyzed by ICP-MS after *aqua regia* digestion of 0.5 g aliquots. Loss on ignition was obtained by weight difference after ignition at 1000 °C. A Leco furnace was used to measure total C and S.

## Micrometric-scale chemical and spectroscopic analyses

Polished sections of six samples (fragmented laterite, upper purple laterite, manganiferous laterite, lower purple laterite, brown laterite, carbonatite) were made by impregnating chips in epoxy resin and polishing on cloth with diamond pastes.

Scanning electron microscope (SEM) equipped with a focused electron gun (FEG) (Zeiss Ultra55, Sorbonne Université) operating at 15 kV was used to characterize the mineralogical texture of the polished sections with an angular selective backscatter (AsB) detector collecting backscattered electrons. A Bruker Quantax energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) system using an Oxford 50 mm<sup>2</sup> silicon drift detector (SDD) was used to analyze and map the chemistry of the mineralogical phases.

Electron wavelength dispersive microanalyses were performed at SCMEM, GeoRessources laboratory (Nancy, France) with an electron probe microanalyzer (EPMA). Analysis of pyrochlore and Nb-bearing Ti and Fe oxides have been performed using a CAMECA SX5 Tactis (LaB6 source) and a CAMECA SX100 (tungsten filament source), respectively. Two programs were elaborated. Pyrochlores were analyzed at 15 keV and 20 nA. The quantification of Nb-bearing Ti and Fe oxides was performed at 15 keV and 12 nA. The standards used are albite for Na and Al, orthoclase for Si and K, wollastonite for Ca, MnTiO<sub>3</sub> for Mn and Ti, hematite for Fe, SrSO<sub>4</sub> for Sr, YPO<sub>4</sub> for Y, LiNbO<sub>3</sub> for Nb, BaSO<sub>4</sub> for Ba, Ta metal for Ta, PbCrO<sub>4</sub> for Pb, ThO<sub>2</sub> for Th, uraninite for U, and REE-bearing monazite (REEPO<sub>4</sub>) for La, Ce, Nd and Sm.

In order to determine the nature of the Ti oxide polymorphs found in the laterite, Raman spectra were collected on polished sections using a continuous-wave Renishaw InVia Reflex Raman microspectrometer using an Ar<sup>+</sup> laser. Measurements were performed using a 532 nm solid-state laser focused on the sample through a Leica DM2500 microscope with a 50 x objective providing a ca. 2–3 μm spot size. A maximal 5mW laser power was delivered at the sample surface.

## X-ray absorption spectroscopy

### Data acquisition

X-ray absorption spectroscopy data at Nb L<sub>2,3</sub>-edges and K-edge were collected on the LUCIA beamline (Vantelon et al., 2016) at SOLEIL (Saint-Aubin, France) and on the BM23 beamline (Mathon et al., 2015) at ESRF (Grenoble, France) synchrotron facilities, respectively. Two types of experiments were conducted. The first one is XAS performed on bulk samples pressed into pellets with cellulose. The second one is micro-XAS analysis on polished sections of five lateritic horizons and the siderite carbonatite. Polished sections were first analyzed by synchrotron-based X-ray micro-fluorescence to locate the regions of interest identified by SEM-EDS.

The acquisition of the L<sub>3</sub>-edge XANES spectra was obtained at room temperature and under vacuum in fluorescence-yield mode using a Si(111) double-crystal monochromator crystal calibrated at the energy of the Nb L<sub>3</sub>-edge using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> compound (Bollaert et al., 2023a). Energy

steps were (2, 0.2, 1) eV for energy ranges of (2,300–2,350), (2,350–2,400) and (2,400–2,455) eV, respectively, with a 1 s integration time. Two measurements per sample were sufficient to get an adequate signal-to-noise ratio and check for the reproducibility of the edge features. Micro-XANES analyses were conducted by focusing the beam with 4 total reflection mirrors in Kirkpatrick-Baez geometry providing a spot size of ca. 2.8 x 3.8  $\mu\text{m}$ .

Bulk Nb K-edge XANES and EXAFS scans were collected from 18,800 to 19,600 eV at room temperature in fluorescence-yield step-by-step mode using a silicon drift diode detector (SDD). The scans were stopped at 19,600 eV due to the high Th contents in the samples resulting in the Th L<sub>3</sub>-edge at ca.19,700. The incident beam was focused to 2 x 1 mm<sup>2</sup> on crushed pellets. Using a high-resolution Si(111) monochromator and a set of Pt-coated Kirkpatrick-Baez mirrors, the incident beam was focused to 3 x 3  $\mu\text{m}^2$  FWHM for micro-XAS analyses. Two spectra per sample were collected.

## Data processing

XANES scans were merged and normalized and background subtracted using the Larch package (Newville, 2013). For comparative purposes, the value of E<sub>0</sub> was fixed to 2372 eV at the L<sub>3</sub>-edge and 18 993 eV at the K-edge, corresponding to the maximum derivative of the spectra. Niobium L<sub>3</sub>- and K-edge spectra were analyzed with a least-squares linear combination fitting implemented on Larch (Newville, 2013). The spectra were fitted with reference compounds consistent with the description of the Nb carriers present in the corresponding horizons of the weathering profile (Giovannini et al., 2017). It includes pyrochlore reference samples provided by the mineral collection of Sorbonne Universite (Bollaert et al., 2023b). Niobium-bearing rutile (TiO<sub>2</sub>), hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goethite (FeOOH) and cerianite (CeO<sub>2</sub>) have been synthesized due to their scarcity in mineralogical collections. Their syntheses have been described in Bollaert et al. (2023b).

EXAFS data were background subtracted using a cubic spline function with rbkg parameter set to the default value of 1. The normalized EXAFS oscillations were k<sup>3</sup>-weighted and Fast Fourier-transformed (FFT) from k-space to R-space to obtain a radial distribution function (RDF) around central Nb atoms. Before FFT calculation, a Kaiser-Bessel window with a Bessel weight (dk) of 2 was applied over the 2.5–10  $\text{\AA}^{-1}$  k-range for Nb-bearing rutile and brookite analyses and over the 2.5–8  $\text{\AA}^{-1}$  k-range for Nb-bearing goethite. Shell-by-shell fitting of the Nb K-edge EXAFS data was performed in k-space using backscattering phase and amplitude functions generated by the FEFF 8 code. The limit of the number of free parameters in EXAFS fits can be calculated by the Nyquist formula is  $N_{ind} = 2\Delta k\Delta R \pi + 2$  (Stern, 1993). Seven parameters were fitted for a maximum degree of freedom of  $N_{idp} = 12.98$  for Nb-bearing Ti oxides and  $N_{idp} = 10.05$  for Nb-bearing goethite. Fit quality was estimated by a reduced  $\chi_R^2$  of the following form :  $\chi_R^2 = \frac{N_{idp}}{(N_{idp} - N_p)\epsilon_i^2 N_{points}} \sum_{i=1}^{N_{idp}} (k^3\chi(k)_{exp} - k^3\chi(k)_{calc})^2$ , where  $N_{idp}$  is the number of independent parameters that can be estimated,  $N_p$  is the number of parameters evaluated in the fit,  $N_{points}$  is the number of data points to fit and  $\epsilon$  is the estimated quadratic average of the data noise (Newville and Ravel, 2020). The phase shift and amplitude functions of the examined paths were obtained by substituting the central atoms (Fe, Ti) for Nb. The first three



single-scattering paths were taken into account in the fitting procedure. Fit parameters include the interatomic distances ( $R$ , in Å); a Debye-Waller factor ( $\sigma^2$ , in Å<sup>2</sup>) which is a measure of the effects of structural and vibrational disorder on the EXAFS signal; and the difference between the theoretical threshold energy and experimentally determined threshold energy ( $\Delta E_0$ , in eV). Estimates of the uncertainties on the fitted parameters are made according to the standard statistical treatment of experimental data

## RESULTS

### Bulk mineralogical and geochemical evolution along the profile

In the core siderite carbonatite, Rietveld refinement of XRD patterns indicates that siderite is the main mineral (64 wt %), followed by hematite (20 wt%), gibbsite (7 wt%), goethite (5 wt%) and rutile (3 wt%). The high signal-to-noise ratio provided by synchrotron-based HR-XRD allows the detection of albite, florencite ( $\text{CeAl}_3[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_6$ ), and pyrochlore in low proportion (< 1 wt%). The weathering profile is dominated by Fe oxides all along the profile (50–90 wt%). Goethite is dominant in most samples (30–90 wt%). The proportion of hematite is significant in the manganiferous, upper purple, and fragmented horizons reaching (25–60 wt%) compared to the other horizons (< 10 wt%). Rutile and brookite are scarce in the lower purple horizon (< 1 wt%). They reach 5–10 wt% in the upper horizons (Fig. 5.2.2b). The manganiferous laterite is characterized by the presence of hollandite ( $\text{Ba}[\text{Mn}^{4+}_6\text{Mn}^{3+}_2]\text{O}_{16}$ ) (16 wt%) and cerianite (3 wt%) together with Fe oxides. Diffraction peaks corresponding to florencite are found in all samples with a maximum proportion occurring in the mottled laterite (reaching 3 wt%). A second REE-rich mineral, bastnaesite ( $[\text{Ce}, \text{La}]\text{CO}_3\text{F}$ ), is identified in the brown laterite. The mineralogical evolution observed in the selected samples is consistent with the overall mineralogical description of the profile (Giovannini et al., 2017).

The concentration of the major elements (Fe, Mn, Ti) is consistent with the mineralogical evolution of their main host, namely, hematite/goethite, hollandite, and rutile/brookite (Fig. 5.2.2b,c). The maxima of MnO and Ce contents in this horizon (Fig. 5.2.2c) are related to the presence of Mn- and Ce-oxide-enriched veins. The Nb concentration varies from 800 ppm (manganiferous horizon) to a maximum content (13,300 ppm) found in the lower purple horizon (Fig. 5.2.2c). The evolution of the Nb concentration is not linear from the siderite carbonatite to the top horizon (Fig. 5.2.2c). There is a joint evolution between Nb and Ti concentrations, in particular above the manganiferous horizon, from which rutile and brookite are abundant (Fig. 5.2.2c).

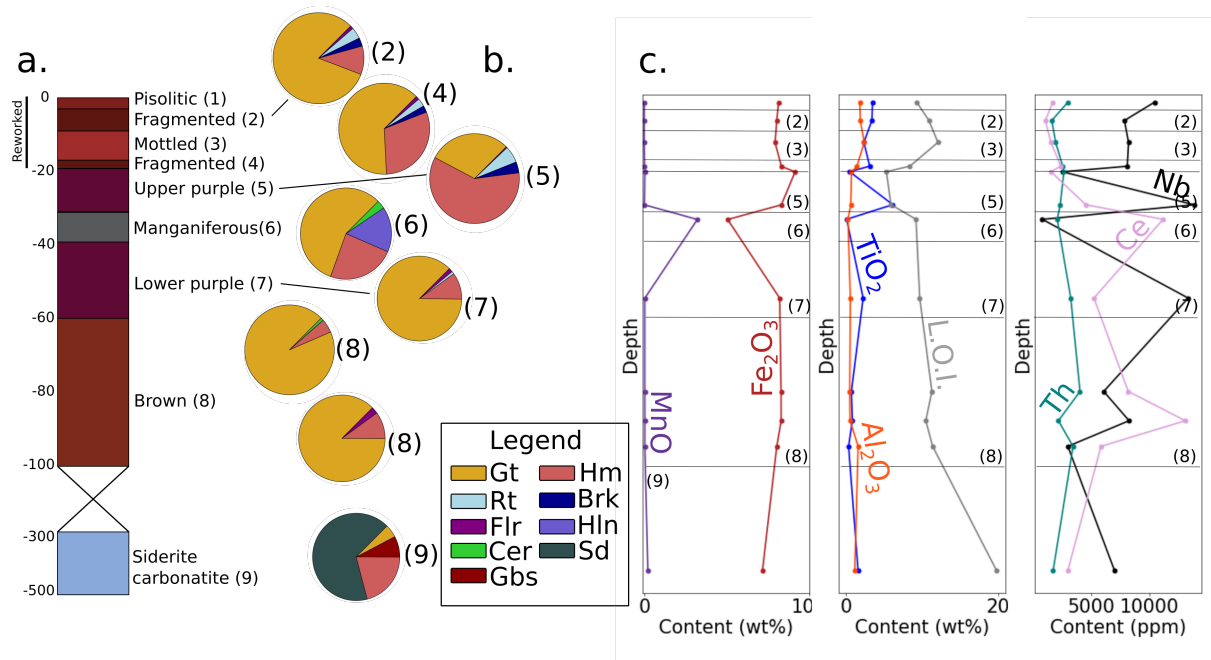


FIGURE 5.2.2 – Mineralogical and geochemical evolution of the lateritic profile. (a) Schematic evolution of the lateritic profile indicating the different horizons identified petrologically and their thickness. Horizons (1), (2), (3), (4) were subject to physical and chemical reworking. (b) Mineralogical proportions obtained by Rietveld refinement of HR-XRD patterns (Gt : goethite, Hm : hematite, Rt : rutile, Brk : brookite, Flr : florencite, Hln : hollandite, Cer : cerianite, Sd : siderite, Gbs : gibbsite). (c) Evolution of the concentrations of selected elements (MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L.O.I in wt%, and Th, Ce, Nb in ppm) along the profile.

## Characterization of the niobium carriers

### Nature and distribution of the niobium carriers

The assessment of the relative abundance of the Nb hosts along the weathering profile was carried out using SEM and EPMA (Table 5.2.1). Their relative abundance varies depending on the horizons. Pyrochlore is dominant in the core carbonatite with rarer Nb-bearing Ti oxides. The presence of Nb-bearing goethite is inferred in the core carbonatite from EPMA analyses. Iron oxides are ubiquitous hosts for Nb in all the lateritic horizons. In the brown laterite, pyrochlore and Nb-bearing Ce oxides are readily detected whereas Nb-bearing Ti oxides are rarer. The lower purple horizon is characterized by the common occurrence of pyrochlore but the scarcity of Nb-bearing Ti and Ce oxides. In the manganiferous laterite, only hollandite and Ce oxides contain significant amounts of Nb. In the upper purple horizon, Nb-bearing phases are like that of the lower purple horizon, except for abundant Nb-bearing Ti oxides. In the fragmented horizon, pyrochlore and Ce oxides are rare while Nb-bearing Ti oxides are abundant.

### Characterization of the Nb phases in the core siderite carbonatite

In the siderite carbonatite, Nb is hosted in a Ba-Ce-enriched pyrochlore which forms euhedral (Fig. 5.2.3a) or partially broken crystals (Fig. 5.2.3b). In addition to high Ba and Ce concentrations (Fig. 5.2.4b), the crystal-chemical composition of pyrochlore (Table 5.2.2) is also characterized by minor amounts of Ti (3–5 wt% TiO<sub>2</sub>), Fe (2–5 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Si (2–6 wt% SiO<sub>2</sub>),

Pb (1–6 wt% PbO), La (1–2 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and Nd (1–2 wt% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Their A-site occupancy is ranging between 0.6 and 0.8 apfu (Table 5.2.2).

Horizon	Pyrochlore (composition)	Average A-site occupancy (2 max)	Nb-Ti oxide	Nb-Fe oxide	Nb-Ce oxide	Hollandite
Fragmented (2)	+ (Pb)	0.6	+++	+++	+	-
Upper purple (5)	++ (Pb-Ce)	0.9	++	+++	+	-
Manganiferous (6)	-	-	-	+++	+++	++
Lower purple (7)	++ (Ce-Pb)	0.6	+	+++	+	-
Brown (8)	+++ (Ce-Pb)	0.9	+	+++	++	-
Siderite Carbonatite (9)	+++ (Ba-Ce)	0.7	+	+	-	-

TABLE 5.2.1 – Qualitative relative abundance of Nb carriers as obtained by SEM and EPMA analyses. Relative abundances range from not observed (-) to very abundant (+++) phases.

Niobium-bearing Ti oxides form euhedral crystals of tens of microns (Fig. 5.2.3c) with oscillatory zoning (Fig. 5.2.3d). Rutile and brookite are both identifiable in the carbonatite using Raman spectroscopy (Appendix F - Fig. 1). Two varieties of Nb-bearing Ti oxides are distinguished based on their crystal-chemistry (Table 5.2.3). The first type is Nb-rich (12–21 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and the second type is Nb-depleted (1–3 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and K-rich (9–10 wt% K<sub>2</sub>O). However, the variations of crystal-chemistry could not be associated with a specific spectroscopic signature related to rutile or brookite. Microprobe analyses also evidence the occurrence of Nb-bearing Fe oxide (Table 5.2.4) with significant Nb amounts (0.2–0.6 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and low analytical totals (85–90 wt%).

### Petrological and crystal-chemical evolution of pyrochlore along the profile

A diversity of pyrochlore morphologies and crystal-chemistry is evidenced using SEM and EPMA with variations between the horizons. In the brown laterite, micrometric-size agglomerates of pyrochlore are Pb-Ce-rich and partially hollowed by Nb-bearing Fe oxides (Fig. 5.2.5a,b). A mixed Nb-bearing Ce-Fe oxide pseudomorph is also found (Fig. 5.2.5c). Pyrochlore A-site occupancy is higher than in the carbonatite (0.8–1.1 apfu). In the lower purple laterite, pyrochlore is Ce-Pb-rich (7–17 wt% CeO<sub>2</sub> and 5–11 wt% PbO). The composition of pyrochlore in the upper purple laterite is also enriched in Ce and Pb but it is characterized by the presence of Th (1–5 wt% ThO<sub>2</sub>). Niobium-bearing Ti and Fe oxides pseudomorphs after pyrochlore are common in these horizons (Fig. 5.2.5d). The degree of weathering of pyrochlore in these horizons is variable ranging from slightly fractured to skeletal texture (Fig. 5.2.5e). In the fragmented laterite, pyrochlores are rare, display extensive weathering, and contain more Pb and less Ce than in the purple horizons. They exhibit concentric zones alternating with Nb-bearing Fe oxides (Fig. 5.2.5f). Pyrochlore is almost totally replaced by Nb-bearing Ti oxides pseudomorphs (Fig. 5.2.5f). In the fragmented laterite, pyrochlore displays the lowest A-site occupancy, comparable to the lower purple horizon (0.5–0.8 apfu).

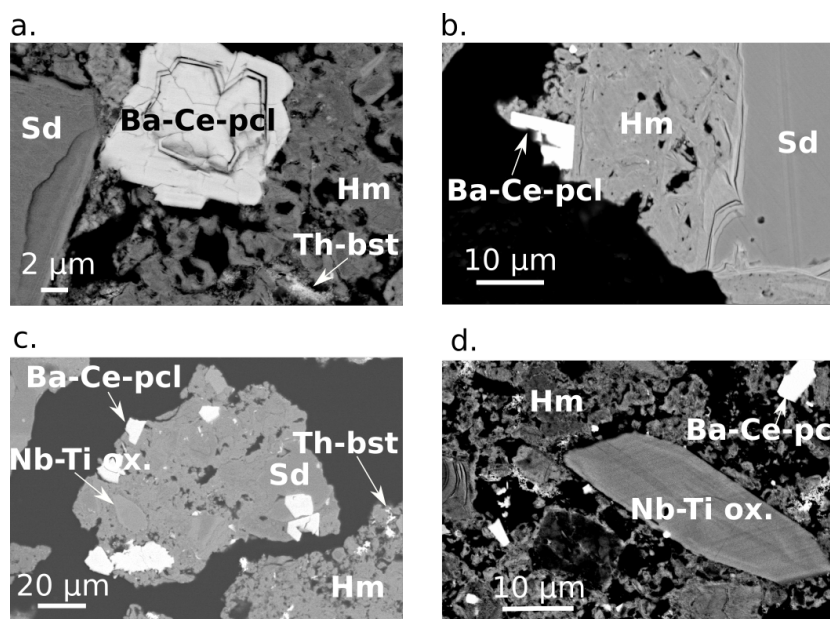


FIGURE 5.2.3 – Niobium carriers in the core siderite carbonatite. (a) Euhedral crystal of Ba-Ce pyrochlore (Ba-Ce-pcl) in a siderite (Sd) and hematite (matrix) and aggregates of nanocrystals of Th-rich bastnaesite (Th-bst). (b) Broken Ba-Ce pyrochlore crystals in a hematite-rich matrix. (c) Niobium-bearing rutile (Nb-Ti ox.) and Ba-Ce pyrochlore in a siderite grain. (d) Euhedral Nb-bearing Ti oxide crystal in a hematite-rich matrix.

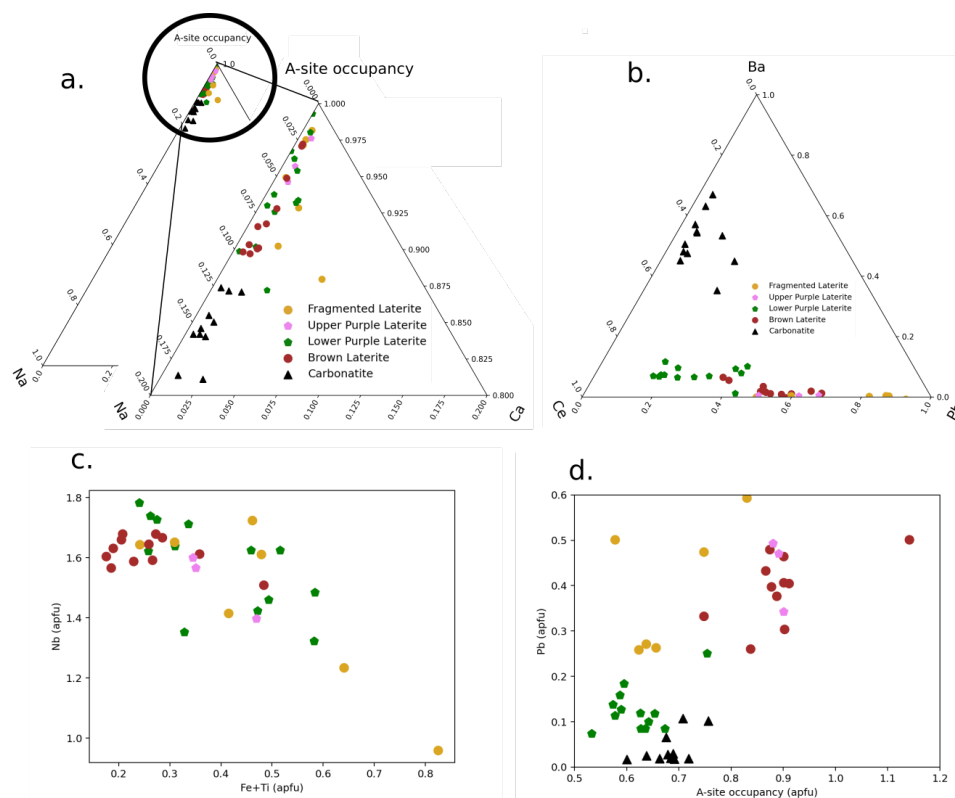


FIGURE 5.2.4 – (a) Ternary plot of A-site occupancy, Na and Ca, and of (b) Ba, Ce, Pb in the studied pyrochlore. Binary diagrams of (c) Nb (apfu) vs Fe + Ti (apfu), (d) Pb vs A-site occupancy.

CHAPITRE 5. SPÉCIATION ET COMPORTEMENT GÉOCHIMIQUE DU NIOBIUM DANS UNE LATÉRITE FORMÉE À PARTIR D'UNE CARBONATITE DE MORRO DOS SEIS LAGOS

wt%	Carb.8	Carb.12	Brown.2	Brown.10	Purple.2	Purple.11	Fragmented.9	Fragmented.5
A-site								
BaO	9.06	11.9	0.45	<d.l.	1.16	0.13	0.11	0.1
CaO	0.23	0.07	0.08	0.06	0	0.08	0.26	0.05
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.9	9.79	14.82	14.17	11.46	12.59	8.7	3.45
K <sub>2</sub> O	0.07	0.15	0.15	0.06	0.05	0.33	0.35	0.01
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.86	1.8	0.38	0.56	2.92	1.86	1.95	1.98
Na <sub>2</sub> O	1.63	0.85	0.56	0.16	0.03	0.1	0.29	0.12
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9	1.44	0.2	0.47	1.44	0.94	0.75	0.17
PbO	1.38	1.8	21.39	25.79	8.14	16.69	16.95	30.65
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.16	<d.l.	<d.l.	0.08	<d.l.	0.13	<d.l.
SrO	0.33	0.19	0.05	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0.03
ThO <sub>2</sub>	0.33	0.19	0.05	<d.l.	<d.l.	5.16	4.23	4.19
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.17	0.13	0.03	1.41	-0.05	0.09	0.05
B-site								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.19	<d.l.	<d.l.	0.07	0.11	0.14	<d.l.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.14	3.83	3.04	4.6	3.48	4.46	7.33	3.91
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54.53	59.61	55.66	54.48	52.91	42.16	48.62	49.52
TiO <sub>2</sub>	4.59	3.09	0.75	0.48	6.23	3.55	7.02	0.01
SiO <sub>2</sub>	4.0	2.19	0.02	0.11	0.17	0.6	1.65	2.18
Total	96.6	97.49	100.73	101.91	95.12	88.88	98.69	96.54
Normalization to 2 B-site cations								
A-site								
Ba	0.194	0.267	0.012	0.000	0.029	0.004	0.002	0.003
Ca	0.013	0.004	0.006	0.004	0.000	0.007	0.016	0.004
Ce	0.189	0.196	0.366	0.342	0.252	0.336	0.173	0.087
K	0.005	0.011	0.014	0.005	0.004	0.032	0.025	0.001
La	0.037	0.038	0.010	0.014	0.068	0.052	0.041	0.052
Na	0.173	0.094	0.077	0.021	0.004	0.015	0.032	0.017
Nd	0.037	0.029	0.005	0.012	0.032	0.026	0.015	0.004
Pb	0.020	0.028	0.407	0.480	0.138	0.343	0.259	0.593
Sm	0.007	0.003	0.000	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000
Sr	0.010	0.006	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Th	0.004	0.002	0.001	0.000	0.000	0.090	0.055	0.068
Y	0.005	0.005	0.005	0.001	0.047	0.000	0.003	0.002
Total A-site	0.695	0.685	0.904	0.879	0.582	0.901	0.623	0.831
B-site								
Al	0.011	0.013	0.000	0.000	0.005	0.010	0.009	0.000
Fe	0.235	0.184	0.180	0.266	0.183	0.285	0.348	0.235
Nb	1.347	1.545	1.779	1.702	1.506	1.456	1.249	1.608
Ti	0.189	0.133	0.040	0.025	0.295	0.204	0.300	0.001
Si	0.219	0.126	0.001	0.008	0.011	0.046	0.094	0.157

TABLE 5.2.2 – Representative composition of pyrochlore from the core carbonatite and lateritic horizons using EPMA. The number after the name of the horizon of the sample corresponds to the number of the analysis.

The relative abundance of pyrochlore along the profile is monitored by the analysis of the HR-XRD patterns. The two main diffraction peaks of pyrochlore, corresponding to the  $[hkl] = [111]$  and  $[222]$  planes, are identified in the carbonatite, in the brown laterite and in the two purple horizons (Fig. 5.2.6). The position of these two diffraction peaks is shifted towards smaller inter-reticular distances with decreasing depth (Fig. 5.2.6). The difference in intensity between the two main peaks is greater in the brown laterite than in the other horizons.

Rietveld refinement was used to fit the position and relative intensities of the main diffraction peaks of pyrochlore. The crystallographic data were chosen according to their crystal-chemical composition (Table 5.2.2). Pyrochlore diffraction data from the core carbonatite is fitted using a Ba-bearing hydroxyrochlore reference pattern (Miyawaki et al., 2021). The peaks corresponding to pyrochlore in the brown laterite are fitted with a hydroxyplumbopyrochlore reference pattern (Li et al., 2020). In the purple horizons, the relative intensities of the peaks can only be fitted with a mixture of two pyrochlores. In the lower purple horizon, Rietveld analysis indicates that Ce-bearing hydroxyrochlore (Miyawaki et al., 2021) is more abundant than hydroxyplumbopyrochlore. Both pyrochlore species are found in equivalent proportions in the upper purple laterite.

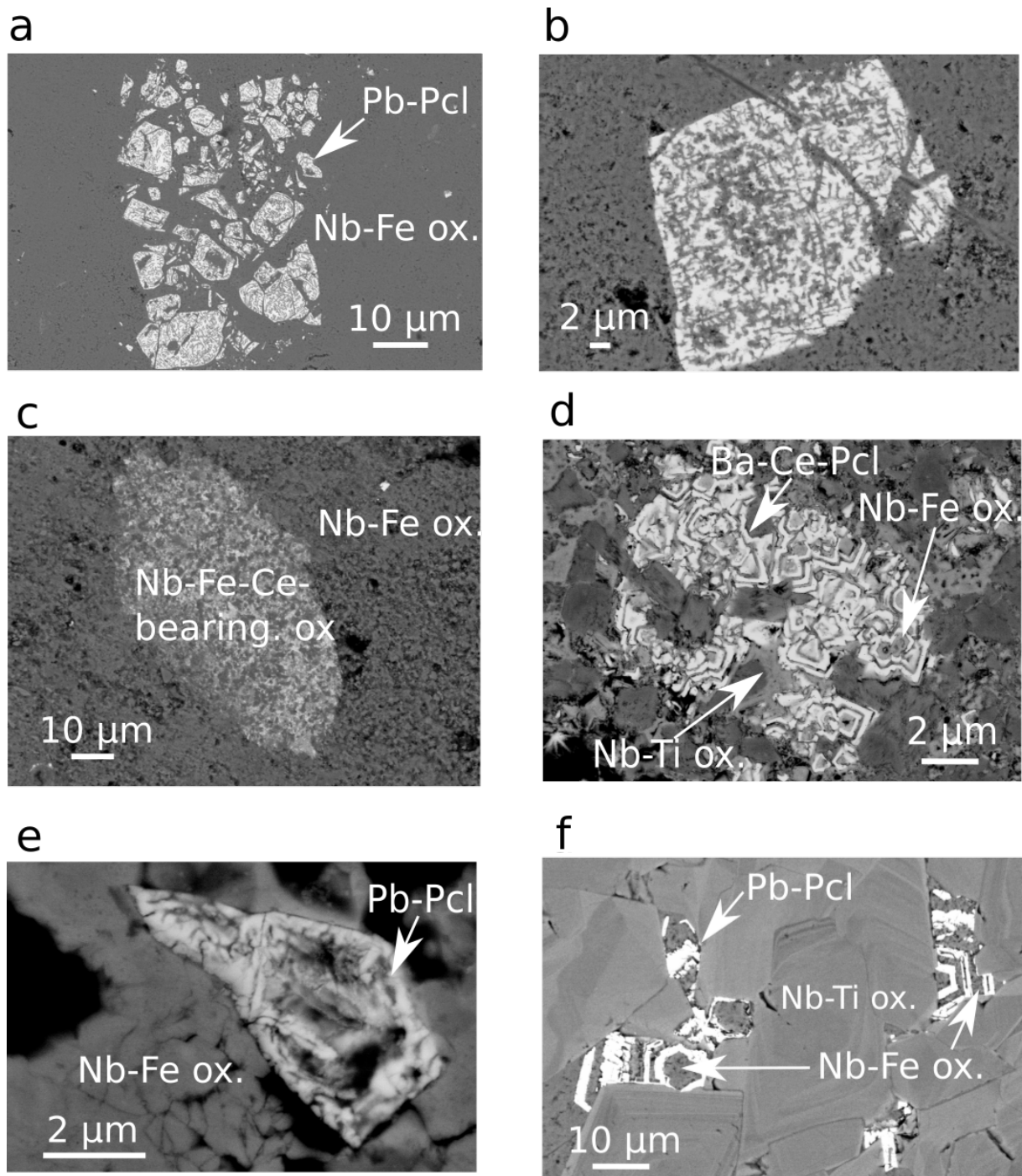


FIGURE 5.2.5 – Illustration of the diversity of pyrochlore textures in the laterite. (a) Agglomerates of micrometric crystals of Pb-enriched pyrochlore hollowed by Nb-bearing Fe oxide (brown laterite). (b) Close-up on a weathered Pb-enriched pyrochlore crystal (brown laterite). (c) Pseudomorph of a mixed Nb-bearing Fe and Ce oxides after an unidentified mineral in an Nb-bearing Fe oxide-rich matrix (brown laterite). (d) Weathering of Ba-Ce-enriched pyrochlore in concentric zones into Nb-bearing Ti and Fe oxides (purple laterite). (e) Skeletal crystal of weathered Pb-enriched pyrochlore (fragmented laterite). (f) Replacement of Pb-enriched pyrochlore by zoned Nb-bearing Ti oxide (fragmented laterite).

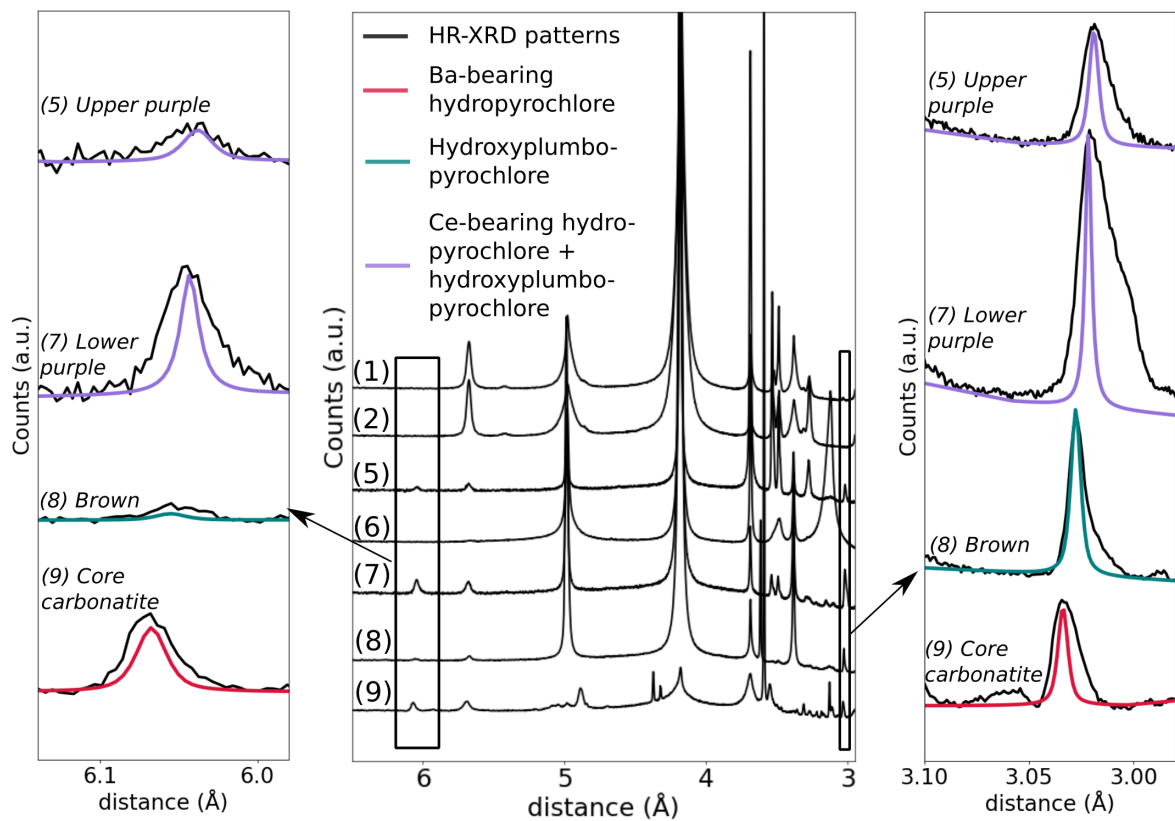


FIGURE 5.2.6 – High-resolution XRD patterns obtained with synchrotron radiation of Morro dos Seis Lagos horizons. The two main peaks corresponding to the [111] plane (6.0–6.1 Å) and [222] plane (3.0–3.05 Å) are fitted using references of pyrochlore with consistent composition with those from the Morro dos Seis Lagos profile. The larger width of the experimental peaks is ascribed to the crystal-chemical variability.

## Petrological and crystal-chemical evolution of Nb-bearing oxides along the profile

In the brown laterite, Nb-bearing Ti oxide crystals exhibit a euhedral morphology and a size similar to primary Ti oxides found in the core siderite. They are partially replaced by Fe oxides in the laterite (Fig. 5.2.7a) or exhibit fractures (Fig. 5.2.7b). Porous square sections of Nb-bearing Ti oxides are also present, overgrown by successive rings of Nb-bearing Ti oxides (Fig. 5.2.7c). Micrometric-size concentric zoning of Nb-bearing Ti oxides are very common in the laterite (Fig. 5.2.7d). The zoning, which also exhibits asymmetrical patterns (Fig. 5.2.7e), corresponds to variations in the Nb and Ti concentrations (Fig. 5.2.7f). The two types of zoning correspond to two distinct types of Ti oxides based on Raman analysis : the ones exhibiting concentric zoning are brookite, while the ones displaying asymmetric patterns are rutile (Appendix F - Fig. 2). The Nb contents in the rings (4 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), as obtained by SEM-EDS, are greater than in the center of this structure (1 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Niobium-bearing Ti oxides pseudo-morph at the expense of pyrochlore is a frequent feature of the fragmented horizon (Fig 7f).

The concentration of Nb in Ti oxides is between 12 and 27 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the laterite (Table 5.2.3). They also host Fe (7–15 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and minor amounts of W and Al (< 1 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>). The concentration of Nb is moderately correlated with that of Fe ( $r = 0.43$ ,  $n = 49$ ) and the concentration of Nb+Fe is negatively correlated to that of Ti ( $r = -0.89$ ,  $n = 49$ ) (Appendix F - Fig. 3).

Diffraction peaks of Nb-bearing rutile and Nb-bearing brookite exhibit significant shifts compared to their pure counterparts (Appendix F - Fig. 4c,d). The (210) peak of brookite is shifted to + 0.2–0.3 Å depending on the horizons (Appendix F - Fig. 4c). Above the manganiferous horizon, the (110) peak of rutile is shifted to + 0.3–0.4 Å (Appendix F - Fig. 4d). Typical unit-cell parameters of Nb-bearing rutile ( $a = b = 4.627$  Å,  $c = 2.989$  Å) and Nb-bearing brookite ( $a = 9.224$  Å,  $b = 5.477$  Å,  $c = 5.166$  Å) obtained through Rietveld refinement are larger than their pure counterparts ( $a = b = 4.593$  Å,  $c = 2.959$  Å for rutile and  $a = 9.174$  Å,  $b = 5.449$  Å,  $c = 5.138$  Å for brookite) (Meagher and Lager, 1979).

wt%	Carb.1	Carb.13	Purple.27	Purple.25	Fragmented.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<l.d.	0.10	0.02	0.06	0.59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.36	8.31	12.23	11.86	13.25
K <sub>2</sub> O	9.21	0.49	0.34	0.49	0.38
MnO	0.10	0.06	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.20	12.43	15.62	16.80	20.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.43	0.21	0.25	0.41
SiO <sub>2</sub>	0.17	0.04	0.66	0.89	0.64
TiO <sub>2</sub>	77.65	77.62	70.59	68.97	65.38
WO <sub>3</sub>	<l.d.	1.78	0.67	<l.d.	0.37
Total	101.6	101.26	100.33	98.62	101.13
Normalization to 2 oxygens					
Al	0.000	0.002	0.000	0.001	0.010
Fe	0.124	0.088	0.132	0.130	0.143
K	0.164	0.009	0.006	0.009	0.007
Mn	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Nb	0.019	0.079	0.101	0.106	0.131
P	0.000	0.003	0.001	0.002	0.002
Si	0.000	0.001	0.009	0.013	0.009
Ti	0.838	0.821	0.760	0.753	0.706
W	0.003	0.007	0.003	0.000	0.001

TABLE 5.2.3 – Representative compositions of Nb-bearing Ti oxides using EPMA. No Ti oxides have been analyzed in the brown laterite. The number after the name of the horizon of the sample corresponds to the number of the analysis.



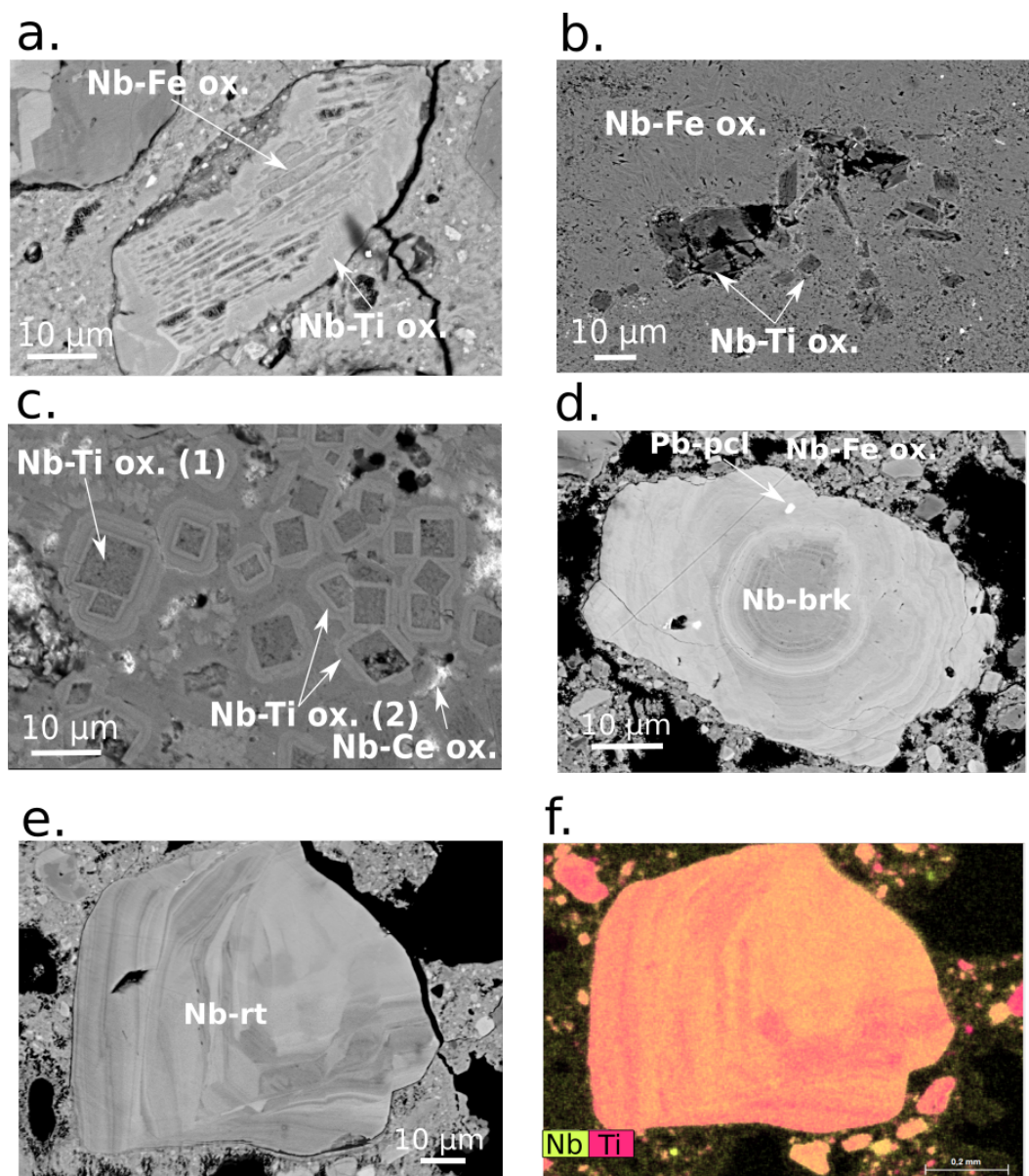


FIGURE 5.2.7 – Illustration of the variety of Nb-bearing Ti oxides within the laterite. (a) Euhedral Nb-bearing Ti oxide partially altered into Nb-bearing Fe oxide. (b) Relics of primary Nb-bearing Ti oxides. (c) Porous square sections of Nb-bearing Ti oxide (Nb-Ti ox. 1) overgrown by successive generations of Nb-bearing Ti oxide (Nb-Ti ox. 2). (d) Zoned Nb-bearing brookite with inclusions of Pb-bearing pyrochlore. (e) Neoformed Nb-bearing rutile displaying Nb and Ti zoning as evidenced by EDS chemical map (f).

Iron oxides form a ubiquitous fine-grained matrix in the weathered horizons (Fig. 5.2.8a,b). They host low but significant amounts of Nb (0.48 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in average). The maximum concentration of Nb is 2.8 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fig. 5.2.9a). Among Fe oxides, EPMA analyses reveal two clusters distinguished from their analytical totals (Table 5.2.4). A first cluster, representing 10% of the analyses exhibits analytical totals above 95 wt% while Fe oxides from the second cluster have analytical totals between 80–95 wt% (Fig. 5.2.9c). The average Nb concentration in Fe oxides with high analytical totals is 0.33 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> while those with lower totals have an average of 0.67 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fig. 5.2.9c). The Nb concentration in Fe oxides is correlated with Ti concentration ( $r = 0.45$ ,  $n = 514$ ) (Fig. 5.2.9b,d). A third class of euhedral Fe oxides

(Fig. 5.2.8a,b,c,d) with high analytical totals (97–100%) has Nb contents below the detection limit of EPMA. The concentration of Nb in Fe oxides is also variable along the profile with higher Nb content in the lowermost part of the profile (1.08 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) compared to the top profile (0.39 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Table 5.2.4). Iron oxides from the manganiferous horizon (Fig. 5.2.9a) are distinguished by an average concentration of Nb close to the detection limit of EPMA (ca. 0.2 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

The XRD peaks corresponding to goethite are shifted towards higher d-spacing in the 0.05–0.1 Å range in all horizons (Appendix F - Fig. 4a). The unit-cell parameters of Nb-bearing goethite as obtained by Rietveld refinement in the lower purple horizon are  $a = 4.607$  Å,  $b = 9.960$  Å and  $c = 3.023$  Å while they are  $a = 4.598$  Å,  $b = 9.951$  Å and  $c = 3.018$  Å in pure goethite (Yang et al., 2006). By contrast, the XRD peaks of hematite are not significantly shifted compared to their expected values in pure hematite (Appendix F - Fig. 4b).

Cerianite hosts low amounts of Nb (ca. 0.5–1.0 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), regardless of the horizon. Niobium-bearing cerianite forms intrusions and fills cavities of the Fe oxides matrix (Fig. 5.2.8a). Niobium-bearing cerianite is found in association with Fe oxides (Fig. 5.2.8e) or as dispersed micrometric crystals (Fig. 5.2.8f).

Niobium was detected in hollandite, abundant in the veins of the manganiferous horizon. The Nb concentration, which varies from 0.2–0.4 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is positively correlated with that of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $r = 0.75$ ,  $n = 13$ ) and negatively correlated with MnO ( $r = -0.76$ ,  $n = 13$ ).

wt%	Carb.16	Low. Purple.157	Mn.15	Mn.44	Upp. Purple.11	Upp. Purple.65	Fragmented.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.44	0.35	1.39	0.53	0.20	1.32	1.59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.85	84.57	83.53	83.17	88.20	97.09	84.5
K <sub>2</sub> O	<l.d.	<l.d.	0.01	<l.d.	<l.d.	0.02	<l.d.
MnO	0.03	0.47	0.22	0.53	0.37	<l.d.	<l.d.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.50	0.99	<l.d.	0.17	0.16	0.27	0.57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	<l.d.	<l.d.	0.00	<l.d.	0.24	1.25
SiO <sub>2</sub>	0.18	0.61	1.53	0.68	0.07	0.15	<l.d.
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.25	0.02	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.33
WO <sub>3</sub>	<l.d.	<l.d.	0.21	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.05
Total	88.27	88.11	86.92	85.10	89.00	99.08	88.31
Normalization to 3 oxygens							
Al	0.051	0.012	0.049	0.019	0.007	0.041	0.056
Fe	1.924	1.925	1.883	1.939	1.980	1.943	1.895
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Mn	0.001	0.012	0.006	0.014	0.009	0.000	0.000
Nb	0.007	0.014	0.000	0.002	0.002	0.003	0.008
P	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.016
Si	0.005	0.018	0.046	0.021	0.002	0.004	0.000
Ti	0.003	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007
W	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000

TABLE 5.2.4 – Representative compositions of Nb-bearing Fe oxides using EPMA. The number after the name of the horizon of the sample corresponds to the number of the analysis.

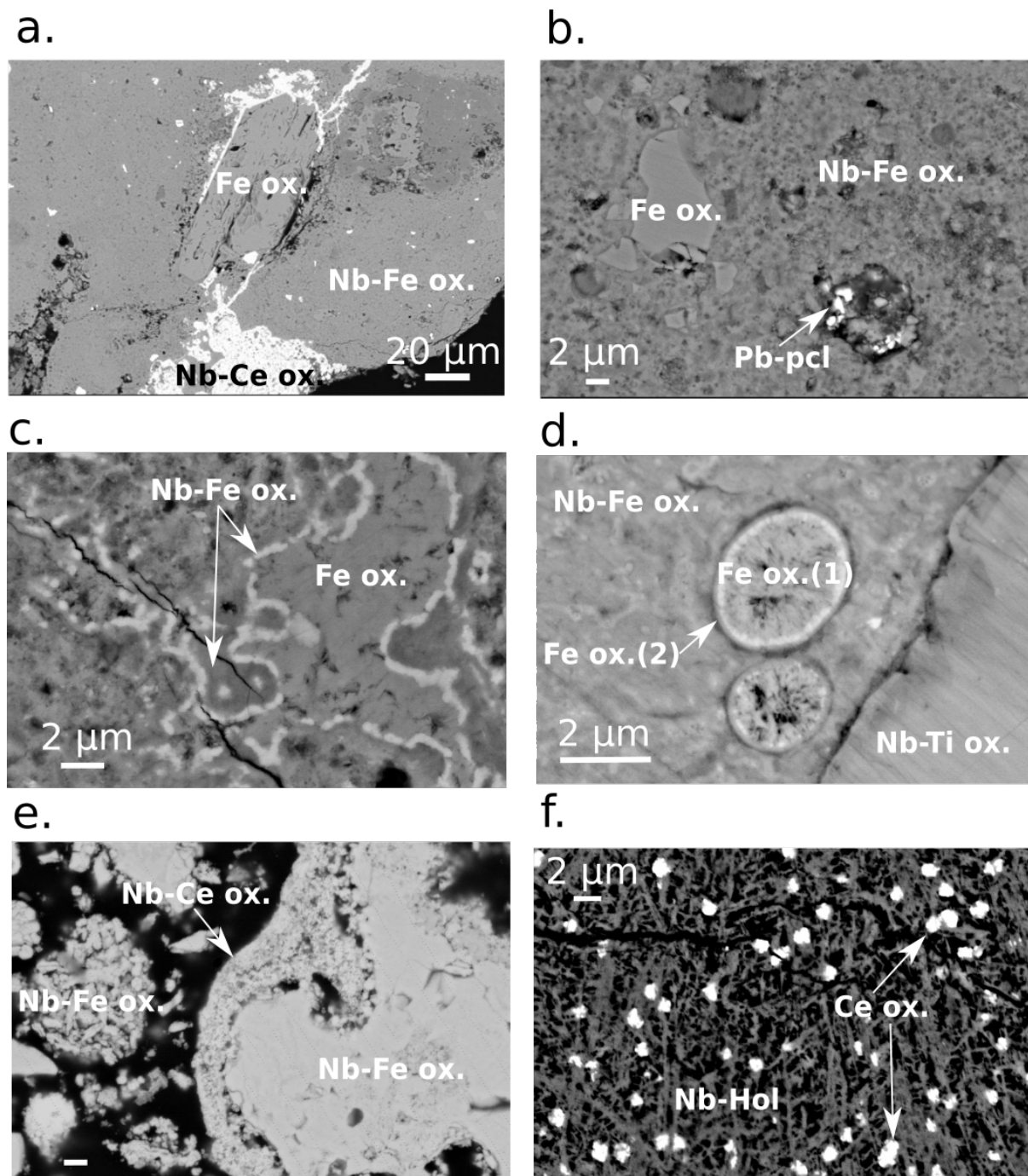


FIGURE 5.2.8 – Typical features of the Nb-bearing Fe and Ce oxides in the laterite. (a) Euhedral Nb-free Fe oxide in an Nb-bearing Fe oxide matrix. Cavities are infilled by Nb-bearing cerianite. (b) Fragmented Nb-free Fe oxide in a heterogeneous matrix of Nb-bearing Fe oxide. A residual Pb-enriched pyrochlore is visible. (c) Banded Nb-bearing Fe oxide surrounding Nb-free Fe oxide. (d) Cross section through a Fe oxide nodule showing two generations of Fe oxides in a Nb-enriched Fe oxides matrix. (e) Niobium-bearing cerianite microcrystallites coating around Nb-bearing Fe oxides. (f) Dispersed micrometric-size cerianite within Nb-bearing hollandite.

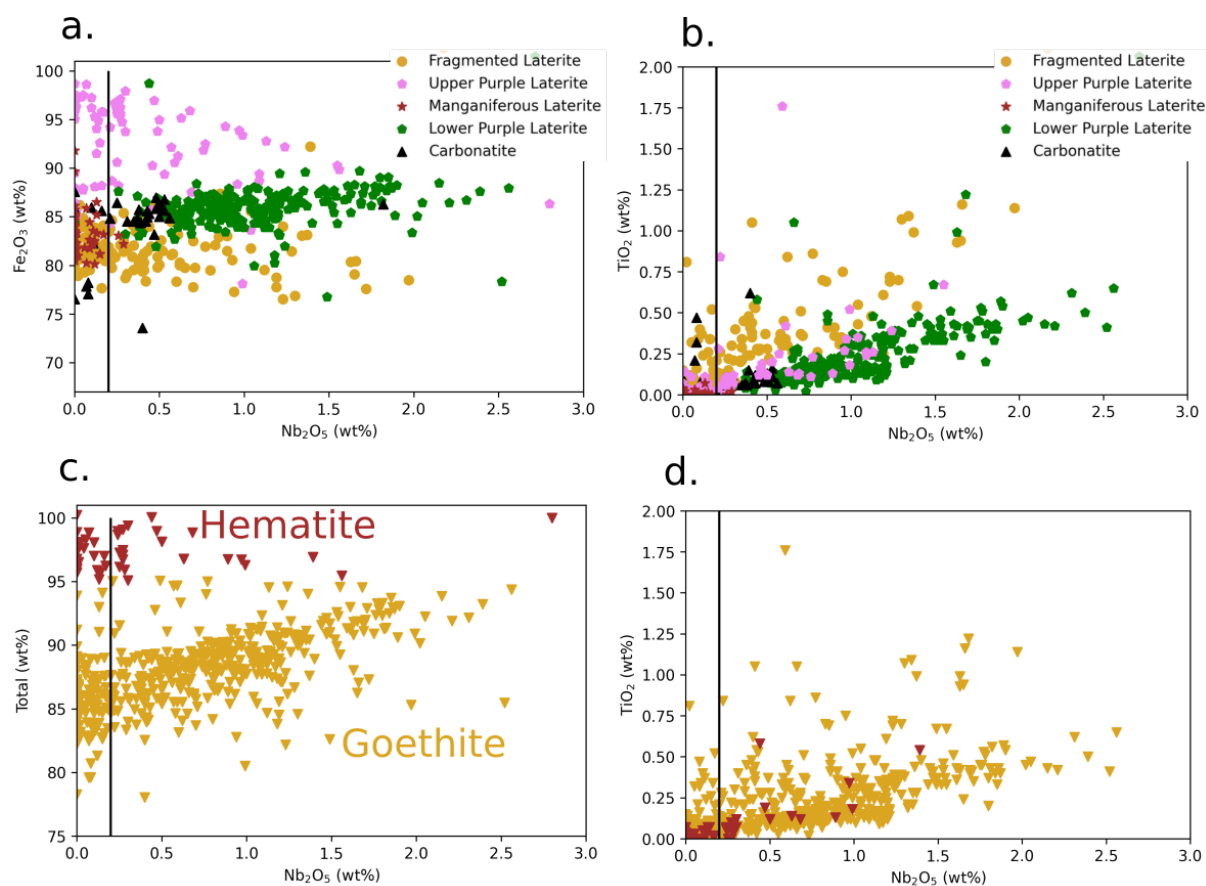


FIGURE 5.2.9 – Bivariate plots of the concentrations of selected elements in the studied Fe oxides. (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vs  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b)  $\text{TiO}_2$  vs  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (c) analytical total vs  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (d)  $\text{TiO}_2$  vs  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . The vertical black line indicates the limit of detection of Nb. The uncertainty on the Nb concentration is ca. 0.2 wt% Nb.

### Spectral properties of Nb carriers

The atomic environment of Nb in the phases of the Morro dos Seis Lagos laterite has been characterized using micro-focused Nb  $L_3$ - and K-edges XANES and EXAFS spectroscopies on the variety of grains identified through SEM and compared with spectra of mineral references. Niobium XANES spectra of Morro dos Seis Lagos pyrochlore match the spectra of hydropyrochlore and Ba-bearing kenopyrochlore of reference at both edges. The Morro dos Seis Lagos Nb-bearing goethite spectra match the spectral features of Nb-bearing goethite reference, although the pre-edge of the reference at the K-edge is of lower intensity (Fig. 5.2.10). We collected two distinct spectra corresponding to Morro dos Seis Lagos Nb-bearing Ti oxides at the Nb  $L_3$ -edge. Their spectral features are distinct from those of Nb-bearing rutile reference (Fig. 5.2.10). At the K-edge, the spectrum of several Ti oxide grains matches that of Nb-bearing rutile reference. Spectra acquired on Nb-bearing Ti oxide with concentric zoning are distinct (Fig. 5.2.10). They correspond to Nb-bearing brookite as indicated by Raman spectroscopy (Appendix F - Fig. 2). Niobium-bearing cerianite has only been characterized at the  $L_3$ -edge (Fig. 5.2.10). The spectra of Morro dos Seis Lagos and reference cerianite display significant differences regarding their energy position and relative intensities. This discrepancy can be explained by a mixing of the spectroscopic signal with the one of neighbor Fe-oxides (Appendix F - Fig. 5).

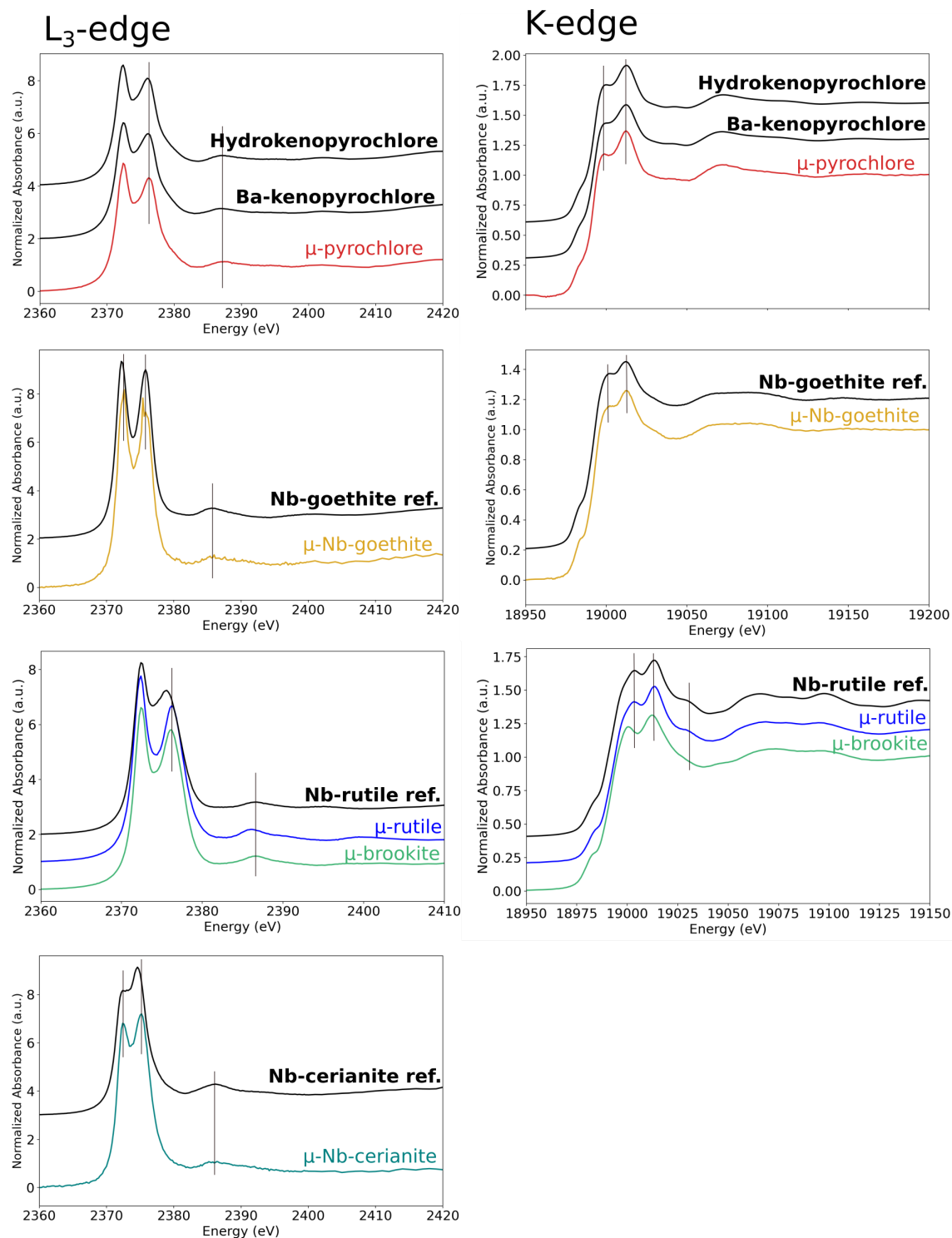


FIGURE 5.2.10 – Fingerprint analysis of Nb  $L_3$ - and K-edge XANES spectra. The spectrum of Nb-bearing cerianite has not been collected at the K-edge.

We performed a shell-by-shell fit analysis of the micro-EXAFS data at the Nb K-edge of rutile, brookite and goethite to investigate the local structural environment of Nb (Fig. 5.2.11). The EXAFS data of Nb-bearing rutile are fitted with octahedrally-coordinated Nb with an average Nb–O distance of 1.95 Å (Table 5.2.5). The second and third contributions visible in the FFT spectrum (Fig. 5.2.11b) are fitted with 2 Nb–Ti (3.02 Å) and 8 Nb–Nb (3.39 Å)

paths. The first two distances are consistent with those obtained from previous EXAFS analysis of Nb-substituted rutile but the third distance is shortened by ca. 0.2 Å (Table 5.2.5). This discrepancy with the reference spectrum is marked in the  $k^3$ -weighted EXAFS spectrum in the 5–10 Å<sup>-1</sup> k-range (Fig. 5.2.11a). At this k-range, the spectrum of micro-focused rutile is closer to that of micro-focused brookite. The first contribution in the FFT spectrum of Morro dos Seis Lagos brookite is fitted with 6 oxygen atoms at 1.97 Å. The second contribution is fitted with 4 Nb–Ti/Nb distinct paths ranging from 2.75–3.43 Å, mirroring the complex medium-range structure of brookite. The EXAFS data of goethite from the studied profile are fitted with one Nb–O path at 1.95 Å and two Nb–Fe paths at 3.09 and 3.61 Å. The local atomic environment of Nb in goethite from Morro dos Seis Lagos is consistent with the Nb site geometry found in synthetic Nb-substituted goethite (Bollaert et al., 2023a).

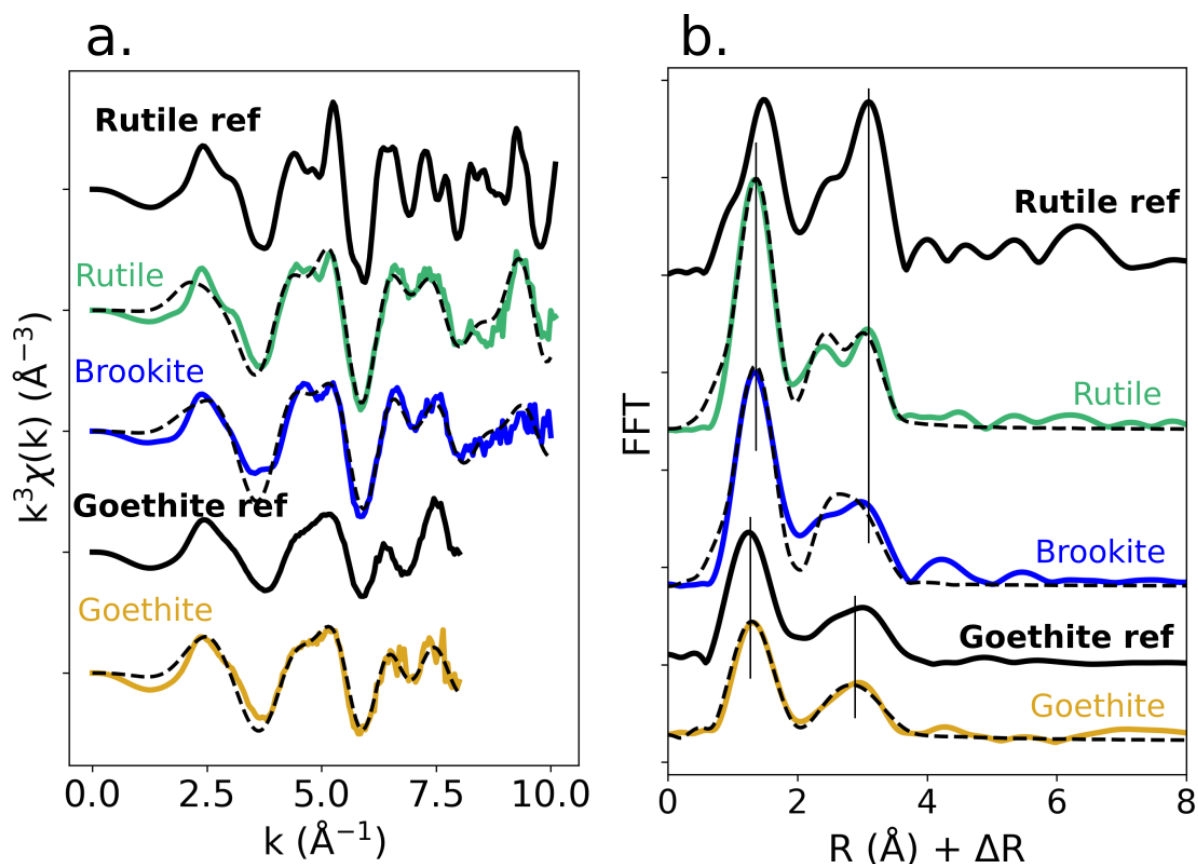


FIGURE 5.2.11 – (a) Background-subtracted, normalized, and  $k^3$ -weighted Nb K-edge EXAFS spectra and (b) fast Fourier transforms of micro-focused rutile, brookite and goethite collected in the weathering profile. Fits of these spectra are shown as black dashed lines. Structural details resulting from the fit are reported in Table 5.2.5. The EXAFS data of reference Nb-substituted rutile and goethite are shown as solid black lines (Bollaert et al., 2023a).

Sample	R <sub>calc</sub> (Å)	R <sub>ref</sub> (Å) pure	N	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_R$
Nb rutile	1.95 ( $\pm$ 0.009)	1.947–1.982	6.0 Nb–O	0.008 ( $\pm$ 0.0006)	-5.70 ( $\pm$ 0.7)	1.59
	3.02 ( $\pm$ 0.015)	2.96	2.0 Nb–Ti	0.003 ( $\pm$ 0.001)	–	
	3.39 ( $\pm$ 0.015)	3.57	8.0 Nb–Nb	0.012( $\pm$ 0.001)	–	
Nb brookite	1.95 ( $\pm$ 0.02)	1.86–2.05	6.0 Nb–O	0.012 ( $\pm$ 0.001)	-8.95 ( $\pm$ 1.7)	2.74
	2.82 ( $\pm$ 0.10)	2.95	3.0 Nb–Nb	0.014 ( $\pm$ 0.002)	–	
	3.57 ( $\pm$ 0.05)	3.52	4.0 Nb–Ti	0.009 ( $\pm$ 0.002)	–	
Nb goethite	1.95 ( $\pm$ 0.05)	1.93–2.11	6.0 Nb–O	0.017 ( $\pm$ 0.0009)	-7.27 ( $\pm$ 0.7)	1.52
	3.09 ( $\pm$ 0.07)	3.02	3.0 Nb–Fe	0.011 ( $\pm$ 0.0004)	–	
	3.61 ( $\pm$ 0.16)	3.45	3.0 Nb–Fe	0.016 ( $\pm$ 0.0012)	–	

TABLE 5.2.5 – Results of the shell-by-shell fits of Nb K-edge EXAFS data for micro-focused rutile, brookite and goethite from the weathering profile. R<sub>calc</sub> (Å) : calculated interatomic distance, R<sub>ref</sub> (Å) : expected Ti–O and Fe–O interatomic distances in pure oxides ; N : number of neighbors ;  $\Delta E_0$  (eV) : difference between the user-defined threshold energy and the experimentally determined threshold energy ;  $\sigma^2$  : Debye–Waller factor,  $\Delta E$  the experimentally determined threshold energy, in electronvolts ;  $\chi^2$  : goodness of fit. Fit quality is estimated by a  $\chi^2$  value and uncertainties on reported parameters are given under bracket.

### Evolution of the average niobium speciation

The average Nb speciation was studied along the weathering profile using XANES spectroscopy at the Nb L<sub>3</sub>- and K-edges on Morro dos Seis Lagos powdered bulk samples (Fig. 5.2.12). The powdered bulk spectra have been fitted using spectra of mineral references representative of the identified Nb-bearing phases : Ba-bearing kenopyrochlore (Pcl), goethite (Gt), hematite (Hm) and cerianite (Cer). Since the spectrum of Nb-bearing rutile reference was not representative of Nb-bearing rutile in the Morro dos Seis Lagos profile, we use instead the micro-focused spectrum of Nb-bearing rutile (Rt) as a fitting component (Fig. 5.2.10). Given the absence of a reference for Nb-bearing brookite, the micro-focused L<sub>3</sub>-and K-edge spectra identified as brookite (Brk) were used as a fitting component.

The Nb K-edge XANES spectra were fitted in the first place (Fig. 5.2.12a) given the clear differences occurring between Nb-bearing goethite and hematite spectra (Bollaert et al., 2023b) and between Nb-bearing brookite and rutile (Fig. 5.2.10). Globally, the contribution of pyrochlore to the average Nb speciation progressively decreases (Fig. 5.2.12c) from the carbonatite (80 %) to the fragmented laterite (8 %). The lower purple horizon is an exception to this trend with a greater proportion of pyrochlore (45 %) than in the brown laterite (25 %) underneath (Fig. 5.2.12c). In the lowermost profile, the contribution of Nb-bearing Ti oxides is weak while it is significant in the parent carbonatite (20 %). By contrast, rutile and brookite together contribute to about half of the Nb speciation in the uppermost laterite (30–50 %). The contribution of Nb-bearing Fe oxides is significant in all the horizons of the profile (33–95 %) (Fig. 5.2.12c). Among Fe oxides, goethite is the predominant Nb host relative to hematite. The best fit of the manganese horizon is obtained with Nb-bearing Fe oxides components and minor cerianite (4 %). The discrepancy pointed out at 2,385 eV may arise from the absence of a Nb-bearing hollandite spectrum of reference while this phase has been identified as a Nb host in this horizon.

The L<sub>3</sub>-edge XANES spectra of the studied horizons are reproduced by using the proportions of the fitting components obtained at the K-edge (Fig. 5.2.12b), indicating the robustness of the

average Nb speciation obtained (Fig. 5.2.12c).

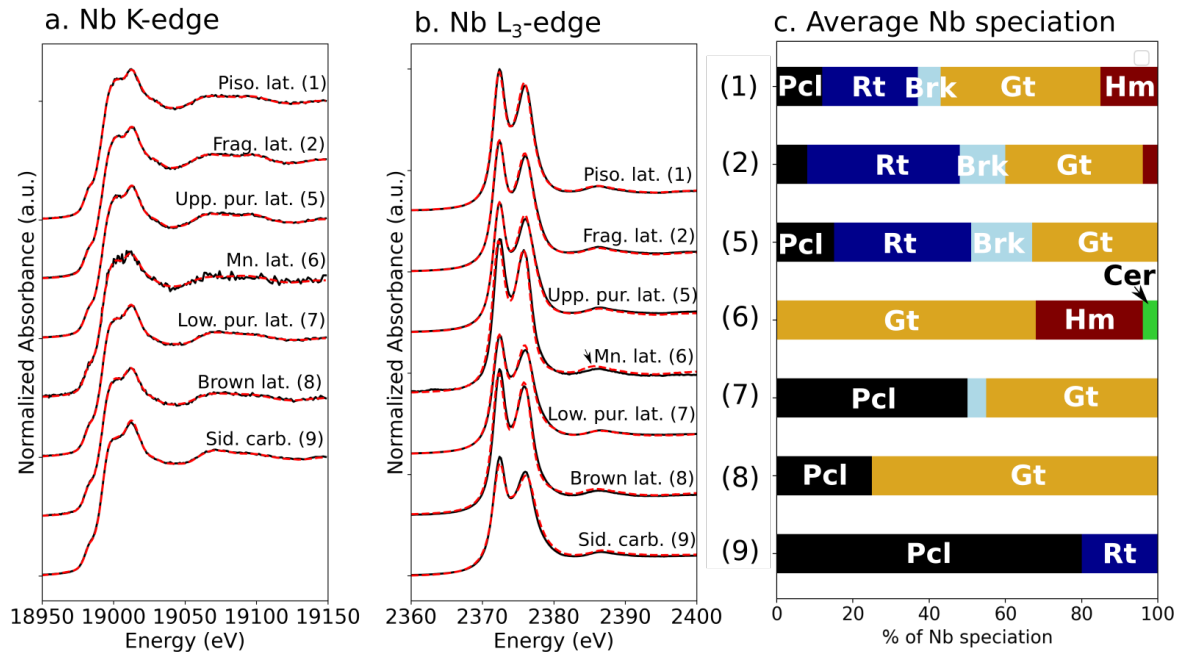


FIGURE 5.2.12 – Evolution of the average Nb speciation along the weathering profile. Least-squares linear combination fitting results at the (a) Nb K-edge and (b) L<sub>3</sub>-edge. Experimental spectra and fits are displayed as solid black and dashed red lines, respectively. (c) Proportions of the fitting components corresponding to the average Nb speciation. Uncertainties on the fitting components as given by the Larch package are  $\pm 2-3\%$ .

## DISCUSSION

### Influence of the parent rock on the average Nb speciation in the lateritic profile

Beyond physico-chemical conditions of weathering, Nb speciation along a lateritic profile will depend on the nature of the parent rock (Estrade et al., 2019; Wu et al., 2023). The vertical progression of a weathering front within a homogeneous parent lithology is unlikely in the case of a hundred-meter-thick lateritic profile. The size of the carbonatite body and the position of the drilling relative to this intrusion imply that the parent rock is a carbonatite. Nonetheless, the carbonatite intrusion is at least composed of three facies : the border, core and REE-rich core siderite carbonatite (Giovannini et al., 2020). The distinct composition of pyrochlore between the three facies is a good proxy of the parent lithology of a given horizon. The high A-site occupancy in pyrochlores observed in the brown laterite compared to the carbonatite (Fig. 5.2.4d, Table 5.2.1) contradicts the anticipated trend of a decrease in A-site occupancy with increasing pyrochlore weathering (Mitchell, 2015). The border siderite carbonatite, exhibiting pyrochlore with a high A-site occupancy is thus a potential parent rock of the brown horizon. The composition of pyrochlore in the lower purple laterite indicates its link with the core siderite carbonatite (Table 5.2.1). The higher A-site occupancy of pyrochlore from the upper purple horizon



(Table 5.2.1) suggests that it formed from facies similar to the one forming the brown horizon. The low average A-site occupancy of pyrochlore from the fragmented horizon (Table 5.2.1) is consistent with the advanced stage of weathering in this horizon resulting from the reworking of an earlier laterite. The veins from the manganiferous horizon result from the migration and concentration of  $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ , and  $Ba^{2+}$  into fractures and are not related to a specific parent lithology. Despite facies heterogeneities, all horizons result from carbonatite parent rocks with similar Nb mineralogy dominated by pyrochlore with minor Ti oxides (Giovannini et al., 2020). Along the profile, the evolution of Nb speciation will thus mainly depend on the weathering processes.

### Evidence of niobium leaching and trapping during weathering

Although Ti oxides such as rutile and pyrochlore group-minerals are considered weathering-resistant in lateritic profiles (Milnes and Fitzpatrick, 1989; Nasraoui and Bilal, 2000) weathering features are evident from SEM imaging (Fig. 5.2.5). While primary Nb-bearing Ti oxides (brookite and rutile) are pristine in the parent rock (Fig. 5.2.3c,d), they are porous and fragmented in the lateritic horizons (Fig. 5.2.7a,b). Spectroscopic data even demonstrate a significant weathering of primary Nb-bearing Ti oxide in the least weathered horizon, the brown laterite (Fig. 5.2.12).

Pyrochlore grains from the laterite exhibit volume loss of about 30–50 % relative to the hollowed shape of the crystal (Fig. 5.2.5a,b). Some horizons even show volume loss higher than 90 % (Fig. 5.2.5f). These weathering features indicate the destabilization of the pyrochlore structure despite its expected resistance to weathering processes (Lumpkin et al., 2000). One of the hypotheses explaining the weathering of pyrochlore is the continuous leaching of A-site cations leaving behind an unstable  $Nb_2O_5$  skeleton (Williams-Jones and Vasyukova, 2022). Nonetheless, the structure of pyrochlore can be preserved with 98 % vacancies in the A-site (Wall et al., 1996). Here, strong A-site depletion is not observed in the top laterite (Tables 5.2.1, 5.2.1) while remaining pyrochlore is scarce and is present only as dispersed fragments in the lateritic matrix (Figs. 5.2.5, 5.2.12). The Nb concentration of pyrochlore also decreases from 58 wt%  $Nb_2O_5$  in the carbonatite to 52 wt% in the top profile (Table 5.2.2). This decrease in Nb is accompanied by an increase of the Fe+Ti content in the altered pyrochlores ( $r = -0.66$ , Fig. 5.2.4c) evidencing the replacement of Nb by  $Ti^{4+}$  and  $Fe^{3+}$  in the B-site by supergene fluids. The Fe+Ti amounts can reach 0.3–0.7 apfu in the fragmented horizon showing that up to 25 % of the B-site can be affected. Although the B-site is considered to remain constant during weathering (Lumpkin and Ewing, 1995), unusual Fe and Ti concentrations have been related to supergene weathering by a Fe-Ti-rich fluid (Lottermoser and England, 1988; Nasraoui et al., 1999; Khan et al., 2021; Ribeiro da Costa et al., 2021)). This process is reinforced by the high Fe content of the fluids resulting from siderite alteration, the carbonatite containing more than 70 wt%  $Fe_2O_3$  (Table 2.3.2). The substitution of 3d elements like Fe and Ti for 4d elements like Nb may weaken the structure since the covalency of 3d ions–O bonds is lesser relative to those formed with 4d elements (De Groot et al., 1994). Such substitutions induced by intense weathering of a siderite carbonatite may have triggered the destabilization of the  $B_2O_6$  octahedral framework and eventually, the collapse of the pyrochlore structure.

After the weathering of the primary Nb phases and the release of Nb into the fluids, the fate of Nb depends on the mineralogy of the horizon. In the brown and lower purple horizons, Nb is mostly hosted in goethite (Fig. 5.2.12), while Ti oxides (rutile and brookite) are the main hosts for Nb in the pisolitic, fragmented and upper purple horizons. In the brown horizon, the contribution of Ti oxides to the average Nb speciation remains low due to the weathering of primary Ti oxides and limited precipitation of secondary Ti oxides resulting in a low Ti concentration (Fig. 5.2.2c). In the absence of Ti oxides as is the case in the brown laterite, the Nb released from primary pyrochlore and Nb-bearing Ti oxides is scavenged by Fe oxides with a particular affinity for goethite. In the upper purple laterite horizon and above the formation of Ti oxides is coupled with an increase in the contribution of Ti oxides to Nb speciation (Fig. 5.2.12). In these horizons where both Ti and Fe oxides are present, the Nb concentration in Fe oxides decreases (Table 5.2.4). Coupled with the correlation between Nb and Ti concentrations, these results demonstrate the preferential affinity of Nb for Ti oxides.

In the manganiferous veins, the Nb content in Fe oxides remains below the detection limit of EPMA. However, the resemblance between the spectra of the powdered bulk spectrum of the vein and Nb-bearing Fe oxide (Fig. 5.2.12) suggests the possibility of Nb being present in the latter, albeit in very low concentrations. Significant Nb contents are measured in hollandite (ca. 0.3 wt%) and cerianite (ca. 1 wt%). In this specific environment, Mn and Ce oxides are therefore efficient scavengers of Nb.

Overall, the weathering of Nb minerals from the parent rock combined to the variations in the average Nb speciation along the weathering profile demonstrates a mobilization of Nb from primary phases and further incorporation into secondary Fe and Ti oxides, and in specific conditions, in Ce and Mn oxides formed during weathering processes.

### **Physico-chemical conditions favoring niobium mobilization**

The mineralogy and crystal-chemistry of secondary oxides can be used to provide information on the geochemical conditions leading to Nb mobilization. The predominance of goethite along the entire profile, related to high water activity during laterite formation (Tardy and Nahon, 1985), reflects an alteration under a seasonally wet tropical climate (Schwertmann, 1971). Electron microscopy shows zoned Nb-bearing Ti oxides characterized by ring-shaped patterns with variable Nb content (Fig. 5.2.7f), involving variations of Nb concentration in the supergene fluids during laterite formation. Since Nb is leached through pyrochlore alteration (Fig. 5.2.12), such variations of Nb content result from variable rates of pyrochlore weathering associated with changes in paleoclimates leading to distinct weathering conditions.

The formation of rutile and brookite is rare in laterites and the conditions of their formation in supergene contexts are unknown (Milnes and Fitzpatrick, 1989; Schulz et al., 2016). Due to lower surface energy, anatase is the first Ti oxide to crystallize (Navrotsky, 2003). In case of slow crystal growth, anatase can convert into nano-brookite under moderate acidic pH in the 3–6 range (Penn and Banfield, 1998; Zhang and Banfield, 2014; Schulz et al., 2016). Further-

more, the incorporation of minor elements in Ti oxides can influence phase transitions between the polymorphs (Hanaor and Sorrell, 2011). Minor concentrations of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{V}^{5+}$  favor the formation of brookite over anatase during Ti oxide precipitation (Khan and Berk, 2014). The formation of brookite in black shales from Meishucun has been assigned to the presence of  $\text{V}^{5+}$  during the crystallization of Ti oxides (Liu et al., 2019). The precipitation of Nb-rich Ti oxides may have favored the formation of brookite, as it does for highly charged  $\text{V}^{5+}$ , but no study has been conducted on  $\text{Nb}^{5+}$  effect on Ti oxides crystallization. Furthermore, the presence of  $\text{Nb}^{5+}$  in anatase hinders its transition to rutile (Huberty and Xu, 2008). The presence of rutile may rather result from the brookite phase transition. The brookite-to-rutile phase transition remains underexplored (Huberty and Xu, 2008) but the effect of temperature is excluded as the temperature of supergene processes remains low (Li and Ishigaki, 2004).

The unusual presence of Nb in Mn and Ce oxides in manganiferous veins demonstrates the mobility of Nb during weathering. Hollandite may have formed due to alkaline conditions which lead to the oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  (Spier et al., 2006). When all Ba has been incorporated into hollandite, pyrolusite started to form. The precipitation of cerianite results from the oxidation of  $\text{Ce}^{3+}$  during the evaporation of the groundwater under positive Eh values and neutral to alkaline conditions (Braun et al., 1990; Akagi and Masuda, 1998; Janots et al., 2015). The presence of pyrolusite indicates that the manganiferous laterite reached the 0.5–1 V oxidation potential range and the pH range of 5–9 (Goldsmith et al., 2014). The presence of minerals forming in slightly alkaline conditions suggests that Nb mobility results from the formation of polyoxometalate complexes which form under a pH of around 8 (Friis and Casey, 2018). Such conditions may have resulted from the vicinity of the water table after the formation of this horizon (Giovannini et al., 2017).

## Mechanisms of incorporation and affinity for secondary phases

### Iron oxides

Niobium K-edge XANES spectra indicate that  $\text{Nb}^{5+}$  substitutes for  $\text{Fe}^{3+}$  in goethite. Discrepancies in the intensity of the pre-edge feature (18,992 eV) of the goethite spectrum (Fig. 5.2.10) indicate a lower symmetry of the Nb site compared to the synthetic reference (Bollaert et al., 2023a) which may result from the incorporation of additional cations, in particular  $\text{Ti}^{4+}$ , as indicated by microchemical analyses of goethite in the lateritic profile. Nonetheless, the consistency of the Nb local atomic environment with that of Fe in goethite as obtained by shell-by-shell fit analysis of EXAFS data rules out the presence of Nb sorbed onto goethite in the studied profile (Fig. 5.2.11 and Table 5.2.5). Experimental evidence of Nb sorption onto goethite exists (Ghosh et al., 2017) but only at very low Nb concentrations (ca.  $1.10^{-9}$  mol/L) which cannot lead to the Nb concentrations measured in Fe oxides (up to 2.5 wt%) in the studied profile. The stability of Nb-bearing goethite unit-cell parameters (Appendix F - Fig. 4) despite incorporation is expected considering the similar ionic radii of  $\text{VI}\text{Fe}^{3+}$  (0.645 Å) and  $\text{VINb}^{5+}$  (0.64 Å) (Shannon, 1976).

Microchemical analyses indicate that goethite incorporates greater Nb amounts relative to hematite (Fig. 5.2.9c,d). Combined with the lack of correlation between the relative abundance

of hematite and its contribution to the average Nb speciation, this suggests a lower chemical affinity of Nb for hematite relative to goethite. Distinct crystal-chemical mechanisms of substitution account for this difference. The incorporation of Nb into goethite can be associated with the loss of two  $H^+$  ( $Fe^{3+} + 2H^+ = Nb^{5+}$ ), as proposed for the incorporation of  $Sb^{5+}$  and  $U^{5+}$  into goethite (Bolanz et al., 2013; Kerisit et al., 2016). Given the correlation between Nb and Ti concentrations in goethite, a co-substitution process in the form of  $2Fe^{3+} + 3H^+ = Nb^{5+} + Ti^{4+}$  may also occur. Through this process, the concentration of Nb in goethite is limited to 2.8 wt%  $Nb_2O_5$ , in agreement with the maximum concentration measured (Fig. 5.2.11). Above, excess of deprotonation leads to the destabilization of goethite (Bolanz et al., 2013). In hematite, 3  $Nb^{5+}$  substitute for 5  $Fe^{3+}$ . The amount of Nb incorporated is even more limited due to the formation of face-sharing Nb polyhedra inducing strong electrostatic repulsion unfavorable to the stability of the crystal structure (Bolanz et al., 2013).

### Titanium oxides

The shifted diffraction peaks and the unit-cell parameters increase of Ti oxides are consistent with Nb incorporation into Ti oxides (Liu et al., 2016). The correlation between Fe + Ti and Nb concentrations suggests that the substitution of  $Nb^{5+}$  for  $Ti^{4+}$  is compensated by the incorporation of  $Fe^{3+}$ :  $2Ti^{4+} = Nb^{5+} + Fe^{3+}$  (Giovannini et al., 2017; Win et al., 2017). As for Fe oxides, Nb sorption onto Ti oxides is excluded by the agreement between the site geometry of Nb in Ti oxides from the profile and their theoretical local structure (Table 5.2.5).

The similarity of Nb  $L_3$ -edge XANES and Nb K-edge EXAFS spectra of Nb-bearing rutile and brookite indicates similar Nb site geometry (Fig. 5.2.12). However, the expected local geometry of the Ti sites is different in rutile ( $D_{2h}$ ) and in brookite ( $C_1$ ) (Landmann et al., 2012). The similar spectral features between rutile and brookite may result from the inheritance of the Nb site geometry of brookite after its conversion into rutile. Local- and medium-range preservation of the Nb atomic environment is confirmed by the consistent fitting of the EXAFS spectra of rutile from the local structure of brookite (Appendix F - Fig. 1).

### Implications for the conservative behavior of niobium

This study demonstrates that intense supergene weathering leads to the alteration of pyrochlore and Nb-bearing Ti oxides and to the release of Nb into the supergene fluids. The high affinity of Nb for secondary oxides, in particular rutile, brookite and goethite limits Nb mobility in most horizons. However, the presence of Nb associated with mobile elements like Mn and Ce in the manganeseiferous vein indicates mobility at the scale of the lateritic profile, at least under slightly alkaline conditions in the zone of fluctuation of the water table.

By comparison with this study, reports on Nb mineralization in a wide variety of laterite worldwide characterized by different protoliths and conditions of formation suggest its mobility during intense supergene weathering (Lottermoser and England, 1988; Wall et al., 1996; Chebotarev et al., 2017; Bollaert et al., 2023c). Nonetheless, studies often consider Nb as a chemical

invariant in the critical zone based on geochemical data only (Holub et al., 2001; Berger et al., 2014; Chassé et al., 2019; Nabi et al., 2021; Guinoiseau et al., 2021; Braga and Biondi, 2023). Considering the potential Nb loss from the studied system, future use of Nb as a geochemical invariant in mass-balance calculations should rely on a careful examination of the Nb hosts in the studied materials.

In this profile, Nb and other elements with limited mobility such as Th and Sc (Braun et al., 1993; Berger et al., 2014; Chassé et al., 2019) are mobilized. In the carbonatite, Th is hosted in pyrochlore, thorbastnaesite and monazite. Although the hosts for Sc are not identified by SEM due to low contents, the concomitant evolution along the profile of Th and Sc (Table 2.3.2) may indicate that they share the same phases in the laterite, i.e., neoformed cerianite, florencite as well as residual pyrochlore and monazite. This change of speciation may involve potential losses of Th and Sc during weathering. The progressive increase in Zr and Hf contents with decreasing depth indicates that they are little affected by weathering. Zircon has been identified as the main carrier of Zr and Hf which is often resistant to weathering (Colin et al., 1993). The absence of radionuclides in zircon limits metamictization, a factor favoring its alteration in other lateritic profiles (Balan et al., 2001). In this profile, Zr and Hf are the least mobile elements making them more suitable for use as conservative elements compared to Nb, Th, and Sc.

We highlight a new model accounting for the formation of Nb-enriched laterite, independent of the residual accumulation of pyrochlore as is the case in the Araxá and Catalão-I world-class Nb deposits (Palmieri et al., 2022; Braga and Biondi, 2023). The exceptional Nb concentration in the studied laterite (ca 2.91 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on average) results from the combination of the Nb enrichment of the siderite carbonatite inherited from late-carbo-magmatic-to-hydrothermal processes and of Nb scavenging by secondary oxides during supergene processes (Giovannini et al., 2020). Despite unexpected intense weathering of pyrochlore, Nb concentration remains high in most of the profile due to its trapping by secondary oxides, in particular goethite, brookite and rutile. This model of Nb enrichment depends on the affinity of Nb, released from the primary Nb minerals, with secondary phases formed during the processes of alteration. Preservation of primary enrichment will thus depend on the chemistry of the parent rock, which must provide Fe and Ti for secondary oxides precipitation, and on the physico-chemical conditions of formation of the laterite, which must favor the precipitation of goethite and Ti oxides.

## CONCLUSION

Niobium speciation was monitored along a hundred-meter-thick lateritic profile in the Morro dos Seis Lagos region. Hydrothermal Ba-Ce pyrochlore, Nb-bearing brookite, rutile and minor goethite host Nb in the siderite carbonatite parent rock. Textural and mineralogical evidence of pyrochlore and Nb-bearing Ti oxides weathering are corroborated spectroscopically by the decrease in their contribution to the average speciation of Nb all along the profile. Pyrochlore dissolution is almost complete in the top profile. The unusual weathering of pyrochlore could result from the weakening of the octahedral framework due to the substitution of Fe<sup>3+</sup> and Ti<sup>4+</sup> for Nb<sup>5+</sup>. The fate of Nb after the release from primary minerals depends on the mineralogy of the horizon. In the first stages of weathering, the abundance of Fe oxides results in Nb in-

corporation into goethite. Such affinity is explained by goethite crystal-chemistry, allowing Nb accommodation into its structure through chemical and structural adjustments. Conversely, the chemical affinity of Nb for hematite is limited by the constraints in its crystal structure. When precipitation of Ti oxides occurs in advanced stages of weathering, Nb will preferentially incorporate brookite and rutile. Characteristic zoning with variable Nb concentrations reflects pulses of pyrochlore weathering and associated Nb leaching. The mechanisms of formation of brookite and rutile in a supergene environment, elusive so far, are better constrained by spectroscopic results indicating the transformation of brookite into rutile. In the manganiferous vein, the presence of Nb in cerianite and hollandite demonstrates the mobility of Nb at the scale of the profile under slightly alkaline conditions resulting from the vicinity of the water table. This study demonstrates that residual accumulation of pyrochlore is not necessary to observe Nb enrichment in weathering profiles. In the Morro dos Seis Lagos laterite, Nb accumulates in secondary phases after its leaching from pyrochlore due to the ability of Fe and Ti oxides to incorporate Nb<sup>5+</sup>. The formation of these oxides is dependent on the geochemistry and mineralogy of the parent rock and of the physico-chemical conditions of weathering forming the profile. The mobilization of Nb in this profile questions the systematic use of Nb as a conservative element in lateritic contexts.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We would like to express our sincere gratitude to Ludovic Delbes and Imène Estève from Sorbonne University for their assistance with XRD measurements and SEM analysis, respectively. We also extend our thanks to Andreï Lecomte and Olivier Rouer for their valuable support and efficiency during EPMA analysis. Our appreciation goes to Olivier Beyssac, Keevin Be-neut and Anne Elisabeth Marceline for their assistance in Raman spectroscopy analysis. We acknowledge the provision of synchrotron radiation beamtime by SOLEIL on LUCIA (proposal No. 20200969) and CRISTAL (proposal No. 20211378, in the framework of CNRS RECIPROCS network) beamlines and the scientific support of E. Elkaïm. We are also grateful to ESRF synchrotron for providing beamtime on BM23 (Proposal No. ES-1036). Special thanks go to Cesare Atzori for his assistance in bulk XAS measurement. This work was conducted within the framework of the PhD thesis of Q. Bollaert at ED398 GRNE, Sorbonne University.



## CHAPITRE 6

# RÉVÉLER LES PROCESSUS D'ALTÉRATION DU PYROCHLORE PAR DES APPROCHES À NANO-ÉCHELLE

### Sommaire

---

- 5.1 Intérêt et résumé de l'étude . . . . . 156
- 5.2 Article : Mechanisms leading to exceptional niobium concentration  
during lateritic weathering : the key role of secondary oxides . . . . 159
- 

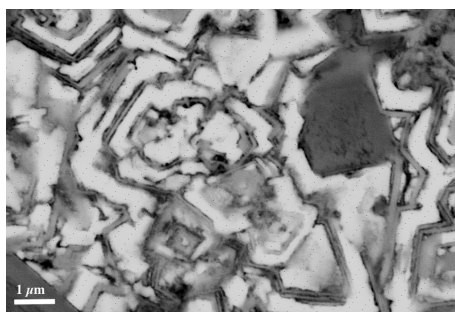


FIGURE 1 – Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un pyrochlore montrant des textures d'altération à l'échelle nanométrique.



Les deux chapitres précédents ont mis en évidence la spéciation inhabituelle du Nb dans deux profils d'altération dans lesquels les oxydes de Fe et de Ti formés par l'altération supergène prédominent. Cette spécificité est le résultat de l'altération des minéraux primaires porteurs de Nb, tels que le pyrochlore dans le cas du profil de Morro dos Morro dos Seis Lagos (Chapitre 5). L'étendue de cette altération, observée à la fois au niveau du minéral et à l'échelle de la latérite, soulève des interrogations sur les conditions physico-chimiques favorisant ce processus, étant donné que cette phase minérale est connue pour sa résistance structurale et chimique, la rendant comme candidat potentiel pour l'immobilisation des déchets nucléaires (McMaster et al., 2018). Des textures d'altération ont déjà été décrites dans des pyrochlores (Lottermoser and England, 1988; Wall et al., 1996; Nasraoui and Bilal, 2000), mais celles-ci n'ont jamais été examinées de manière approfondie. La latérite de Morro dos Morro dos Seis Lagos offre un contexte propice pour déterminer la nature des phases d'altération et des conditions d'altération en raison de l'altération intense et de la préservation des phases successives résultant de l'altération des pyrochlores.

L'étude microscopique des porteurs de Nb dans le profil de Morro dos Morro dos Seis Lagos a permis de révéler une grande diversité de textures à l'interface des pyrochlores (Fig. 5.2.5). Bien que les zones en question soient trop petites pour permettre une analyse chimique fiable par EPMA ou MEB-EDS, leur contraste de gris distinct en électrons rétrodiffusés et leur composition différente des pyrochlores suggèrent qu'elles correspondent à des phases minérales distinctes. Des études en microscopie électronique à transmission (MET) sur des échantillons de sol ont révélé la présence de nanophases inattendues dans cet environnement, ainsi que des phases amorphes présentant une composition chimique complexe (Caraballo et al., 2015). Ces assemblages minéraux à l'échelle sub-micrométrique jouent un rôle essentiel en enregistrant des processus environnementaux à grande échelle, tels que le comportement géochimique des éléments dans les sols (Schindler and Hochella, 2016; Gamaletsos et al., 2017). Dans la dernière partie de cette thèse, nous avons donc opté pour une approche à l'échelle nanométrique en utilisant des techniques de MET afin de comprendre les conditions et les processus d'altération du pyrochlore. Ces informations sont cruciales pour expliquer le comportement géochimique et la spéciation moyenne du Nb dans les profils d'altération.

Nous avons sélectionné des échantillons représentatifs des différents stades de l'altération des pyrochlores. En plus du profil de Pitinga issu du granite à biotite (Chapitre 4), nous avons également étudié les granites minéralisés en Sn, Ta et Nb, correspondant aux faciès de cœur et de bordure riches en albite (Fig. 2.2.1). Leur minéralisation en Nb est caractérisée par des pyrochlores riches en U et Pb (Bastos Neto et al., 2009). Ces pyrochlores ont subi des processus hydrothermaux qui ont modifié leur composition chimique initiale, conduisant à une transformation minéralogique vers la columbite suite au lessivage du Pb (Bastos Neto et al., 2009). Les conditions précises de cette transformation restent néanmoins à élucider. En plus de la columbite, nous avons identifié des veines et des bordures riches en Nb associées aux pyrochlores, qui n'avaient pas été rapportées dans les études antérieures. Leurs textures suggérant une origine hydrothermale indiquent un transport du niobium par des fluides. Cependant, l'identification de ces phases minérales n'a pas été possible avec les techniques conventionnelles, ce qui empêche la détermination de la composition des fluides responsables du transport du Nb. Ainsi, nous avons

extrait trois lames FIB des granites minéralisés afin de comprendre les processus d'altération hydrothermale des pyrochlores, de les distinguer des processus supergènes et de déterminer les conditions dans lesquelles le Nb peut être transporté. L'étude de ces minéraux revêt une importance cruciale, car une redistribution du Nb au sein des phases formées par hydrothermalisme compliquerait considérablement les processus de concentration du Nb dans les latérites résultant de l'altération de ces roches.

L'étude de l'altération supergène des pyrochlores a été réalisée sur des échantillons des horizons fragmenté et violet du profil d'altération de Morro dos Seis Lagos. Le pyrochlore de l'horizon violet correspond à un stade d'altération intermédiaire où le minéral est fissuré mais peu dissous tandis que le pyrochlore de l'horizon fragmenté correspond à un stade d'altération avancée où près d'un tiers du volume du cristal initial a disparu. Une lame FIB a été prélevée sur chacun de ce type de pyrochlore. D'autres lames FIB ont été extraites dans des pyrochlores présentant des textures d'altération différentes, mais ces dernières n'ont pas pu faire l'objet d'une analyse approfondie au MET dans le cadre cette thèse. Au total, nous avons analysé 4 lames FIB représentant des stades différents de l'altération des pyrochlores et de leurs phases secondaires. L'observation et l'analyse chimique et minéralogique de ces phases permettront de mieux comprendre les processus à l'origine de l'altération des pyrochlores dans les échantillons étudiés.

## 6.1 Observations de l'altération des pyrochlores de micro- à nano-échelle

### 6.1.1 Identification des porteurs de Nb à l'échelle micrométrique

#### Identification des porteurs de Nb issus de l'altération hydrothermale de pyrochlores

Les pyrochlores des granites minéralisés présentent de nombreuses inclusions et des différences de composition chimiques au sein d'un même cristal (Fig. 6.1.1a,c). Les données MEB-EDS révèlent qu'une partie de ces inclusions est de la columbite qui remplace le coeur du pyrochlore dans le faciès de bordure du granite (Fig. 6.1.1b). Une partie du pyrochlore est aussi remplacée par des oxydes de Fe et de la fluorite (Fig. 6.1.1b). Dans le faciès de coeur du granite, la bordure du pyrochlore est composée de columbite qui apparaît plus sombre sur les images en électrons rétrodiffusés (Fig. 6.1.1b). De la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) est analysée à proximité de la columbite (Fig. 6.1.1d).

Outre le pyrochlore et la columbite, d'autres phases contenant du Nb ont été identifiées par MEB-EDS dans les granites minéralisés. Dans le granite de coeur, des veines riches en U et comportant d'autres éléments comme F, P et des terres rares lourdes dans lesquelles du Nb est détecté en élément mineur sont observées à proximité des pyrochlores (Fig. 6.1.2a). Ces veines sont également observées dans des feldspaths sans proximité immédiate avec les pyrochlores (Fig. 6.1.5a). Des cristaux hétérogènes riches en Y, Si, U, F ont été repérés dans le granite de bordure (Fig. 6.1.5c,d). Ces derniers contiennent plus de Nb que les veines du granite de coeur. L'analyse semi-quantitative de ces phases par MEB-EDS ne permet pas leur identification univoque.

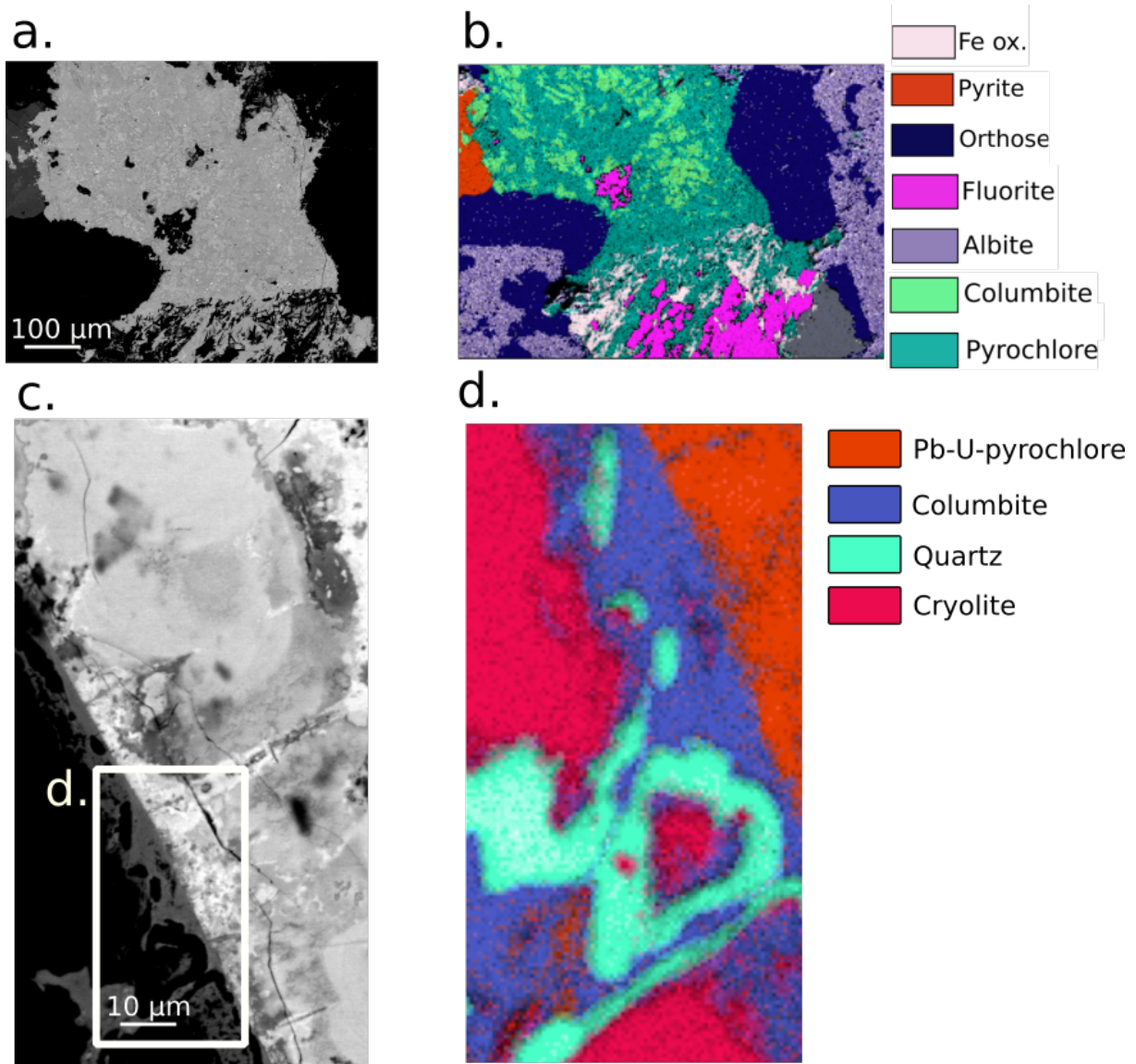


FIGURE 6.1.1 – Columbitisation du pyrochlore dans les granites minéralisés de Pitinga. (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un pyrochlore altéré avec des inclusions du faciès de bordure. (b) Carte minéralogique obtenue par traitement statistique des données EDS révélant l'altération du pyrochlore en columbite. (c) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un pyrochlore altéré présentant des hétérogénéités chimiques et une bordure formée de columbite. (d) Carte minéralogique obtenue par traitement statistique des données EDS de la zone encadrée dans (c). Du fait de la complexité chimique de la zone, seule une sous partie a été analysée.

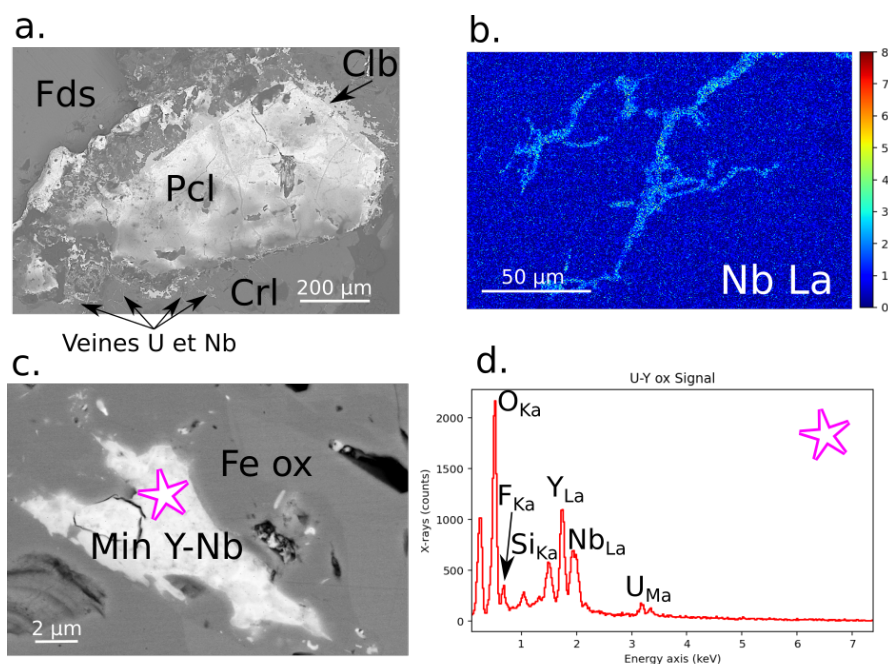


FIGURE 6.1.2 – Minéraux riches en U et terres rares contenant du Nb. (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés d’une veine riche en U contenant du Nb aux bords d’un pyrochlore dans le granite de coeur. (b) Carte MEB-EDS de la raie  $L\alpha$  du Nb. (c) Image MEB en électrons rétrodiffusés d’un cristal hétérogène dans lequel Y, Nb, Si, U et F et des terres rares lourdes ont été analysés (d).

### Phases porteuses de Nb issues de l’altération supergène

Parmi l’ensemble des pyrochlores analysés dans la latérite de Morro dos Seis Lagos, nous distinguons quatre types d’altération classés en fonction de leur texture, leur composition et leur produit d’altération (Chap 5). Le premier type d’altération (type 1) affecte les pyrochlores enrichis en Pb. Les grains sont creusés par un réseau de tunnels remplis par des oxydes de Fe (Fig. 6.1.3a). Il n’est pas possible de déterminer si ces oxydes de Fe sont enrichis en Nb en raison de leur taille ne dépassant pas quelques micromètres. L’interface entre les pyrochlores et les oxydes de Fe est nette à cette échelle (Fig. 6.1.3a). L’altération de type 1 est visible dans les horizons bruns et fragmentés. Le deuxième type d’altération (type 2) ressemble au premier dans le sens où les pyrochlores affectés sont riches en Pb et fracturés. Cependant, ces pyrochlores sont caractérisés par une concentration plus importante en Ce (typiquement 10–15 pds%  $Ce_2O_3$ ) et des fissures de taille plus petites que ce qui est visible dans l’altération de type 1 (Fig. 6.1.3b). L’interface entre les fissures et le pyrochlore semble comporter plus de phases que dans l’altération de type 1. Le troisième type d’altération (type 3), observé dans tous les horizons, se caractérise par la formation concentrique d’oxydes de Fe qui se développent successivement du cœur vers la bordure des pyrochlores enrichis en Ba et Ce. (Fig. 6.1.3c). Des oxydes de Ti enrichis en Nb remplacent les pyrochlores altérés en oxydes de Fe dans le stade ultime de l’altération (Chap 5). On retrouve notamment ces oxydes de Ti dans l’horizon fragmenté (Fig. 6.1.3c). Le dernier type d’altération (type 4), présent dans les latérites violettes, affecte les pyrochlores riches en Ce (Fig. 6.1.3d). Le cœur des pyrochlores est altéré en une phase poreuse nanocristallisée riche en Th et Ce avec relativement moins de Nb que le pyrochlore primaire (Fig. 6.1.3d).

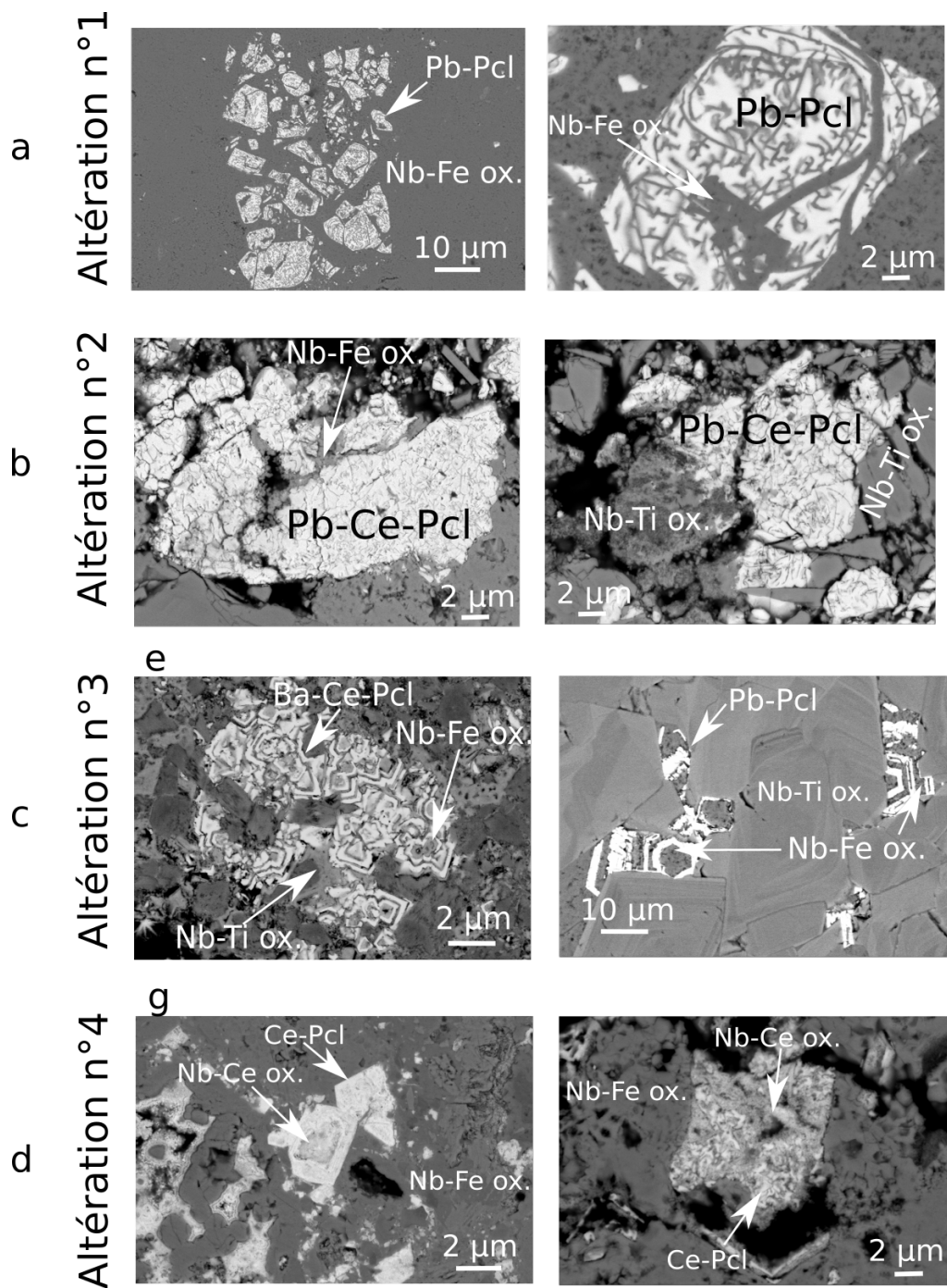


FIGURE 6.1.3 – Images MEB en électrons rétrodiffusés des quatre types d'altération des pyrochlores observés dans les horizons de Morro dos Seis Lagos. (a) Altération de type 1. À gauche, agglomérats de pyrochlores riches en Pb dans une matrice d'oxydes de Fe enrichis en Nb. À droite, pyrochlore riche en Pb creusé par un réseau de tunnels composé d'oxydes de Fe. (b) Altération de type 2. À gauche, pyrochlore fissuré riche en Pb et Ce. La phase plus sombre correspond à des oxydes de Fe riches en Nb. À droite, pyrochlore riche en Pb et Ce partiellement remplacé par des oxydes de Ti. (c) Altération de type 3. À gauche, cristaux de pyrochlores riches en Ba et Ce présentant des zones d'altération concentriques d'oxydes de Fe. À droite, stade ultime de l'altération de type 3 où les pyrochlores sont quasiment entièrement remplacés par les oxydes de Fe et les oxydes de Ti riches en en Nb. (d) Altération de type 4. À gauche, pyrochlore riche en Ce avec un coeur altéré poreux enrichi en Th et Ce. À droite, pyrochlore quasiment entièrement remplacé par des nanophases enrichies en Ce et Th.

## 6.1.2 Identification des porteurs de Nb à l'échelle nanométrique

### Phases porteuses identifiées suite à l'altération hydrothermale

Une zone d'interface entre le pyrochlore et la columbite similaire à la Fig. 6.1.1c dans le faciès de coeur du granite a été analysée au MET. Une lame FIB a été extraite sur une zone à l'interface entre pyrochlore, columbite et oxydes de Fe (Fig. 6.1.4a). Les contrastes de gris observés sur l'image HAADF témoignent de l'hétérogénéité chimique de la zone étudiée dans laquelle de la monazite, du pyrochlore, de la columbite et de la cassitérite ( $\text{SnO}_2$ ) ont été identifiés (Fig. 6.1.4b). Les données STEM-EDS révèlent que la columbite formant la bordure du pyrochlore (Fig. 6.1.4a) se prolonge sous forme d'une veine d'une dizaine de nanomètre de large (Fig. 6.1.4c,d). En bordure de la veine, des zones riches en U et en Pb correspondant à des hétérogénéités chimiques du pyrochlore sont identifiées (Fig. 6.1.4d).

Une lame FIB a été extraite au niveau d'une veine riche en U et Nb traversant des feldspaths dans le faciès de coeur du granite (Fig. 6.1.5a,b). Observée au MET, la veine est hétérogène et caractérisée par des zones poreuses parfois partiellement comblées (Fig. 6.1.5c). Les éléments majeurs de la veine sont U et Si tandis que F, Na, P, Nb sont moins concentrés (Fig. 6.1.5h,i). L'analyse par cartographie STEM-EDS révèle que seules les zones poreuses concentrent le Nb (Fig. 6.1.5d). C'est la seule différence majeure de composition chimique entre la veine et la zone poreuse (Fig. 6.1.5h,i). Le cliché de diffraction acquis sur la veine riche en U indique que celle-ci est monocristalline et présente des tâches de diffraction correspondant à des distances interréticulaires de 2,78, 1,83, 1,61, 1,45 Å caractéristiques des plans (211), (312), (411), (332) de la coffinite (Fuchs and Gebert, 1958) de formule  $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1x}(\text{OH})_{4x}$  (Fig. 6.1.5f). Le cliché de diffraction polycristallin de la zone riche en Nb (Fig. 6.1.5g) a des distances interréticulaires de 3,21, 2,72 et 1,97 Å caractéristiques des plans (111), (200) et (220) de l'uraninite (3,16, 2,73 et 1,93 Å, respectivement) (Wyckoff, 1963). Les spectres EDS acquis sont probablement multiphasés (Fig. 6.1.5h,i) et laissent envisager que la concentration importante en Si dans l'uraninite provient de la coffinite.

Une lame FIB a été prélevée dans le granite de faciès de bordure à proximité d'un grain de fluorite traversé par des veines riches en Y (Fig. 6.1.6a). La bordure de la fluorite est caractérisée par une phase poreuse et finement cristallisée riche en Y, Nb et Fe (Fig. 6.1.6b). L'étude de la lame FIB révèle que la zone la plus dense observée au MEB est nanocristallisée (Fig. 6.1.6c). Cette zone semble être un mélange à l'échelle nanométrique de veines riches en Nb avec des zones plus riches en Y et avec moins de Nb (Fig. 6.1.6d,e). La zone riche en Y représentée par l'étoile verte est aussi caractérisée par la présence de F, Al, Si, Ca et de terres rares (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) (Fig. 6.1.6f). Le cliché de diffraction de cette phase met en évidence des plans interréticulaires de 3,74, 3,51, 2,25, 1,89 Å correspondant aux plans (011), (020), (220) et (301) obtenus dans la waimirite-(Y) de formule  $(\text{Y,REE})\text{F}_3$ , un minéral rare découvert à Pitinga (Atencio et al., 2015). Dans l'autre zone, le Nb est l'élément principal avec des concentrations importantes en Y, Si, Fe, U et de terres rares lourdes (Dy, Er, Yb) (Fig. 6.1.6g). Les distances interréticulaires obtenues par diffraction des électrons sont 3,17, 2,79, 2,46 Å correspondants aux plans  $(12\bar{1})$ , (040), (002) de la fergusonite-(Y) de formule  $\text{YNbO}_4$  (Guastoni et al., 2010), en accord avec le spectre EDS (Fig. 6.1.6g).

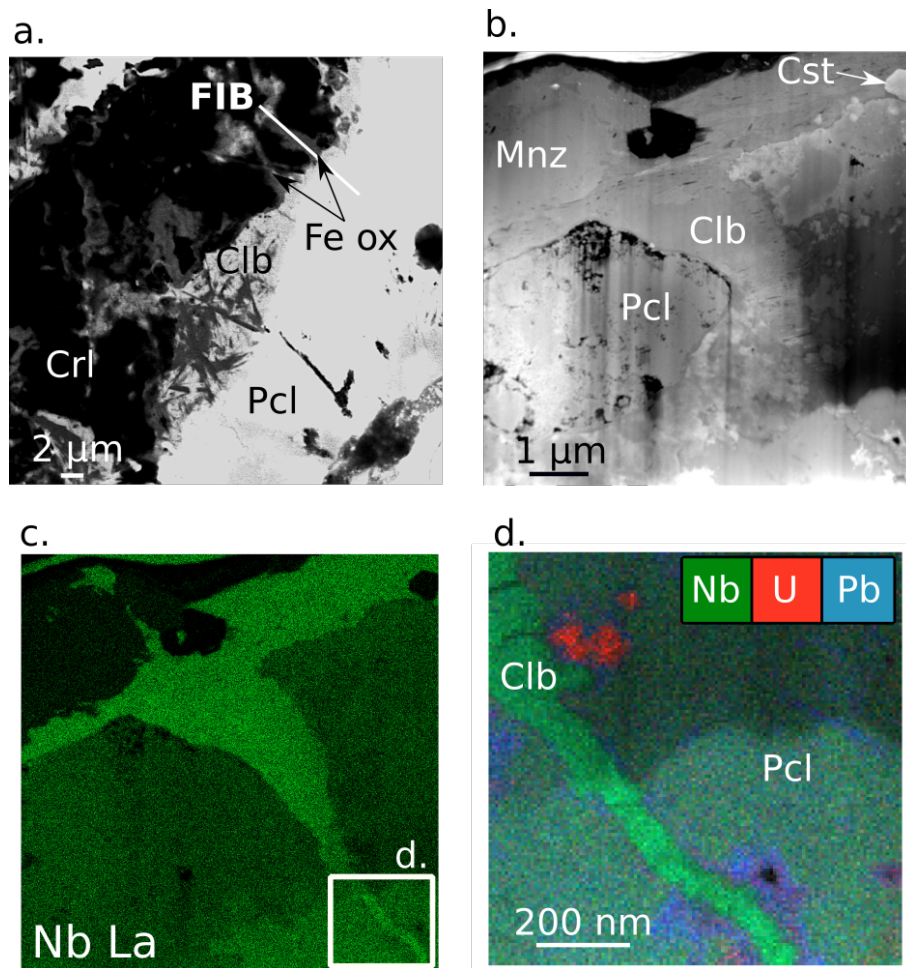


FIGURE 6.1.4 – Caractérisation de l'altération du pyrochlore du faciès de coeur du granite de Pitinga. (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un pyrochlore (Pcl) entouré de columbite (Clb) de laquelle sortent des veines d'oxydes de Fe. La ligne blanche indique l'emplacement de l'extraction de la lame FIB. (b) Image HAADF de la lame FIB d'une interface entre le pyrochlore et la columbite. Des cristaux de monazite (Mnz) et de cassitérite (Cst) non identifiés au MEB-EDS sont mis en évidence. (c) Carte STEM-EDS de la raie  $L\alpha$  du Nb. (d) Carte RVB de la zone indiquée sur (c) d'une veine de plusieurs dizaines de nanomètres de largeur de columbite dans un pyrochlore. La couleur pour chaque élément est indiquée en légende.

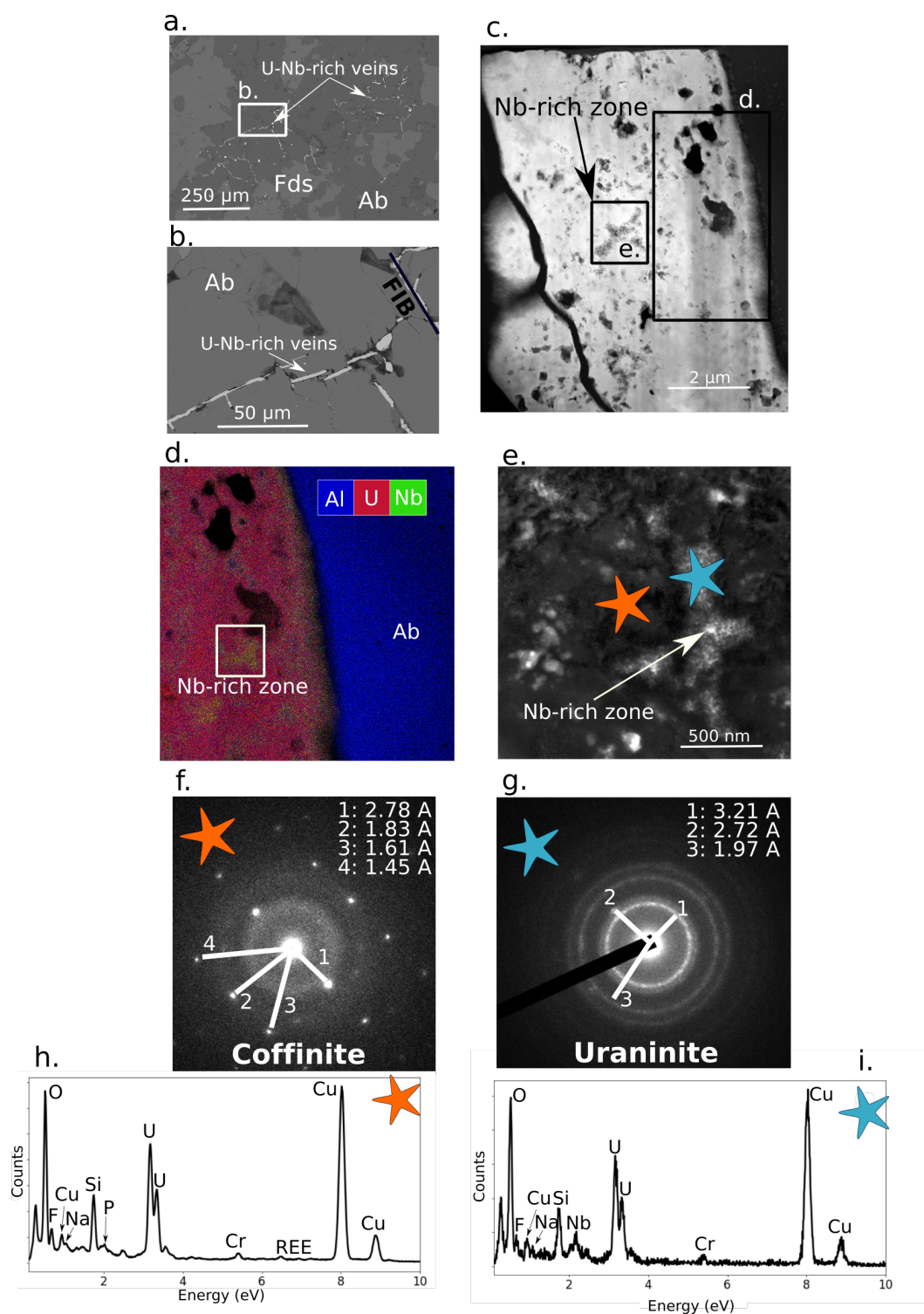


FIGURE 6.1.5 – Caractérisation nano-échelle de l'uraninite enrichie en Nb du granite de coeur de Pitinga. (a) et (b) Images MEB en électrons rétrodiffusés des veines riches en U traversant de l'albite (Ab) et des feldspaths alcalins (Fds). La ligne blanche indique l'emplacement de l'extraction de la lame FIB. (c) Image HAADF de la lame FIB. (d) Carte RVB acquise en mode STEM-EDS de l'interface entre la veine et l'albite mettant en évidence des zones poreuses riches en Nb en vert. (e) Image MET de la zone repérée sur (c). (f) et (g) clichés de diffraction des électrons caractéristiques de la coffinite et de l'uraninite. (h) et (i) spectres STEM-EDS acquis sur la zone indiquée sur (d) d'une zone poreuse enrichie en Nb (étoile bleue) et une zone dans la veine dépourvue de Nb (étoile orange).



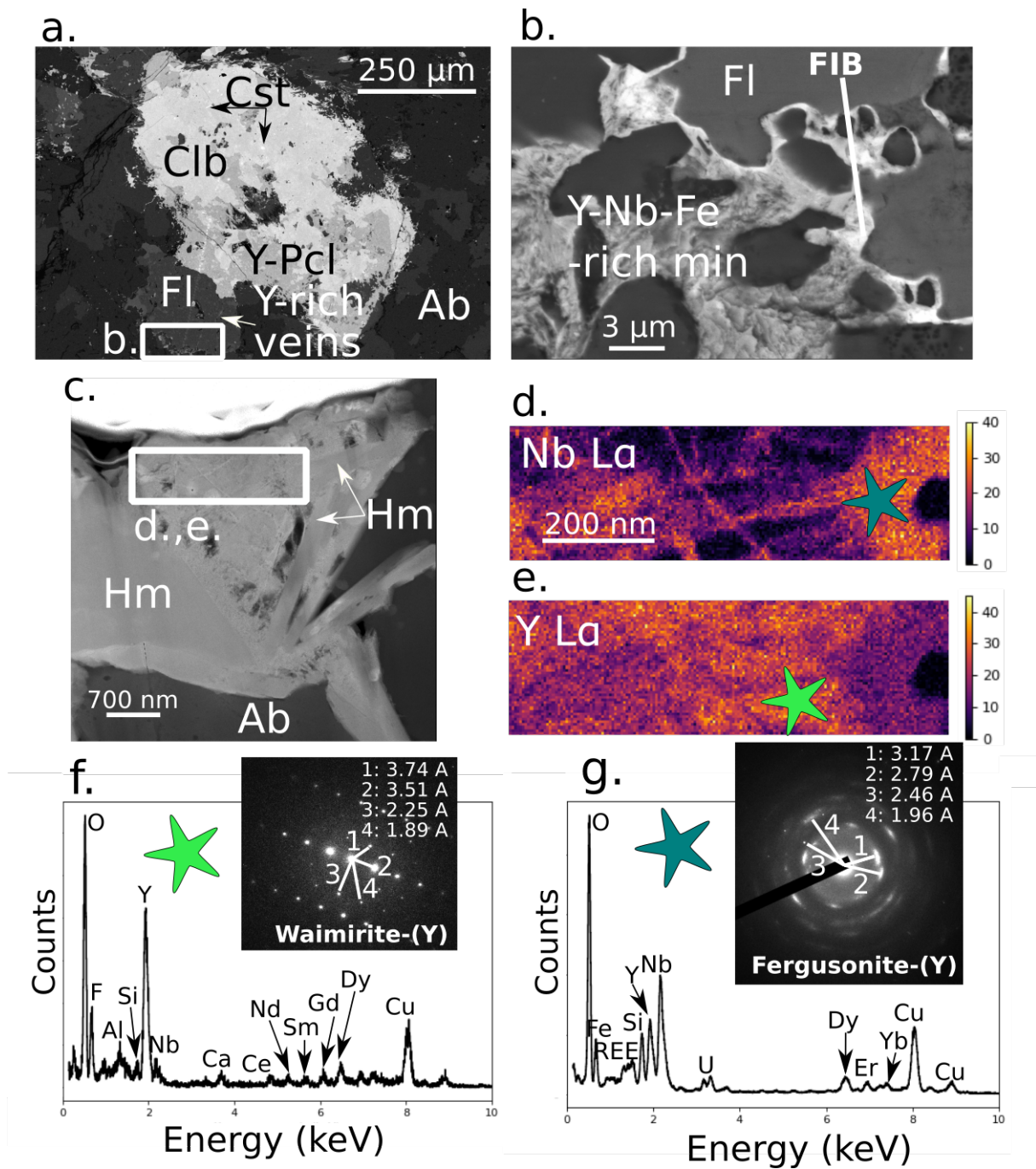


FIGURE 6.1.6 – Caractérisation du mélange nanométrique entre la waimirite-(Y) et la fergusonite-(Y) dans le granite de bordure de Pitinga. (a) et (b) Images MEB en électrons rétrodiffusés de veines riches en Y, Nb et Fe à proximité de fluorite (Fl) et d'un pyrochlore (Pcl) partiellement remplacé par de la cassitérite (Cst) et de la columbite (Clb). La ligne blanche indique l'emplacement de l'extraction de la lame FIB. (c) Image HAADF de la lame FIB d'une zone avec deux contrastes de gris distincts indiquant un mélange de deux phases. (d) et (e) Cartes STEM-EDS des raies  $L\alpha$  du Nb et de l'Y. (f) Spectre STEM-EDS et cliché de diffraction des électrons de waimirite-(Y). (g) Spectre STEM-EDS et cliché de diffraction des électrons de fergusonite-(Y)

### Phases porteuses de Nb issues de l'altération supergène

Des lames FIB ont été réalisées et analysées sur des pyrochlores ayant subi les types d'altération 1 et 2 (Fig. 6.1.3a,b). Contrairement à l'interface nette visible à l'observation au MEB (Fig. 6.1.7a), l'image STEM du pyrochlore altéré de type 1 révèle une bordure d'altération intermédiaire entre les oxydes de Fe et le pyrochlore (Fig. 6.1.7b). Cette bordure est une phase amorphe d'une cinquantaine de nanomètres de largeur qui se distingue en image TEM du pyrochlore monocristallin et des oxydes de Fe (Fig. 6.1.7c,d). La composition chimique de cette phase est plus riche en Th que le pyrochlore dont la concentration est en dessous de la limite de détection en EDS (Fig. 6.1.7e,f,g). Cette phase semble aussi contenir moins de Pb mais plus de REE relativement au pyrochlore parent. Les oxydes de Fe identifiés comme de la goethite par diffraction des électrons contiennent un peu de Nb. Ces données *in situ* directes viennent confirmer l'identification de la goethite comme porteur de Nb dans la latérite de Morro dos Seis Lagos (Chapitre 5).

Les pyrochlores altérés de type-2 sont fracturés par des fissures d'une dizaine de nanomètres (Fig. 6.1.8a,b). Les fissures sont partiellement comblées par une phase moins dense chimiquement (plus claire en image STEM, Fig. 6.1.8b). Les bordures du pyrochlore sont également altérées par cette même phase plus riche en Ce que le pyrochlore (Fig. 6.1.8c,d). En plus de contenir du Ce, cette phase est riche en Nb, Th et Fe (Fig. 6.1.8e). Les raies de diffraction (3,14, 2,70, 1,93 Å) sont cohérentes avec celles de la cérianite (3,12, 2,72, 1,91 Å, Fig. 6.1.8f). La surface des pyrochlores est couverte de pores, à l'exception de l'interface qui présente une surface lisse (Fig. 6.1.9a,b). L'interface est caractérisée par une quantité de Nb plus élevée que celle présente dans la partie centrale du pyrochlore, mais avec une concentration en Ti plus faible (Fig. 6.1.9c,d).

## Altération de type 1

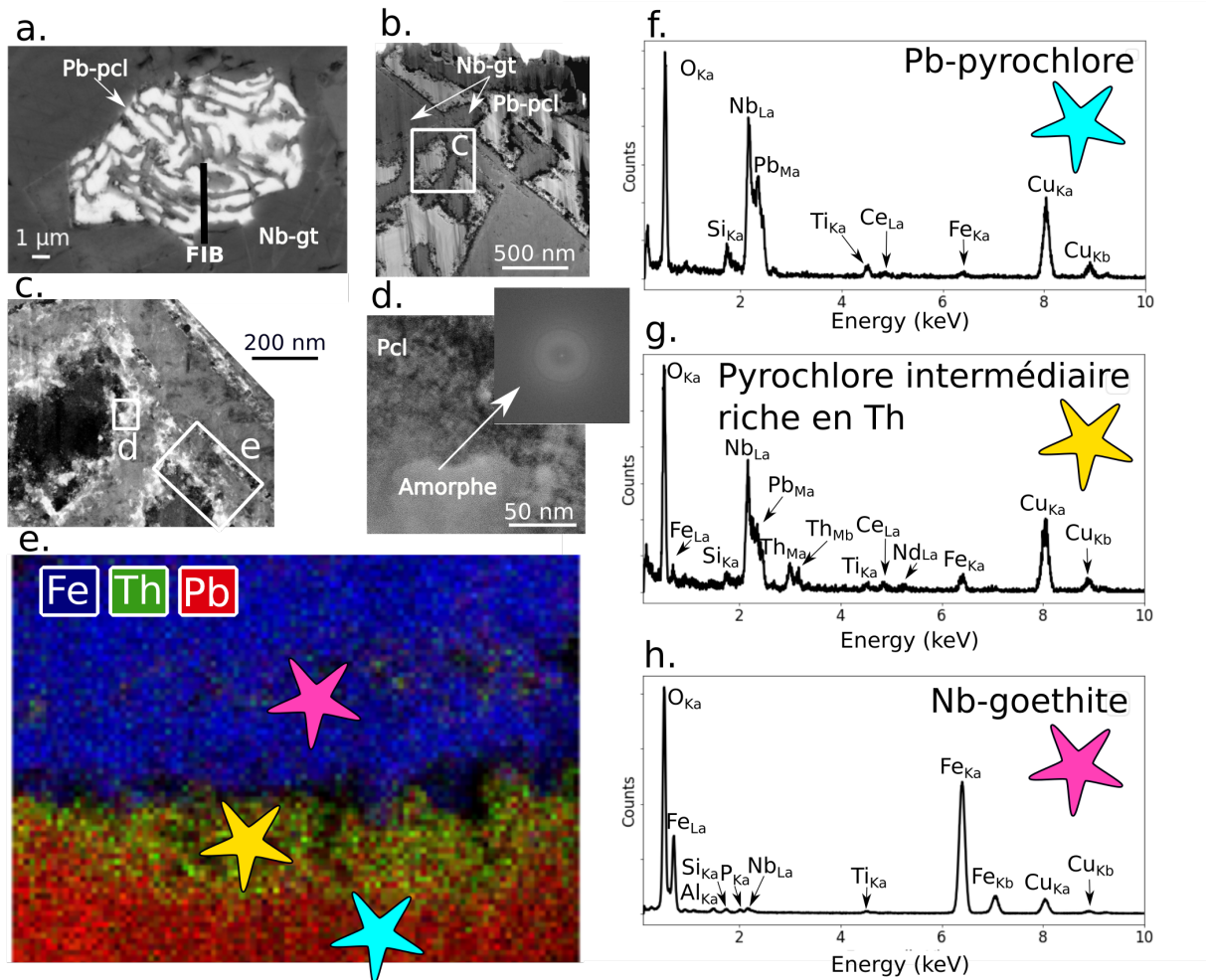


FIGURE 6.1.7 – Caractérisation de l'altération de type-1 d'un pyrochlore riche en Pb de l'horizon fragmenté. (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un pyrochlore altéré enrichi en Pb. La ligne blanche indique l'emplacement de l'extraction de la lame FIB. (b) Image HAADF de la lame FIB. (c) et (d) Images HR-MET de l'interface amorphe du pyrochlore. (e) Carte RVB de la bordure amorphe mettant en évidence un enrichissement en Th. Spectres EDS (f) du pyrochlore parent enrichi en Pb, (g) de la phase amorphe enrichie en Th de composition similaire à celle d'un pyrochlore, (h) de la goéthite contenant du Nb. Abréviations : Pb-pcl : pyrochlore enrichi en Pb, Nb-gt : goéthite contenant du niobium. Le signal en Cu provient des grilles MET utilisées.

## Altération de type 2

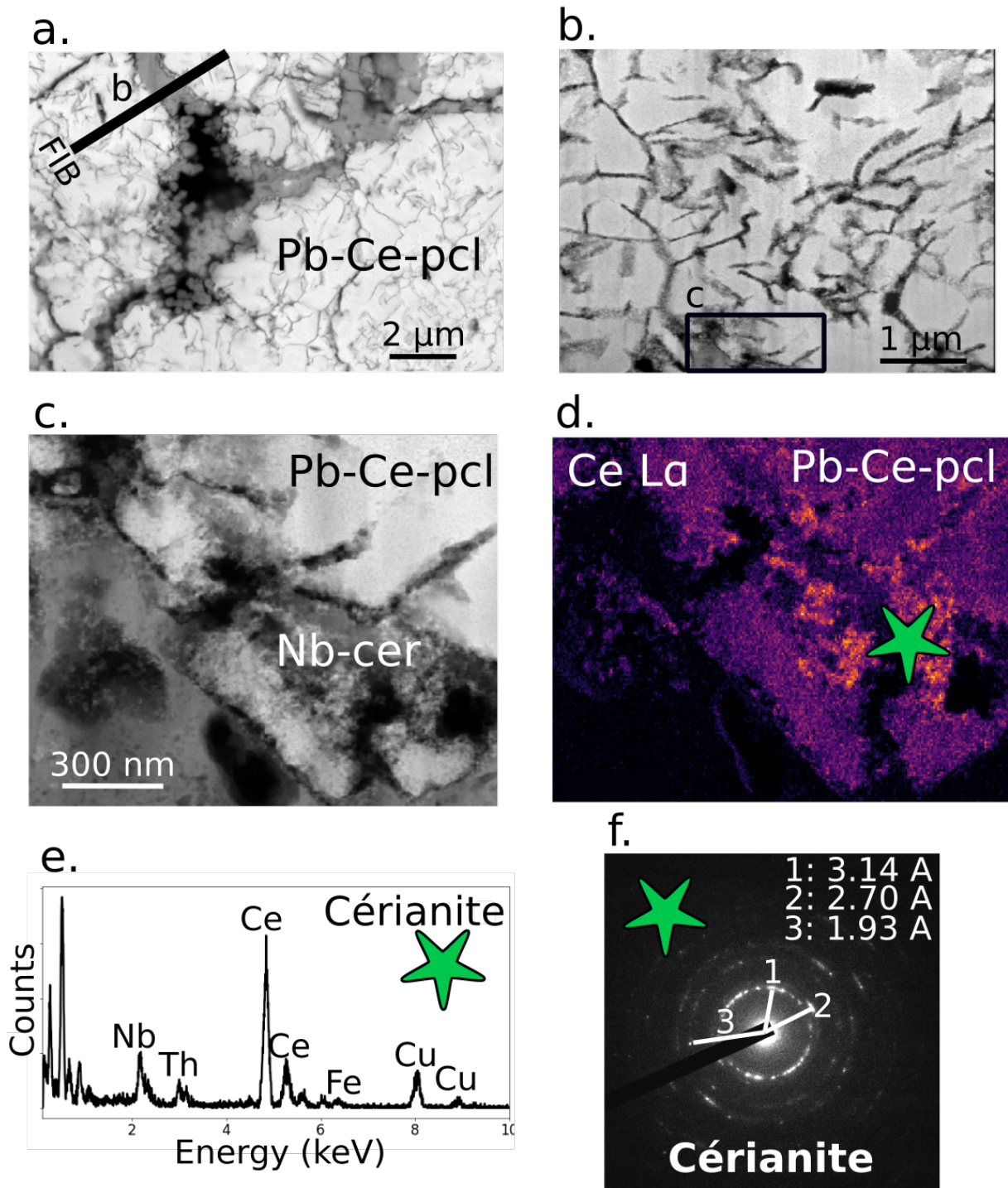


FIGURE 6.1.8 – Caractérisation de l'altération de type-2 d'un pyrochlore riche en Pb et Ce dans l'horizon violet. (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un pyrochlore fissuré altéré enrichi en Pb et Ce. La ligne blanche indique l'emplacement de l'extraction de la lame FIB. (b) Image HAADF de la lame FIB. (c) Image HAADF d'une bordure de pyrochlore révélant une texture d'altération poreuse. (d) Carte STEM-EDS du signal de la raie  $L\alpha$  du Ce montrant des nanophases d'une dizaine de nanomètres riches en Ce au niveau de la zone altérée. (e) Spectre EDS des nanophases riches en Ce, Th, Nb et Fe. (f) Cliché de diffraction des électrons correspondant à la maille cristalline de la cérianite. Abréviations : Pb-Ce-pcl : pyrochlore enrichi en Pb et Ce. Le signal en Cu provient des grilles MET utilisées.

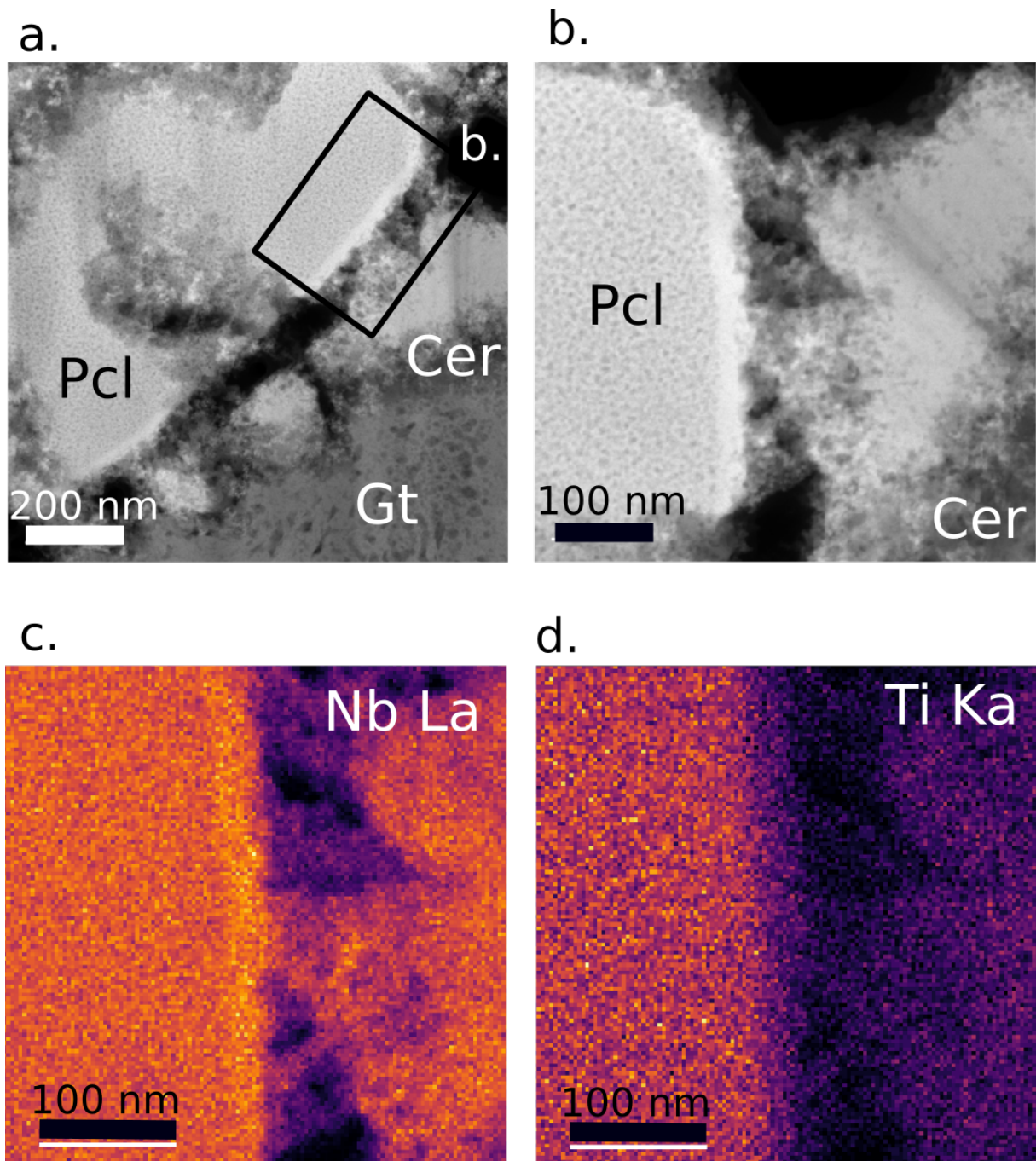


FIGURE 6.1.9 – (a) et (b) Images HAADF du pyrochlore en cours d'altération en cérianite. Le pyrochlore est parsemé de points de quelques nanomètres sauf au niveau de l'interface présentant un aspect lisse. (c) et (d) Cartes élémentaires STEM-EDS des raies  $L\alpha$  du Nb et  $K\alpha$  du Ti mettant en évidence un enrichissement en Nb et un appauvrissement en Ti au niveau de l'interface lisse du pyrochlore.

## 6.2 Processus et conditions physico-chimiques d'altération des pyrochlores

### 6.2.1 Processus minéralogiques et cristallogiques d'altération des pyrochlores

#### Columbitisation hydrothermale des pyrochlores

Dans les granites minéralisés de Pitinga, la conversion des pyrochlores en columbite est fréquente pouvant altérer jusqu'à un tiers du volume des cristaux de pyrochlore (Fig. 6.1.1b). Ce processus de columbitisation du pyrochlore est attribué à l'altération hydrothermale (Bastos Neto et al., 2009; Tremblay et al., 2017). La présence d'oxydes de Fe à proximité des pyrochlores columbitisés (Fig. 6.1.4a) témoigne d'une activité en Fe importante au moment des épisodes hydrothermaux. En plus d'une activité  $a_{Fe^{3+}}$  modérée à élevée, l'absence de fermsite indique que  $a_{Na^+}$  et  $a_{Ca^{2+}}$  des fluides hydrothermaux étaient faibles (Lumpkin and Ewing, 1995). La présence de zones riches en Pb et en U en bordure de la nanoveine de columbite pourrait être héritée du lessivage des cations Pb et U du site A qui, insolubles dans ces conditions, réincorporeraient la structure du pyrochlore (Fig. 6.1.4d).

À l'échelle atomique, une fois que les cations du site A sont mobilisés par les fluides hydrothermaux, l'incorporation de  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  dans le site A vide entraîne la rupture de deux liaisons, le site A passant d'un site cubique à un site octaédrique (Bastos Neto et al., 2009). La correspondance des spectres XANES au seuil  $L_3$  du Nb de la columbite et du pyrochlore de Pitinga avec les spectres de référence (Fig. 6.2.1) pourrait indiquer que le site du Nb est aussi affecté par cette transformation. En l'occurrence, le site B du pyrochlore subit un réarrangement structural qui entraîne une distorsion significative, caractéristique de la columbite. La structure B de la columbite, à plus basse énergie que celle du pyrochlore (Fig. 6.2.1), indique que les distances interatomiques Nb–O ont augmenté lors du passage du pyrochlore à la columbite conformément aux distances attendues Nb–O dans ces minéraux (Table 3.2.1).

#### Modèle minéralogique et cristallogique d'altération supergène des pyrochlores

La présence de Nb dans la goethite et la cérinite implique la libération du Nb de la structure du pyrochlore et donc la déstabilisation du réseau covalent  $B_2X_6$  (Chapitre 5). Cependant, les mécanismes responsables de cette déstabilisation ne sont pas identifiés. À partir des données cristallogiques et de la caractérisation à nano-échelle des pyrochlores, nous proposons une série de processus menant à l'altération des pyrochlores de Morro dos Seis Lagos.

La concentration importante en  $Fe^{3+}$  dans les pyrochlores (5 pds%  $Fe_2O_3$ , Chapitre 5) indique qu'une partie du  $Nb^{5+}$  est remplacée par du  $Fe^{3+}$  par échange cationique. De telles concentrations proviennent de la dissolution de la sidérite ( $FeCO_3$ ). Le réseau  $B_2X_6$  contenant du Nb et du Fe est moins covalent donc moins résistant à l'altération. L'augmentation de la concentration en Fe dans les pyrochlores avec l'augmentation du degré d'altération des horizons témoigne de l'importance du Fe dans l'altération des pyrochlores (Chapitre 5). Les échanges cationiques

se déroulant au niveau du site A pourraient aussi influencer la stabilité des pyrochlores face à l'altération supergène. Les deux pyrochlores faisant l'objet de l'altération de type-1 et 2 sont riches en Pb. Le rapport du rayon ionique de  $^{VIII}Pb^{2+} = 1.29 \text{ \AA}$  par rapport à  $^{VI}Nb^{5+} = 0.64 \text{ \AA}$  est de ca. 2,01. La structure des pyrochlores est stable lorsque les rayons ioniques des cations du site A sont de 1,46 à 1,78 fois supérieurs à ceux occupant le site B, condition qui n'est pas respectée pour les pyrochlores altérés. Des études sur des pyrochlores synthétiques ont montré que lorsque ce ratio dépassait 1,78, une structure de type pérovskite devenait plus stable que celle du pyrochlore (Fernandes et al., 2016; Zhong et al., 2022). Bien qu'aucun changement de structure de ce type n'ait été mis en évidence par spectroscopie d'absorption des rayons X ou par diffraction des rayons X, des études complémentaires de diffraction des électrons seront menées sur les fronts d'altération des pyrochlores afin d'identifier d'éventuels changements structuraux. Néanmoins, l'incorporation de cations avec des grands rayons ioniques pourrait expliquer l'altérabilité spécifique des pyrochlores de Morro dos Seis Lagos. La présence de  $K^+$  avec un rayon ionique encore plus grand que celui de  $Pb^{2+}$  pourrait aussi être à l'origine de l'altération des pyrochlores dans la latérite de Lueshe.

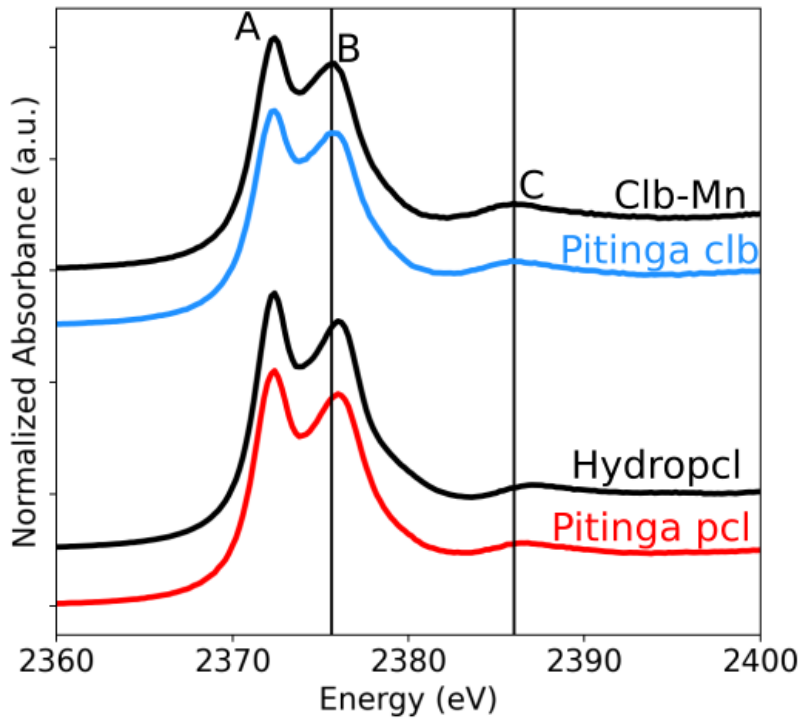


FIGURE 6.2.1 – Comparaison entre les spectres XANES au seuil  $L_3$  du Nb de la columbite (Pitinga clb, spectre bleu) formant une bordure autour du pyrochlore du granite de coeur de Pitinga (Pitinga pcl, spectre rouge) correspondant à la Fig. 6.1.2a. Les spectres de référence sont représentés (spectres noirs) à titre de comparaison. Les décalages des structures B et C entre les spectres de la columbite et du pyrochlore sont de 0,4 et 0,6 eV, respectivement.

La présence d'une interface amorphe à la surface du pyrochlore (Fig. 6.1.7c,d) et de pores à l'échelle nanométrique (Fig. 6.1.9) suggèrent qu'un mécanisme de dissolution-reprécipitation mène à l'altération des pyrochlores (Hellmann et al., 2003; Xu et al., 2004; Geisler et al., 2004).

La formation de la nanoporosité telle que celle visible Fig. 6.1.9a,b favorise le lessivage des éléments dans la phase fluide lorsque la cinétique du phénomène de dissolution est supérieure à celle de reprécipitation (Ruiz-Agudo et al., 2014). Ce mécanisme permet au front de dissolution de se déplacer au sein du cristal de pyrochlore permettant le transport rapide des éléments vers le front d'altération (Geisler et al., 2005; Pöml et al., 2007). La dissolution du pyrochlore riche en Pb entraîne la solubilisation d'une partie du  $Pb^{2+}$ , absent des phases secondaires, tandis qu'un mécanisme de reprécipitation conduit à la formation d'une phase amorphe composée des éléments les moins solubles. Cette phase intermédiaire est un pyrochlore avec une concentration plus élevée en Th et une concentration plus faible en Pb que le pyrochlore primaire (Fig. 6.1.7f,g). Plutôt qu'un phénomène de dissolution incongruente se manifestant par l'hydratation et le lessivage du site A (Lumpkin and Ewing, 1995), la présence d'une interface amorphe caractérisée par des cations des sites A et B issue de l'altération du pyrochlore primaire serait la preuve d'une dissolution congruente (Deditius et al., 2015). Ce mécanisme de dissolution-reprécipitation qui entraîne des changements de volume pourrait être à l'origine des fractures et des veines visibles au MEB et au MET. L'altération du minéral peut alors être favorisée par l'augmentation de la surface exposée résultant de la présence de ces veines (Fig.6.1.7).

Bien que les pyrochlores soient généralement considérés comme résistants à l'altération en raison de leur stabilité (Lumpkin, 2006; McMaster et al., 2018), un nombre croissant d'études montre qu'ils peuvent être altérés dans des conditions variées. Des concentrations élevées en U et Th dans les pyrochlores peuvent mener à leur métamictisation, ce qui favorise leur altération dans des conditions typiques de l'hydrothermalisme (200–500 °C) (Lumpkin and Ewing, 1995; Geisler et al., 2005). De plus, ce travail élaboré à partir des données cristallographiques et nanométriques montre que les pyrochlores peuvent s'altérer à température ambiante sans nécessiter la présence d'éléments radioactifs. Cette preuve d'altération souligne la nécessité de mener des études complémentaires sur les facteurs qui conduisent à l'altération des pyrochlores dans des conditions de surface, étant donné que ces minéraux sont envisagés comme matrice d'immobilisation et de stockage des déchets radioactifs.

### **6.2.2 Influence de la cristallographie des pyrochlores primaires sur la nature des phases issues de leur altération**

Dans le granite de bordure de Pitinga, la formation de waimirite-(Y) et fergusonite-(Y) dans des veines et sur les bordures de fluorite est attribuée à l'altération du pyrochlore riche en Y et en Pb (Fig. 6.1.6). Dans les pyrochlores supergènes subissant l'altération de type-2, seule de la cérianite a été identifiée comme phase issue de la décomposition du pyrochlore (Fig. 6.1.8c,d). C'est la première fois que de la cérianite est identifiée comme phase d'altération des pyrochlores. Cela s'explique par la composition des pyrochlores initiaux particulièrement riches en Ce dans l'horizon violet (ca. 12 pds%  $Ce_2O_3$ , Table 5.2.2) et des conditions d'altération en conditions oxydantes dans lesquelles le Ce est tétravalent et insoluble. Une partie du Nb et du Th peu solubles issue du pyrochlore initial précipite avec la cérianite (Fig. 6.1.8e) tandis que le Pb, soluble dans les conditions de surface à l'origine des latérites, est lessivé. De la galène et du Pb natif ont précédemment été identifiés comme phases d'altération du pyrochlore mais dans des conditions réductrices ne s'appliquant pas dans ce contexte (Deditius et al., 2015).



Dans le cas de l'altération de type 1, les éléments libérés par la dissolution du pyrochlore (Nb, Pb, Th, Ce, Fe, par ordre d'abondance) ne permettent pas la précipitation d'une autre phase secondaire qu'un pyrochlore puisque le Th, Ce et Fe sont présents en proportions trop faibles (typiquement  $< 4$  pds%) pour précipiter sous la forme d'oxydes simples.

Bien que parfois observées isolées au sein de feldspaths, les veines uranifères porteuses de Nb sous la forme de nano-domaines poreux (Fig. 6.1.5) sont probablement issues de l'altération pyrochlore riche en U, abondant dans le faciès de coeur du granite de Pitinga (Bastos Neto et al., 2009). La présence de Si dans les fluides menant à la précipitation de coffinite est due à l'altération des feldspaths dans ce faciès. De l'uraninite a déjà aussi été attribuée à l'altération d'un pyrochlore riche en U dans la carbonatite altérée de Miaoya en Chine (Wu et al., 2021). Le signal du Nb visible sur le spectre STEM-EDS suggère que le Nb est plus abondant que dans l'uraninite de Miaoya ayant une concentration maximale en Nb de 0.45 pds%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Wu et al., 2021).

Ces nouvelles données sur la diversité des phases formées par l'altération des pyrochlores viennent confirmer les rares études de la littérature indiquant que la cristallographie des pyrochlores est un facteur de premier ordre contrôlant les produits d'altération. De la bétafite a été identifiée comme phase d'altération dans des pyrochlores riches en Ti (0,87 apfu) (Deditius et al., 2015), tandis que l'altération de bétafites riches en terres rares est à l'origine de la formation conjointe de rutilite et d'aeschynite (Pöml et al., 2007).

### 6.2.3 Conditions physico-chimique favorables à la dissolution des pyrochlores

La coexistence de Nb et de F dans les veines d'uraninite implique que U et Nb ont été transportés au sein d'un même fluide riche en fluor (Fig. 6.1.5a,b). Le fluor entraîne en effet l'augmentation de la solubilité du Nb dans une gamme de température allant de 150–250 °C typiques de l'hydrothermalisme (Timofeev et al., 2015). La mobilité de U dans les fluides hydrothermaux est généralement attribuée à la présence d'espèces  $\text{U}^{6+}$  solubles, tel que l'ion uranyl ( $\text{UO}_2^{2+}$ , Keppler and Wyllie, 1990) dans des conditions oxydantes, qui précipite en milieu réducteur sous forme d'uraninite (Dargent et al., 2015). Cependant, l'identification d'espèces solubles dans des conditions réductrices sous forme  $\text{U}^{4+}$  avec des ligands chlorés démontre que U peut être mobile en conditions hydrothermales réductrices (Timofeev et al., 2018). Bien qu'il n'existe que peu d'études à notre connaissance sur la solubilité de  $\text{U}^{4+}$  en présence de ligands fluorés (Guillaumont et al., 2003), la présence de fluor dans l'uraninite du granite minéralisé de Pitinga pourrait contribuer au transport de U sous sa forme réduite. Les ligands  $\text{CO}_3^{2-}$  ont été proposés comme jouant un rôle dans la carbonatite de Miaoya (Wu et al., 2021), mais de telles espèces sont peu abondantes en contexte granitique.

L'association texturale à l'échelle nanométrique de la waimirite-(Y) et de la fergusonite-(Y) implique un transport conjoint de terres rares et de Nb (Fig. 6.1.6a,b). Leur présence sur la bordure de la fluorite et la grande concentration en F dans la waimirite-(Y) suggèrent à nouveau le rôle primordial du F dans la formation de ces phases minérales. L'altération du pyrochlore amène à la libération du Nb et des terres rares en présence d'un fluide hydrothermal riche en

F. Le fluor est un ligand permettant la précipitation des terres rares plutôt que leur transport (Migdisov et al., 2016). Ainsi, la forte teneur en Y et en F dans le fluide mène à la précipitation de waimirite-(Y). Une fois que tout le fluor a précipité, la solubilité du Nb diminue et il précipite avec les cations restant tels que Y, Si et les terres rares restantes sous forme de fergusonite-(Y). La consommation du fluor par la formation de waimirite-(Y) limite la mobilité du Nb à l'échelle de quelques centaines de micromètres du pyrochlore parent (Fig. 6.1.6a,b).

Dans la latérite de Morro dos Seis Lagos, la présence de cérianite à proximité immédiate des pyrochlores indique que les pyrochlores peuvent être altérés dans des conditions oxydantes et à pH relativement élevé dans des conditions couramment rencontrées dans les eaux météoriques (Abedini and Calagari, 2015). Nous n'avons pas identifié de ligands inorganiques tels que  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ou  $PO_4^{3-}$  dans les nanophases issues de l'altération du pyrochlore. En revanche, la nature de la roche mère de Morro dos Seis Lagos étant une carbonatite laisse présager la présence importante des ligands  $CO_3^{2-}$  dans les fluides. En raison de la préparation des échantillons utilisant du carbone, il n'est pas possible de distinguer l'éventuelle existence de carbone dans les phases secondaires et d'en déduire le rôle des ions carbonates dans le transport du Nb. À l'exception des veines riches en hollandite contenant du Nb de l'horizon manganifère prouvant la mobilité du Nb à l'échelle du profil attribué par défaut à la présence d'ions polyoxométalates (Chapitre 5), la mobilité du Nb en présence de fluides carbonatés est probablement limitée à l'échelle minéralogique étant donné la précipitation *in situ* de la plupart des phases secondaires riches en Nb. Ces travaux indiquent donc que la présence de ligands dans les fluides est un autre paramètre qui influence fortement l'altérabilité des pyrochlores

#### 6.2.4 Effet de l'altération nano-échelle sur les processus de concentration du Nb dans les latérites

L'étude à fine échelle des textures des pyrochlores a révélé que l'altération hydrothermale entraîne la diversification des minéraux primaires porteurs de Nb dans les granites minéralisés de Pitinga. Les pyrochlores d'origine magmatique subissent des réactions hydrothermales qui conduisent à la formation de columbite, fergusonite-(Y) et uraninite. Ces réactions entraînent des modifications significatives dans la spéciation moyenne du Nb dans ces échantillons, comme l'indique la forte contribution du spectre de columbite dans l'ajustement du spectre XANES du spectre de granite de bordure de Pitinga (Fig. 6.2.2). Cette étude laisse supposer que les latérites formées à partir de roches hydrothermales aux minéralisations complexes influencent les mécanismes de concentration du Nb dans les latérites en raison de la diversité chimique des porteurs et de leur résistance variable face à l'altération supergène.

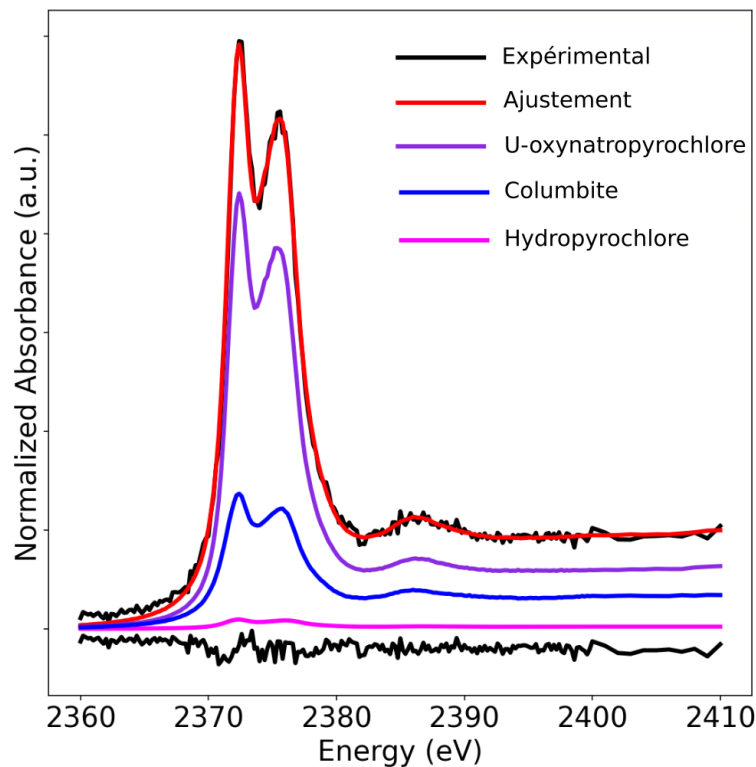


FIGURE 6.2.2 – Combinaison linéaire de spectres XANES au seuil  $L_3$  du Nb du spectre du granite minéralisé de bordure de Morro dos Seis Lagos. Cet ajustement met en évidence l'importance de la columbite hydrothermale dans la spéciation moyenne du Nb.

Dans les pyrochlores supergènes, la formation de cérianite ne contribue pas significativement à la spéciation moyenne du Nb dans les horizons étant donné leur faible concentration en Nb et l'omniprésence d'oxydes de Fe contenant du Nb. En revanche, la formation de cérianite à la surface du pyrochlore pourrait jouer un rôle sur la cinétique de dissolution du pyrochlore. Le rôle de la précipitation de phases secondaires à la surface des minéraux demeure débattu (Ruiz-Agudo et al., 2014; Konrad-Schmolke et al., 2018) mais la formation d'une couche amorphe relativement enrichie en Th pourrait jouer un rôle protecteur de la surface du pyrochlore diminuant ainsi la vitesse de réaction de dissolution (Helmann et al., 2012). La présence de ce pyrochlore dans l'un des horizons les plus altérés du profil suggère que ce processus de protection pourrait expliquer la résistance des pyrochlores de Morro dos Seis Lagos à une altération tropicale intense durant des dizaines de millions d'années. En revanche, des analyses complémentaires doivent être menées afin de déterminer les compositions de fluides et de pyrochlores parents favorisant la formation de cette couche amorphe.

# CHAPITRE 7

## CONCLUSION

### Sommaire

---

<b>6.1 Observations de l'altération des pyrochlores de micro- à nano-échelle</b>	<b>191</b>
6.1.1 Identification des porteurs de Nb à l'échelle micrométrique . . . . .	191
6.1.2 Identification des porteurs de Nb à l'échelle nanométrique . . . . .	195
<b>6.2 Processus et conditions physico-chimiques d'altération des pyrochlores</b>	<b>203</b>
6.2.1 Processus minéralogiques et cristallogiques d'altération des pyrochlores	203
6.2.2 Influence de la cristallogie des pyrochlores primaires sur la nature des phases issues de leur altération . . . . .	205
6.2.3 Conditions physico-chimiques favorables à la dissolution des pyrochlores	206
6.2.4 Effet de l'altération nano-échelle sur les processus de concentration du Nb dans les latérites . . . . .	207

---

La criticité d'un métal ne se restreint pas uniquement aux aspects économiques et aux tensions géopolitiques liées à son approvisionnement. D'autres facteurs entrent en jeu, tels que les processus de concentration du métal dans les gisements. La rareté de ces processus détermine la rareté géologique du métal, tandis que sa forme chimique, qui peut rendre son extraction plus ou moins énergivore, contribue à sa rareté thermodynamique. Dans le cas du Nb, ces facteurs sont rarement pris en compte lors de l'évaluation de sa criticité en raison d'un manque de connaissances sur les gisements. Depuis les années 1960, les latérites ont été reconnues comme des sources significatives de Nb. Cependant, le comportement géochimique du Nb pendant le processus d'altération des latérites restait incertain en raison du manque de caractérisation des phases minérales porteuses, ce qui complexifiait la compréhension de la formation de ces gisements. Dans ce travail, nous avons développé une méthodologie permettant d'étudier le comportement géochimique du Nb au cours de l'altération. Cette méthodologie repose sur quatre étapes. La première étape consiste à identifier les porteurs de Nb dans la roche mère, c'est le stade initial de la minéralisation dépendant de processus magmatiques et hydrothermaux. La deuxième étape consiste à échantillonner différents horizons des profils représentatifs des stades de l'altération et d'y identifier les porteurs du Nb. La difficulté de cette étape réside dans la nécessité de confirmer que l'intégralité du profil d'altération découle réellement de l'altération de la roche mère étudiée sans quoi l'interprétation de l'évolution des porteurs de Nb pourrait être erronée. La

troisième étape est le suivi de l'évolution de la spéciation moyenne du Nb le long des horizons, ce qui permet de déterminer la contribution réelle des porteurs de Nb identifiés avec des outils microscopiques à l'échelle d'un profil latéritique. La quatrième étape et dernière étape est la caractérisation précise, au sein de chaque phase porteuse, de l'environnement du Nb à l'échelle moléculaire afin d'identifier les mécanismes d'altération et de piégeage contrôlant le comportement géochimique du Nb. Nous retracerons dans cette conclusion les résultats majeurs qui ont pu être obtenus à partir de l'application de cette méthode aux profils latéritiques de Pitinga et de Morro dos Seis Lagos (Amazonas, Brésil).

L'étude de la spéciation moyenne et des phases porteuses de Nb a été réalisée dans les profils en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) qui a comme avantage d'être chimiquement sélective, non destructive et sensible à des concentrations de Nb jusqu'à quelques dizaines de ppm. En l'absence de données de spectres XAS au seuil du Nb sur des minéraux rencontrés en contexte géologique, une étude approfondie des spectres a dû être entreprise pour comprendre l'origine des variations spectrales observées entre les spectres. Cette étape est fondamentale pour déterminer la sensibilité des spectres à la spéciation du Nb et d'en déduire les mécanismes moléculaires d'altération et de piégeage du Nb dans les échantillons naturels. Les périodes de temps de faisceau obtenues sur plusieurs lignes de lumière au synchrotron ont permis d'acquérir des spectres XAS aux seuils  $L_{2,3}$  et K du Nb sur une grande variété de minéraux de Nb prélevés au sein des collections minéralogiques de Paris et synthétisés en laboratoire. L'ajustement des trois structures visibles des seuils L révèle la sensibilité des spectres aux distances interatomiques moyennes Nb–O ainsi qu'à l'hybridation des orbitales du  $Nb^{5+}$ . Des calculs multiplets ont été effectués pour reproduire les spectres de référence ce qui a permis de déterminer l'environnement électronique du Nb dans des composés dans lesquels l'environnement cristallographique du Nb était inconnu. Ces résultats obtenus à partir de calculs théoriques sur des phases courantes des latérites ont permis de déterminer leur affinité pour le Nb. Des spectres au seuil K ont également été acquis pour obtenir des informations sur la distorsion du site du Nb et les distances interatomiques du Nb avec ses premiers voisins, non accessibles aux seuils L. Les informations structurales obtenues sont venues confirmer et compléter la détermination des mécanismes d'incorporation du Nb au sein des phases porteuses issues de l'altération.

Au-delà du travail préalable nécessaire à l'étude de la spéciation du Nb, ce travail a des implications importantes pour le domaine de la minéralogie. La cristallographie du Nb est complexe avec des oxydes caractérisés par des substitutions multiples rendant leur identification incertaine sur la base d'analyses chimiques. La diffraction des rayons X est aussi difficile à mettre en oeuvre en raison de leur fréquente métamictisation due à l'abondance d'éléments radioactifs dans la structure de ces minéraux. La spectroscopie d'absorption des rayons X offre une méthode efficace pour différencier les minéraux porteurs de Nb du fait de leur environnement électronique distinct. Cette technique permet également de détecter de fines variations cristallographiques au sein de la famille des pyrochlores. L'étude des données EXAFS révèle en effet que l'environnement cristallographique du Nb est différent de celui attendu à partir de l'affinement des données de diffraction des rayons X. Ce travail fournit ainsi la première preuve de distorsion du site du Nb dans les pyrochlores naturels. Pourtant, la distorsion de ce site dans des pyrochlores synthétiques avec des techniques plus adaptées pour sonder l'environnement local telles que la

résonance paramagnétique nucléaire avait déjà été démontrée. Un renforcement des interactions entre la communauté des géosciences et celle de la physico-chimie des solides permettrait de rationaliser la structure cristallographique des matériaux naturels à partir des études existantes sur des composés synthétiques équivalents. Les références synthétiques tiennent aussi une place importante dans notre travail puisque la synthèse d'oxydes de Fe enrichis en Nb a permis de mettre en évidence les modifications cristallographiques de la goethite et de l'hématite lors de l'incorporation du Nb. Tandis que le site du Fe est très distordu, le site du Nb occupe un site octaédrique régulier résultant de la relaxation de la structure à moyenne distance, c'est-à-dire à l'échelle de quelques voisins, à la faveur de la formation d'une lacune dans l'environnement atomique proche, permettant une symétrisation du site.

Ce travail préliminaire possède aussi des implications en sciences des matériaux. Les oxydes dans lesquels le Nb se substitue à d'autres cations font partie des matériaux prometteurs pour l'optimisation des propriétés des catalyseurs ou des outils de transformation de l'énergie solaire. Ces propriétés physico-chimiques exceptionnelles résultent de la substitution des cations majeurs par le Nb<sup>5+</sup>, ce qui entraîne la mobilité des ions et la conduction des électrons en raison du déséquilibre de charges, de la présence d'oxygènes interstitiels ou de lacunes. L'étude spectroscopique au seuil du Nb peut être utilisée pour comparer l'environnement électronique du site du cation après substitution par le Nb et pour interpréter l'origine des propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Ces résultats sont importants pour sélectionner les taux de dopage en vue d'optimiser les propriétés de ces matériaux.

La deuxième étape de cette thèse consistait à étudier la spéciation du Nb dans les profils d'altération de Pitinga et de Morro dos Seis Lagos situés en Amazonie. Le profil de Pitinga, une latérite développée sur un granite modérément enrichi en Nb, en fait un objet représentatif du comportement géochimique du Nb lors de l'altération tropicale de roches typiques de la croûte continentale. Le choix de Morro dos Seis Lagos a permis d'étudier le comportement géochimique du Nb et des processus d'altération tels que ceux se produisant dans les gisements d'Araxá et de Catalão-I formés à partir de l'altération de carbonatites fortement enrichies en Nb. La complexité des matériaux, la faible concentration en Nb dans certaines phases et la faible proportion de phases porteuses de Nb dans certains horizons justifient l'utilisation d'une approche multi-échelle depuis les horizons individuels du profil jusqu'à l'échelle moléculaire. L'étude microscopique des porteurs de Nb révèle que l'altération de l'ilménite primaire, formée lors de la cristallisation du magma granitique, augmente avec le degré d'altération du régolithe. La spectroscopie XANES indique qu'une partie du Nb issue de l'altération de l'ilménite est piégée par la formation d'anatase nanocristallisée dans laquelle Nb<sup>5+</sup> se substitue à Ti<sup>4+</sup>. En dépit de la forte dispersion d'oxydes de Fe submicrométriques et de leur faible concentration en Nb, la spectroscopie XANES indique qu'ils incorporent également du Nb par substitution. Dans le profil de Morro dos Seis Lagos, les porteurs primaires de la carbonatite sont les pyrochlores. Dès les premiers stades de l'altération, l'altération des pyrochlores visible à l'échelle microscopique est également mise en évidence par l'analyse de la spéciation moyenne montrant qu'une grande partie du Nb a été transférée vers la goethite présente en abondance à la base du profil d'altération. L'enrichissement important en Nb dans des oxydes de Ti en haut du profil de Morro dos Seis Lagos malgré la présence de goethite suggère la plus grande facilité des oxydes de Ti

à incorporer le Nb que la goethite. La spectroscopie d'absorption des rayons X combinée aux données cristallographiques des oxydes de Fe montrent que l'affinité du Nb pour la goethite est plus importante que pour l'hématite. L'analyse de la nature des oxydes de Ti néoformés porteurs de Nb indique la présence de brookite et de rutile dont les mécanismes de formation demeurent méconnus dans des conditions physico-chimiques de surface.

Bien que les profils étudiés soient très différents en terme de géochimie, de minéralogie et de porteurs primaires de Nb, la spéciation moyenne du Nb dans les profils est dominée par les oxydes de Fe et de Ti. Deux facteurs principaux contrôlent cette évolution de la spéciation du Nb. D'abord, les porteurs de Nb peuvent s'altérer en climat tropical, et ce dès les premiers stades de l'altération, comme le démontre l'étude de la latérite de Pitinga. De plus, la spéciation du Nb est fortement influencée par son affinité minéralogique pour la goethite et les oxydes de Ti, des phases qui se forment fréquemment au cours de l'altération. Cette série de processus combinant dissolution des phases primaires et précipitation de phases secondaires met en évidence un nouveau modèle d'enrichissement en Nb dans les latérites, indépendant de l'accumulation de phases porteuses primaires. La présence parfois faible mais significative de Fe et Ti dans la plupart des roches et leur faible solubilité rend ce modèle probablement généralisable à la plupart des profils d'altération latéritiques quelque soit la lithologie et les porteurs de Nb des roches mères. Ce modèle permet également d'expliquer la formation d'un gisement de classe-mondiale comme celui de Morro dos Seis Lagos. Toutefois, la formation de gisements de Nb n'est sans doute possible qu'en présence de pyrochlore du fait des processus d'enrichissement primaires de la roche mère nécessaires pour atteindre des concentrations économiquement exploitables.

L'étude du comportement géochimique du Nb dans les latérites à travers les stades d'altération et de précipitation précédemment décrits a permis de déduire sa mobilité au cours de l'altération. L'affinité du Nb pour la goethite et les oxydes de Ti limite sa mobilité à l'échelle du minéral. Une fois libéré par l'altération de la phase primaire, le Nb précipite *in situ* ou quelques micromètres plus loin. En revanche, dans des contextes spécifiques relevant des conditions physico-chimiques typiques de la zone de battement de la nappe phreatique, la présence de Nb dans les oxydes de Mn et de Ce dans les veines de l'horizon manganifère de Morro dos Seis Lagos met en évidence la mobilité significative du Nb à l'échelle du profil d'altération. L'existence supposée d'un squelette de pyrochlore de  $Nb_2O_5$  instable proposée par Williams-Jones and Vasyukova (2022) est remis en question par l'étude détaillée de l'altération des pyrochlores à micro- et à nano-échelle. Les pyrochlores sont sujets à une altération progressive par une succession de mécanismes de dissolution-reprécipitation. Ces mécanismes congruents affectant de la même manière l'ensemble de la structure cristalline et des liaisons ne permet pas d'obtenir un oxyde de Nb pur avant leur dissolution totale. La mobilisation progressive du Nb issue de l'altération du pyrochlore ne permet pas d'atteindre une concentration en Nb suffisante pour précipiter sous la forme d'oxydes de Nb purs. Ce processus est en revanche compatible avec la substitution du Nb au Fe et Ti au cours de la formation des oxydes secondaires. La présence de ligands pourrait également favoriser l'incorporation du Nb dans les oxydes de Fe et Ti.

Au-delà de la contribution de ce travail à la compréhension du comportement géochimique du Nb en contexte d'altération, nous souhaitons également présenter l'apport concret de cette

thèse à l'évaluation et à la diminution de la criticité du Nb. L'analyse de la spéciation du Nb des résidus après traitement du minerai de la mine de Catalão-I (Fig. 3.5.1) indique notamment que tout le pyrochlore n'a pas été extrait, probablement en raison de l'altération et la cristalochimie variable des pyrochlores au sein du minerai. La détection d'oxydes de Fe et de Ti riches en Nb dans ces résidus confirme la présence de ces phases dans le minerai, corroborant ainsi le modèle d'enrichissement en Nb théorisé dans cette étude. Cela souligne l'importance de développer des méthodes spécifiques pour extraire efficacement le Nb du minerai, en particulier des oxydes de Fe et de Ti, qui ne sont actuellement pas disponibles. L'étude des gisements avec une approche telle que celle proposée dans ce travail permettrait une identification et caractérisation chimique et texturale des porteurs de Nb dans les gisements de classe mondiale pour optimiser les processus de traitement, ce qui aurait pour conséquence de revoir à la baisse l'évaluation de la criticité du Nb. Cette approche pourrait aussi s'appliquer à la caractérisation des résidus miniers provenant de mines aujourd'hui fermées comme c'est le cas dans l'ancienne mine de Penouta mentionnée dans l'introduction faisant aujourd'hui l'objet d'une revalorisation. Les possibilités offertes par cette étude permettraient une gestion plus durable et sécurisée des ressources en Nb, notamment pour des pays tels que la France, en diversifiant et en optimisant les sources de production, ce qui contribuerait à réduire la criticité du Nb à long terme.





## CHAPITRE 8

# PERSPECTIVES

## 8.1 Relier la spéciation du niobium aux conditions paléo-climatiques d'altération

Bien que les conditions climatiques de l'altération des pyrochlores de Morro dos Seis Lagos ne soient pas connues, l'utilisation des oxydes secondaires enrichis en Nb identifiés dans le profil permettrait de déterminer les régimes climatiques favorables (température, fréquence et abondance des précipitations) à leur altération (Vasconcelos, 1999). Dans le chapitre 5, nous avons interprété les concentrations variables en Nb dans les oxydes de Fe et de Ti comme reflétant des périodes plus ou moins favorables à l'altération des pyrochlores. La datation de ces oxydes permettrait de déterminer la chronologie de la formation des porteurs de Nb et d'en déduire les périodes géologiques avec des conditions climatiques favorables à l'altération du pyrochlore et donc à la mobilisation du Nb. Nous proposons dans un premier temps de dater ces oxydes secondaires en utilisant une méthode géochronologique (U-Th)/He (Allard et al., 2018). Cette méthode de datation est basée sur la quantification de  $^4\text{He}$  produit par la désintégration radioactive des isotopes  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  piégés par les oxydes de Fe. L'application de cette méthode à d'autres profils d'altération du bouclier guyanais a permis de révéler plusieurs périodes d'altération intenses d'une durée de quelques millions d'années remontant jusqu'à l'Oligocène (environ 30 Ma) (Heller et al., 2022; Ansart et al., 2022). La première datation des oxydes de Mn dans une latérite brésilienne (Albuquerque et al., 2020) démontre la possibilité de dater la plupart des minéraux à condition que les grains analysés soient suffisamment grands et qu'ils contiennent de l'U et du Th, comme c'est le cas dans les porteurs secondaires de Nb du profil de Morro dos Seis Lagos. La datation de plusieurs générations d'oxydes de Ti présentant des concentrations différentes de Nb permettrait de déterminer les périodes les plus propices à l'altération des pyrochlores. Par la suite, la confrontation des âges obtenus avec les indices paléoclimatiques d'origine paléontologique ou isotopique connus dans la région permettrait de déterminer les conditions climatiques et les événements paléogéographiques qui ont favorisé l'altération des pyrochlores.

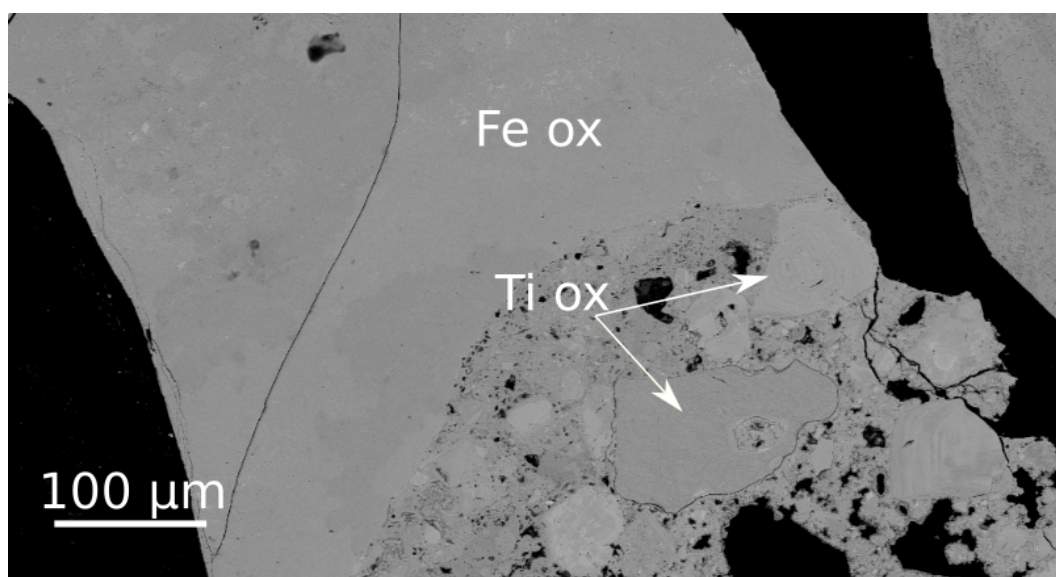


FIGURE 8.1.1 – Oxydes de Fe et de Ti dans l'horizon fragmenté propices à la datation.

L'étude à l'échelle nanométrique des porteurs secondaires de Nb de la latérite de Morro dos Seis Lagos a mis en évidence la formation de plusieurs générations d'oxydes de Fe formées au cours de l'altération de la carbonatite de Morro dos Seis Lagos (Fig. 8.1.2) ainsi que des zonations micrométriques correspondant à des concentrations en Nb distinctes dans les oxydes de Ti (Fig. 5.2.7). La datation à fine échelle de ces oxydes pourrait permettre de comprendre les échelles de temps à l'origine de ces variations de mobilité du Nb au sein d'un horizon, en déterminant s'il s'agit de variations saisonnières ou de grands changements climatiques passés. Néanmoins, la taille de ces grains et l'échelle de ces zonations sont trop petites pour pouvoir être datés avec les outils disponibles actuellement.

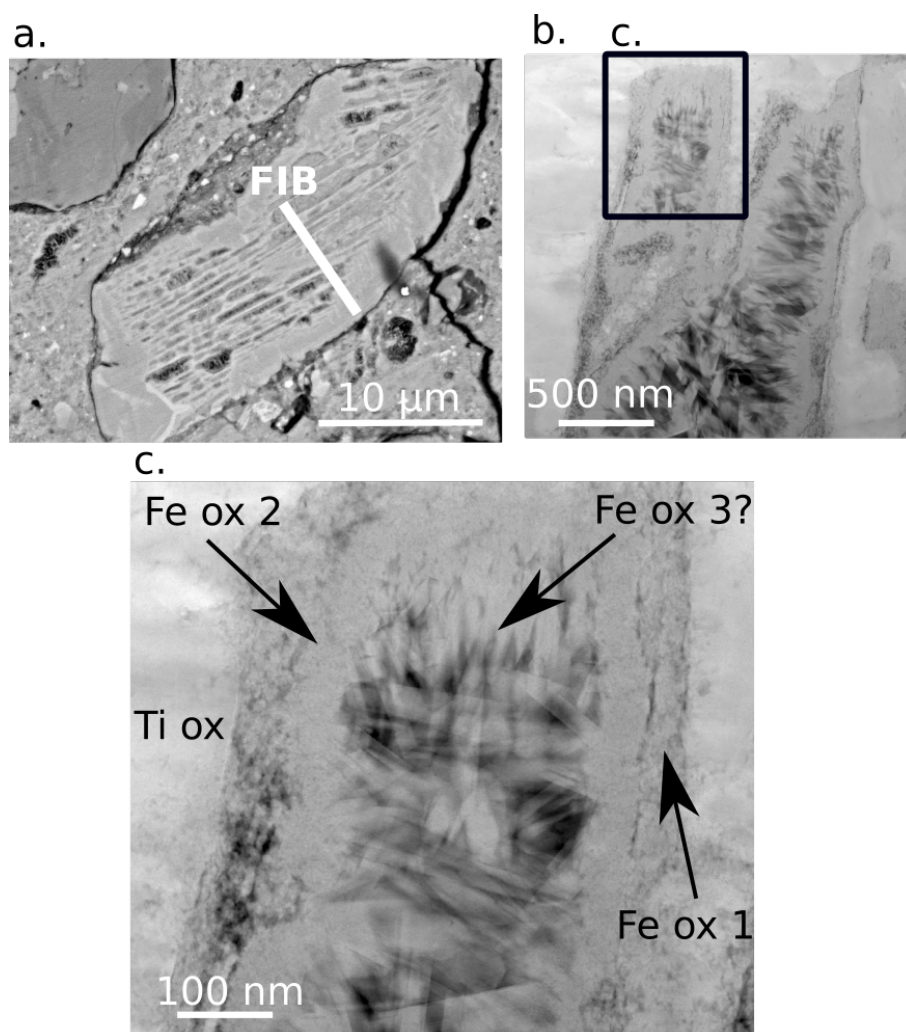


FIGURE 8.1.2 – (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un oxyde de Ti altéré dans l'horizon fragmenté. La ligne blanche indique l'emplacement de l'extraction de la lame FIB. (b) Image HAADF de la lame FIB montrant des cavités au sein des oxydes de Ti partiellement comblés par des nanocrystallites de goéthite. (c) Image HAADF de plusieurs générations d'oxydes de Fe enrichis en Nb.

## 8.2 Contraindre la comportement géochimique du niobium et sa spéciation à l'aide de modélisations thermo-chimiques

Des simulations de transport géochimique réactif pourraient être utilisées pour modéliser la variation de la spéciation du Nb lors de la formation d'une latérite représentative de celles de Pitinga et de Morro dos Seis Lagos. La correspondance entre les résultats du modèle et les données expérimentales permettrait de mieux contraindre les conditions physico-chimiques aboutissant à la spéciation du Nb observée dans les profils. Ces calculs consistent à simuler l'altération d'une colonne rocheuse d'une épaisseur précise sur une période de temps définie, en prenant en compte l'infiltration d'eau météorique dans les fractures (Soler and Lasaga, 1996). L'évolution de la distribution du Nb dans les minéraux hôtes serait estimée dans une première approche en utilisant les données thermodynamiques de dissolution des minéraux primaires et de la précipitation des oxydes secondaires en contraignant la concentration en Nb dans le système. D'un point de vue thermodynamique, la spéciation du Nb dans la latérite de Pitinga est contrainte par les constantes de dissolution de l'ilménite et du rutile et les constantes de précipitation des oxydes de Fe et de l'anatase. La présence de Nb dans les minéraux primaires et secondaires a une influence sur les données thermodynamiques, les rendant différentes de celles des corps purs. Cependant, en raison des concentrations relativement faibles de Nb dans les oxydes secondaires de Pitinga, elles sont probablement similaires aux constantes thermodynamiques des composés purs. Une modélisation plus précise de la dissolution et de la précipitation des phases secondaires nécessiterait de prendre en compte les ligands présents dans les fluides pour être représentatif des conditions chimiques prévalentes dans les profils. Dans le cas de latérites formées de roches contenant des pyrochlores, comme le profil de Morro dos Seis Lagos, il serait difficile de modéliser la dissolution du pyrochlore en l'absence de données thermodynamiques. Par ailleurs, la précipitation des oxydes de Ti serait difficilement modélisée en raison de leurs concentrations élevées en Nb. Une autre difficulté de la modélisation de ce profil résiderait dans la prise en compte des effets cinétiques favorisant la précipitation du rutile et de la brookite par rapport à l'anatase.

Des analyses expérimentales de dissolution et de précipitation doivent être menées, car les données thermodynamiques actuelles pour le composé  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ne permettent pas de modéliser de manière quantitative le comportement géochimique du Nb en contexte environnemental (Filella and May, 2020). Des études sur la dissolution de phases pures de minéraux considérés comme résistants à l'altération et relativement abondants dans les gisements, tels que le fluorcalciopyrochlore ou la ferrocolumbite pourraient être réalisées. Des études sur la solubilité des oxydes de Ti enrichis en Nb pourraient également être menées, étant donné le rôle primordial de ces oxydes dans le piégeage du Nb dans la zone critique. De plus, le rôle des ligands sur la solubilité du Nb doit être étudié, car les concentrations élevées de  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le profil de Morro dos Seis Lagos pourraient contribuer à la spéciation inhabituelle du Nb. Une fois ces mesures réalisées, des analyses complémentaires pourront être effectuées sur la chimie des eaux des profils latéritiques. La correspondance entre les résultats de la chimie des eaux obtenus par le modèle et les analyses permettrait de déterminer les conditions de pH et de potentiel redox favorisant la précipitation des porteurs de Nb.

Des questions similaires se sont posées pour les porteurs de Ni, dont les données thermodynamiques de ses porteurs sont mieux connues que pour celles du Nb (Gamsjäger et al., 2005). Bien que géochimiquement très différents, les latérites sont les principaux gisements de ces deux métaux de transition. Des calculs similaires modélisant le comportement géochimique du Ni lors de la progression d'un front d'altération sur des roches ultramafiques à Cuba et en Nouvelle-Calédonie ont permis de démontrer, entre autres, que le pH contrôle le comportement du Ni par adsorption sur la goethite dans l'horizon saprolitique (Fig. 8.2.1), et que le pH relativement acide des horizons limonitiques ne permet pas d'expliquer les concentrations élevées en Ni dans ces horizons, laissant suggérer l'incorporation du Ni dans la goethite (Myagkiy et al., 2017; Domènech et al., 2017). Une autre étude a utilisé la correspondance entre la spéciation théorique du Ni obtenue par calcul et la spéciation expérimentale, ainsi que l'analyse des eaux de l'horizon saprolitique, pour démontrer que la serpentine porteuse de Ni pouvait précipiter en contexte supergène dans une plage de valeurs restreintes (entre 8,0 et 8,5 pour le pH et entre -0,24 et -0,31 V pour le potentiel redox) (Villanova-de Benavent et al., 2017). Appliqué au Nb, la comparaison de la spéciation moyenne du Nb obtenue par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) avec les résultats des simulations de transport réactif permettrait de vérifier si les processus identifiés dans ce travail de thèse sont les seuls responsables du comportement géochimique du Nb dans les profils d'altération, et s'il n'y a pas d'autres processus omis.

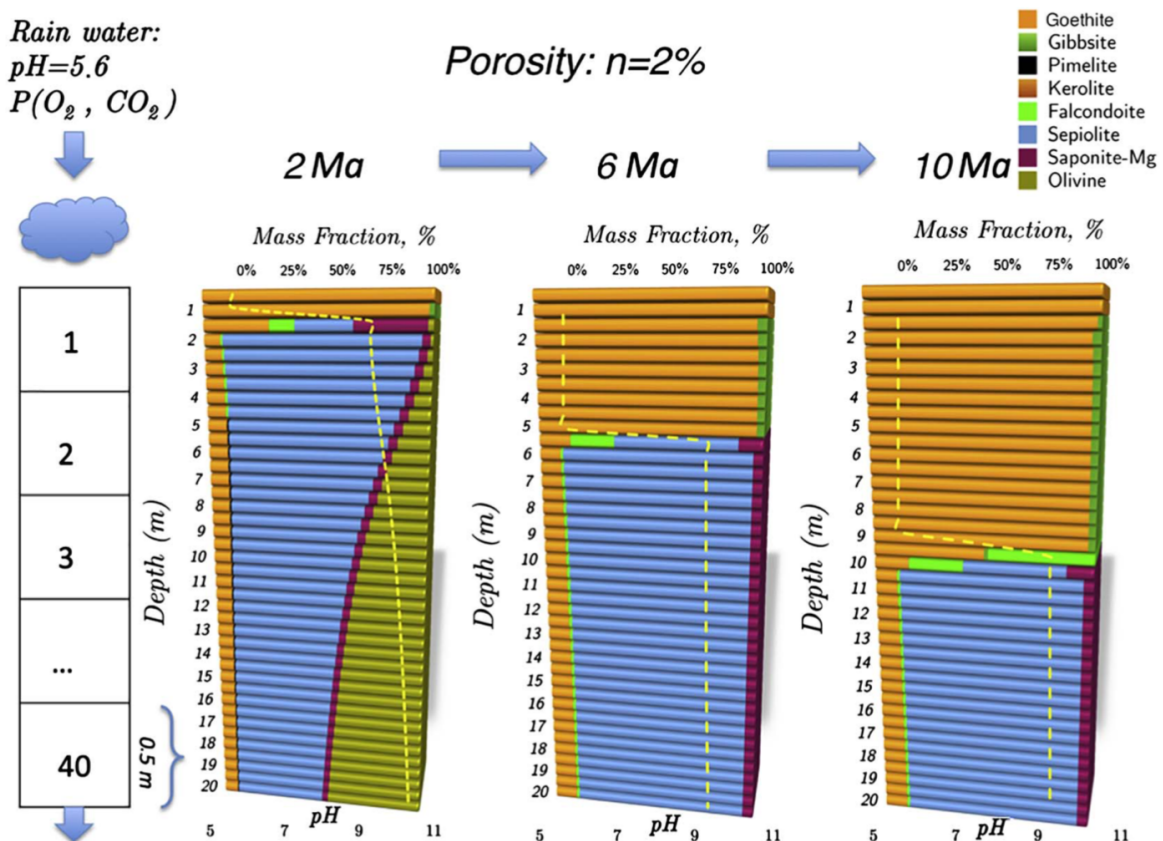


FIGURE 8.2.1 – Exemple de modélisation de transport géochimique réactif du Ni au cours de la formation d'une latérite. Figure d'après (Myagkiy et al., 2017).

### 8.3 Déterminer l'écotoxicité du niobium

Le Nb fait partie de la classe des éléments technologiques les moins étudiés aux côtés du Ta, Ga, In, Ge, Te (Filella and Rodríguez-Murillo, 2017). Bien qu'ils soient présents en faible concentration dans la croûte terrestre, l'extraction actuelle de ces éléments ne semble pas avoir entraîné d'augmentation de leur concentration dans les archives environnementales telles que les carottes de glace ou de sédiments par rapport à l'ère pré-industrielle, où ils n'étaient pas exploités (Filella and Rodríguez-Murillo, 2017; Sutliff-Johansson et al., 2021). Cependant, cette observation repose sur un échantillonnage limité provenant seulement d'une dizaine de localités.

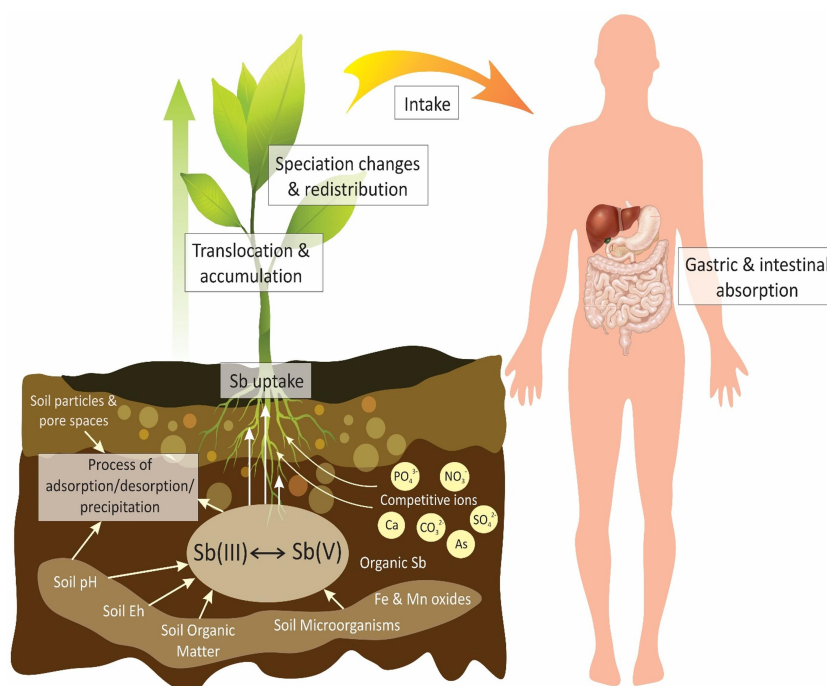


FIGURE 8.3.1 – L'antimoine existe sous la forme Sb(V) et Sb(III), cette dernière étant plus mobile et plus biodisponible. Le pH, le potentiel redox, la présence de matière organique ou encore la présence de micro-organismes peuvent modifier la spéciation du Sb dans les sols, ce qui influence sa biodisponibilité et donc sa toxicité. Figure d'après (Bolan et al., 2022).

Des études à l'échelle locale ont montré de fortes concentrations en Nb résultant de facteurs géologiques locaux dans des écosystèmes particulièrement sensibles aux variations géochimiques telles que les environnements côtiers en mer Baltique (Åström et al., 2008) ou les mangroves (Ray et al., 2020). Des études menées sur d'autres polluants comme l'antimoine ont montré que même des faibles concentrations pouvaient limiter la croissance des plantes ou limiter leur photosynthèse, fragilisant ainsi ces écosystèmes (Natasha et al., 2019). Ces observations justifient donc la nécessité d'étudier la réaction des organismes vivants dans ces environnements face à différentes concentrations de Nb. La toxicité d'un métal dépendant de sa biodisponibilité, qui est elle-même influencée par sa spéciation, une étude systématique de l'écotoxicité du Nb nécessiterait de faire varier les compositions chimiques dans lesquelles le Nb est en solution pour déterminer si certaines espèces de Nb sont relativement plus toxiques que d'autres. Cette démarche a été adoptée pour l'antimoine (Chai et al., 2017), un contaminant émergent ayant

fait l'objet de nombreuses études écotoxicologiques ces dernières années qui était pourtant peu connu avant le début des années 1990–2000 (Fig. 8.3.1).

Des études ont révélé une exposition significative au Nb chez les travailleurs de l'industrie minière et métallurgique au Brésil. Les concentrations en Nb atteintes sont jusqu'à 15 fois plus élevées que dans le groupe témoin (Lipsztein et al., 2001; Dias da Cunha et al., 2002). Ces études ont montré que la voie d'entrée préférentielle du Nb dans le corps humain est l'ingestion. Bien qu'il n'y ait pas encore d'études analysant spécifiquement la bioaccumulation du Nb dans les sols, les eaux et les organismes vivants à proximité des grands gisements exploités actuellement, de nombreuses études indiquent que les métaux extraits par l'activité minière se dispersent dans l'environnement et s'accumulent dans les corps des personnes vivant à proximité, comme cela a été démontré dans le cas des mines d'uranium (Galhardi et al., 2020; Chen et al., 2022). À l'heure actuelle, il n'existe aucune étude sur le lien entre exposition au Nb et la santé humaine. Des études épidémiologiques pourraient être entreprises afin d'explorer la relation entre l'exposition au Nb et certaines maladies, à l'instar de ce qui a été réalisé pour l'antimoine, révélant ainsi un lien entre le diabète de type 2 et l'exposition à ce métal (Menke et al., 2016; Xiao et al., 2018).





# ANNEXES



## ANNEXE A

# ANALYSES STATISTIQUES EN COMPOSANTES PRINCIPALES DES SPECTRES XANES

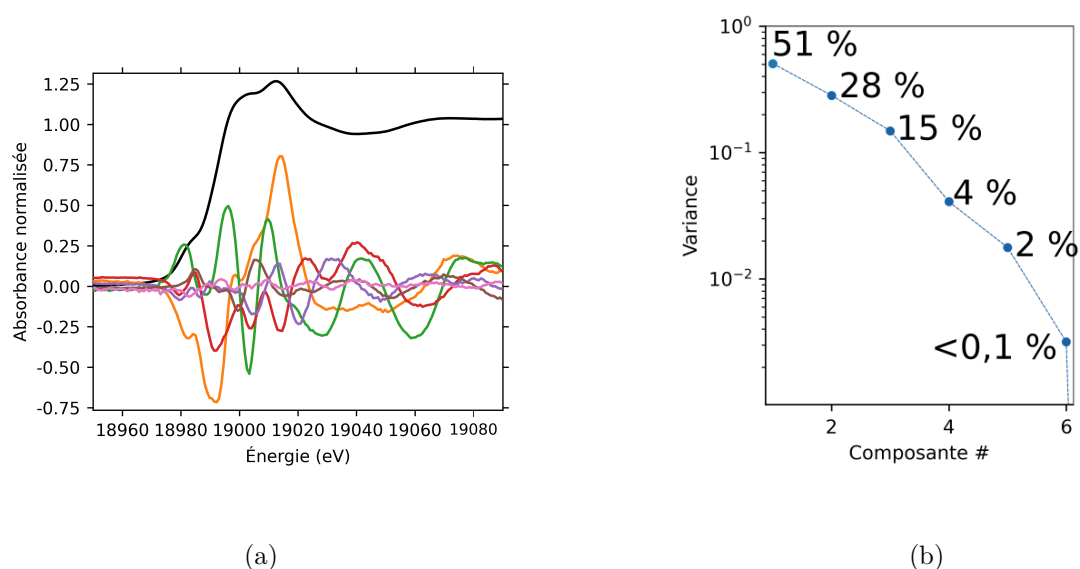


FIGURE 1 – Analyse en composantes principales des spectres de référence. (a) Le spectre en noir représente la moyenne des spectres de référence analysés (rutile, anatase avec 1 % et 5 % Nb, goethite, hematite et columbite). Les courbes en couleur représentent les composantes principales expliquant les variations observées dans le jeu de spectres de références. (b) Diagramme du pourcentage de variance expliqué par chacune des six composantes mesurées par l'analyse en composante principale. Les trois premières composantes qui expliquent 94 % de la variance des spectres de référence sont suffisantes pour ajuster les spectres des échantillons de Pitinga.

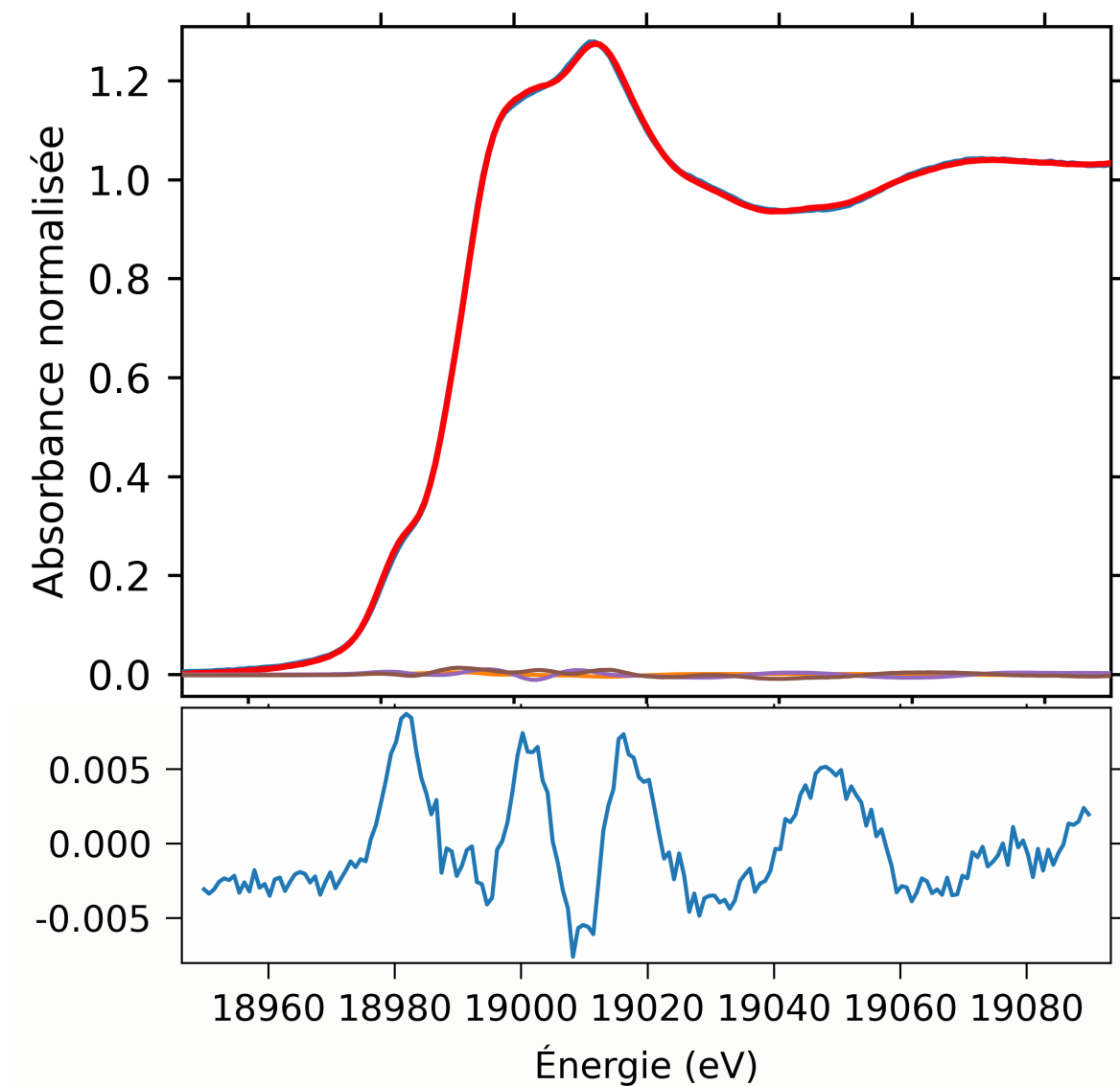


FIGURE 2 – Ajustement d'un spectre de la latérite de Pitinga prenant en compte les trois premières composantes spectrales expliquant 94 % de la variance totale du système.

## ANNEXE B

# INFLUENCE DE LA FORME DE LA FONCTION DE MODÉLISATION DU FOND D'ABSORPTION SUR LES RÉSULTATS DES AJUSTEMENTS DES SPECTRES XANES

L'influence de la forme de la fonction de modélisation du fond d'absorption sur les résultats des ajustements des structures A, B et C des spectres XANES au seuil  $L_3$  du Nb a été testée en comparant plusieurs fonctions modélisant le fond d'absorption sur différents spectres de références (fluorcalciopyrochlore, Nb-hématite et Nb-cérianite). Le premier test (1) correspond à un ajustement avec une fonction erreur dont l'amplitude et la position sont laissés libres. Dans (2), l'amplitude et la position en énergie de la fonction erreur sont fixés à partir de la moyenne de ces paramètres obtenue à partir de la procédure (1) sur l'ensemble des spectres de références. (3) Fonction arctangente rasant le spectre expérimental. (4) Fonction erreur arbitrairement fixée à 2373 eV et 1 eV d'amplitude. (5) Fonction arctangent arbitrairement fixée à 2373 eV et 1 eV d'amplitude. Les résultats de la Table 1 indiquent que les paramètres des fonctions pseudo-Voigts diffèrent selon la forme de fonction d'absorption choisie. L'évolution conjointe de l'amplitude et de la position des structures entre procédures indique que le choix de la forme de la fonction d'absorption n'affecte pas nos interprétations. La qualité des ajustements est similaire entre les procédures, à l'exception de la (3) résultant en un ajustement de moins bonne qualité.

TABLE 1 – Influence de la forme de la fonction modélisation le fond d'absorption sur les résultats des ajustements des spectres XANES au seuil  $L_3$  du Nb.

	Structure A			Structure B			Structure C			Erf/arctan		$\chi^2$	$\Delta E$
	Amplitude	Center	Amplitude	Center	Amplitude	Center	Amp	Width	Center	Off			
(1) Fluorcalcipyrochlore	8,57	2372,33	6,33	2376,35	0,95	2387,88	0,05	1,75	2373,77	0,24	0,06	4,02	
(2) Fluorcalcipyrochlore	6,87	2372,07	7,85	2376,22	0,95	2387,97	0,05	1,87	2372,21	0,23	0,09	4,15	
(3) Fluorcalcipyrochlore	3,65	2372,28	8,61	2376,04	0,80	2387,88	0,05	1,5	2368,5	0,5	0,14	3,76	
(4) Fluorcalcipyrochlore	7,54	2372,20	7,33	2376,28	0,95	2388,00	0,05	1	2373	0,24	0,08	4,08	
(5) Fluorcalcipyrochlore	7,27	2372,23	7,87	2376,23	0,95	2387,95	0,05	1	2373	0,51	0,08	4,00	
(1) Nb-hématite	18,52	2372,25	11,91	2375,79	0,20	2385,99	0,05	1,88	2371,47	0,49	0,23	3,54	
(2) Nb-hématite	18,57	2372,19	12,28	2375,76	0,22	2385,98	0,05	1,87	2372,21	0,49	0,42	3,57	
(3) Nb-hématite	12,06	2372,30	15,22	2375,69	0,33	2386,05	0,05	1,2	2368,9	0,55	0,27	3,39	
(4) Nb-hématite	19,24	2372,25	16,48	2375,78	0,74	2386,40	0,05	1,00	2373	0,30	0,20	3,53	
(5) Nb-hématite	18,40	2372,27	14,78	2375,75	0,49	2386,28	0,05	1,00	2373	0,50	0,20	3,48	
(1) Nb-cérianite	8,03	2372,09	17,75	2374,77	0,95	2386,87	0,05	1,98	2371,38	0,24	0,08	2,68	
(2) Nb-cérianite	8,06	2371,94	18,21	2374,68	0,95	2386,89	0,05	1,87	2372,21	0,39	0,08	2,74	
(3) Nb-cérianite	3,41	2372,02	16,03	2374,52	0,39	2386,59	0,10	1,2	2368,9	0,42	0,35	2,50	
(4) Nb-cérianite	8,85	2372,11	18,34	2374,78	0,95	2386,88	0,05	1,00	2373	0,23	0,10	2,67	
(5) Nb-cérianite	7,69	2372,11	19,59	2374,70	0,95	2386,86	0,05	1,00	2373	0,32	0,10	2,59	

## ANNEXE C

# SUPLÉMENTS DE L'ARTICLE SUR L'ÉTUDE DES SPECTRES XANES AUX SEUILS $L_{2,3}$ DU NB

La structure locale du Nb indiquée dans le Tableau 3.2.1 pour chaque spectre de référence provient des études suivantes : Perrault (1968) (fluorcalciopyrochlore), Bonazzi (2006) (hydro-pyrochlore), Wenger et al. (1991) (columbite-(Mn)), Chakhmouradian and Mitchell (1998) (perovskite de Nb), Mellini (1982) (niocalite). La structure locale du Nb, Fe, Ti et Ce dans les échantillons synthétiques provient de : Gouget et al. (2019) (lueshite), Meagher and Lager (1979) (rutile), Horn et al. (1972) (anatase), Blake et al. (1966) (hématite), Yang et al. (2006) (goethite), Wyckoff (1963) (cérianite), Jehng and Wachs (1991) ( $Nb_2O_5$ ).

### Déconvolution des spectres XANES aux seuils $L_{2,3}$ du Nb

Les figures 1 et 2 montrent les déconvolutions des spectres XANES des références en trois fonctions pseudo-Voigt aux seuils  $L_3$  et  $L_2$ . Le fond d'absorption continu a été supprimé en utilisant une fonction d'erreur avec une largeur fixe arbitraire (environ 8 eV) et des points d'inflexion (2373.0 et 2467.0 eV) afin d'obtenir des résultats comparables. L'amplitude, le centre, la largeur et l'intensité des trois pseudo-Voigts sont donnés dans le Tableau 1.



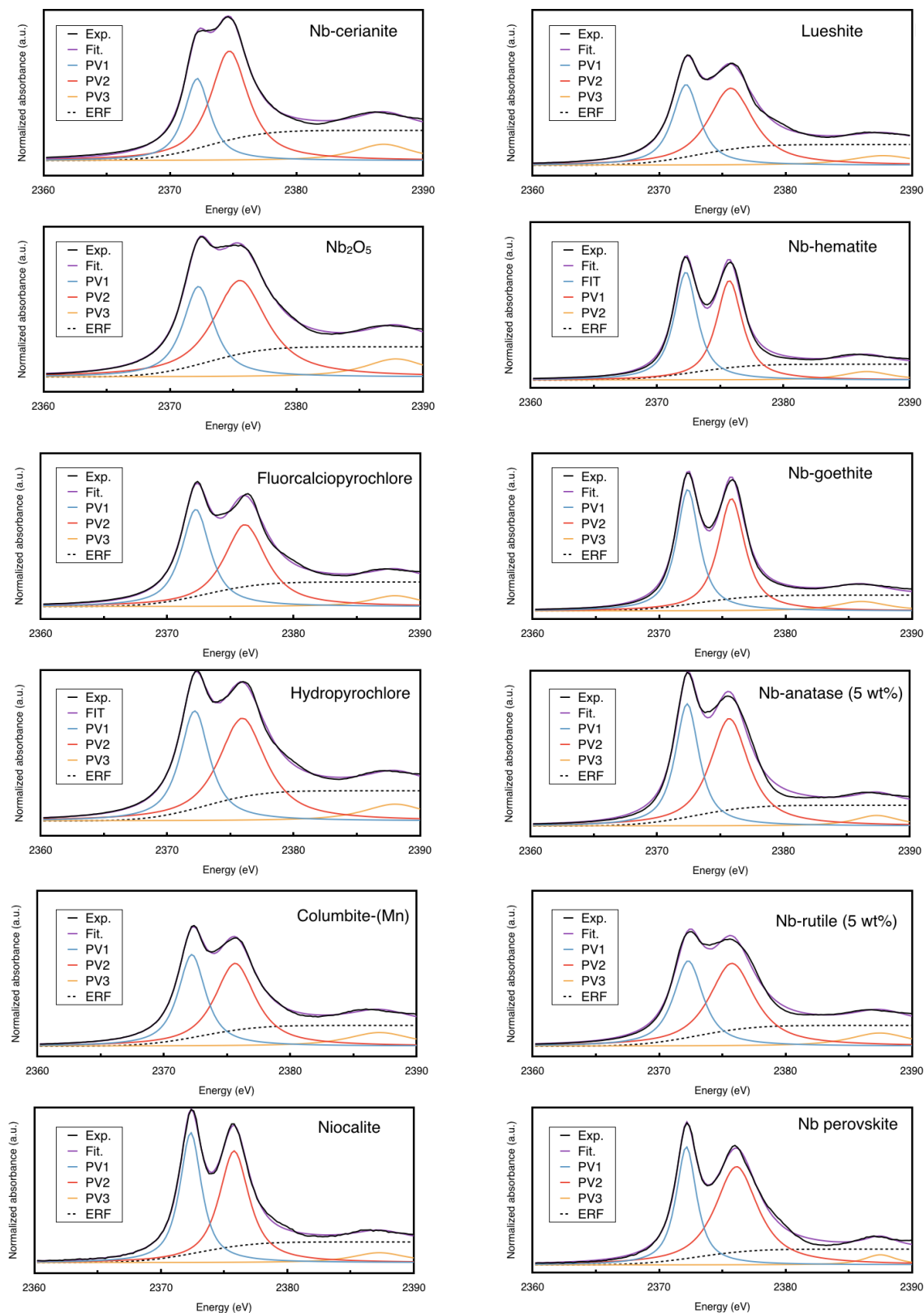


FIGURE 1 – Déconvolution des spectres au seuil  $L_3$  du Nb avec trois fonctions psued-Voigt (PV1, PV2, PV3) et une fonction erreur (ERF). Le spectre expérimental (Exp.) et le résultat de l'ajustement (Fit.) sont en noir et violet, respectivement.

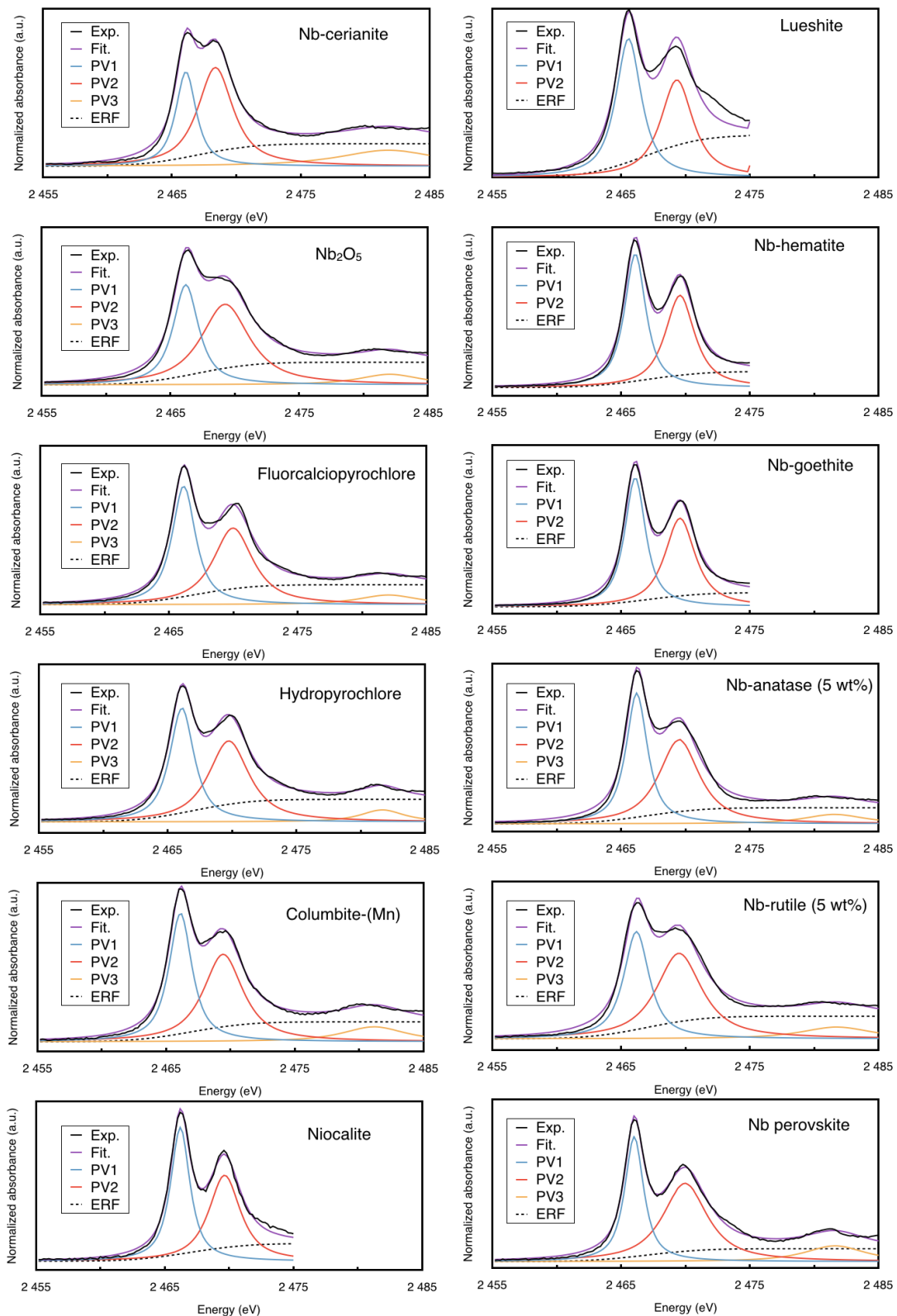


FIGURE 2 – Déconvolution des spectres au seuil  $L_2$  du Nb avec trois fonctions psued-Voigt (PV1, PV2, PV3) et une fonction erreur (ERF). Le spectre expérimental (Exp.) et le résultat de l'ajustement (Fit.) sont en noir et violet, respectivement.

La déconvolution des spectres XANES permet la comparaison de la différence de positions entre les structures A et B ( $\Delta E$ ), de la largeur totale à mi-hauteur de la structure B par rapport à la structure A ( $FWHM_{B/A}$ ) et du rapport d'intensité ( $I_A/I_B$ ) entre les seuils  $L_3$  et  $L_2$  (Fig. 3). Les valeurs de  $\Delta E(L_2)$  et  $\Delta E(L_3)$ ,  $FWHM_{B/A}(L_2)$  et  $FWHM_{B/A}(L_3)$ , ainsi que  $I_A/I_B(L_2)$  et  $I_A/I_B(L_3)$  présentent des corrélations significatives ( $R^2 = 0,94, 0,95, 0,93$  respectivement).

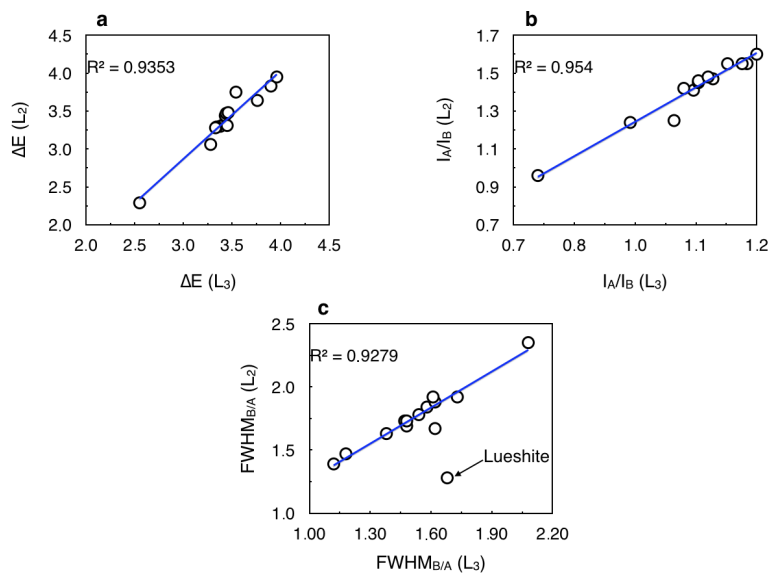


FIGURE 3 – Corrélation de (a)  $\Delta E$ , (b)  $I_A/I_B$  et (c)  $FWHM_{B/A}$  entre les seuils  $L_3$  et  $L_2$ . Le coefficient de corrélation de Pearson est d'environ 0,93 après exclusion des données de Lueshire.

Le rapport de branchement ( $I[L_3]/I[L_2]$ ) est déterminé en se basant sur les structures  $A_3$  et  $A_2$  car elles sont moins sujettes à l'élargissement observé dans le cas des structures  $B_3$  et  $B_2$ . Au lieu d'utiliser l'intensité relative des structures, nous considérons leurs aires obtenues par la procédure d'ajustement, ce qui donne une meilleure mesure de leur intensité (Scherz et al., 2005). Les rapports de branchement varient de 1,5 à 2,6 avec une moyenne de 1,87. La concordance du rapport de branchement avec la valeur statistique attendue de 2 est également observée pour d'autres éléments 4d tels que  $Zr^{4+}$  et  $Mo^{6+}$ , car les intégrales de Slater-Condon des éléments 4d sont trop petites pour influencer le rapport de branchement des bords  $L_3$  et  $L_2$  (De Groot et al., 1994).

Contrairement à ce qui est attendu de l'augmentation de l'effet Auger au seuil  $L_2$ , qui devrait renforcer l'élargissement des structures, les largeurs des structures  $A_2$  sont plus petites que celles de  $A_3$  (respectivement 2,0 et 2,4 eV), tandis que celles de  $B_2$  et  $B_3$  sont similaires (respectivement 3,53 et 3,67 eV). Cette tendance se traduit par une plus grande  $FWHM_{B/A}$  au seuil  $L_2$ . Cet élargissement est lié à des transitions de faible intensité accompagnant la transition  $t_{2g}$  au seuil  $L_3$ . Bien que cette spécificité ne soit pas souvent observée dans la littérature, des largeurs plus importantes des caractéristiques du seuil  $L_3$  par rapport à celles du seuil  $L_2$  ont été mentionnées dans le cas du Nb pour le composé  $Nb_2O_5$  (Sugiura et al., 1988) et d'autres éléments 4d tels que Sr, Zr, Ru, Rh, Pd (Schaaffs et al., 1957; Sugiura et al., 1987). Cela met en évidence les différences dans le trou de cœur créé dans les niveaux  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$ , ce qui entraîne des effets différents sur les états finaux entre les éléments 3d et 4d.

Reference	L <sub>3</sub> -edge					L <sub>2</sub> -edge				
	Amplitude	Center (eV)	Width (eV)	Intensity		Amplitude	Center (eV)	Width (eV)	Intensity	
Nb-anatase (1 % wt Nb)	PV1	8.92	1.20	2.48	PV1	4.68	2466.22	1.02	1.52	
	PV2	12.80	1.89	2.26	PV2	5.81	2469.52	1.89	1.03	
	PV3	1.95	2.43	0.27	PV3	0.95	2481.40	2.76	0.12	
Nb-anatase (5 % wt Nb)	PV1	7.97	1.13	2.36	PV1	4.84	2466.22	0.99	1.63	
	PV2	11.33	1.82	2.08	PV2	5.87	2469.51	1.87	1.05	
	PV3	1.31	2.15	0.20	PV3	1.00	2481.58	2.85	0.12	
Nb-anatase (10 % wt Nb)	PV1	8.10	1.12	2.40	PV1	5.04	2466.21	0.99	1.70	
	PV2	11.41	1.81	2.10	PV2	6.27	2469.49	1.90	1.10	
	PV3	1.36	2.21	0.21	PV3	1.20	2481.70	3.09	0.13	
Columbite-(Mn)	PV1	6.92	1.30	1.77	PV1	4.13	2466.11	1.06	1.30	
	PV2	9.25	1.93	1.60	PV2	4.85	2469.43	1.83	0.88	
	PV3	2.41	3.06	0.26	PV3	1.32	2481.15	2.94	0.15	
Fluorocalciopyrochlore	PV1	6.41	1.35	1.58	PV1	3.91	2466.15	1.09	1.20	
	PV2	8.02	2.00	1.34	PV2	4.25	2469.97	1.83	0.77	
	PV3	1.28	2.41	0.18	PV3	0.81	2482.05	2.81	0.10	
Hydroxyprochlore	PV1	6.10	1.39	1.46	PV1	3.43	2466.11	1.13	1.01	
	PV2	9.20	2.25	1.36	PV2	4.06	2469.76	1.88	0.72	
	PV3	2.01	3.03	0.22	PV3	0.64	2481.68	2.00	0.11	
Nb perovskite	PV1	8.72	0.97	2.99	PV1	5.07	2466.02	0.88	1.93	
	PV2	15.12	2.02	2.49	PV2	7.46	2469.97	2.06	1.21	
	PV3	1.20	1.55	0.26	PV3	2.04	2481.62	2.79	0.24	
Luoshite	PV1	5.97	1.27	1.56	PV1	2.33	2465.78	1.18	0.66	
	PV2	9.54	2.14	1.49	PV2	2.08	2469.53	1.50	0.46	
	PV3	1.79	3.21	0.19	PV3	/	/	/	/	
Nb-cerianite	PV1	3.95	1.21	1.09	PV1	2.39	2466.09	0.95	0.84	
	PV2	7.80	1.79	1.46	PV2	4.31	2468.38	1.63	0.88	
	PV3	1.78	2.74	0.22	PV3	1.95	2481.82	4.58	0.14	
Nb-goethite	PV1	9.93	1.07	3.08	PV1	5.32	2466.09	0.96	1.84	
	PV2	10.82	1.27	2.84	PV2	5.33	2469.58	1.41	1.26	
	PV3	1.83	2.54	0.24	PV3	/	/	/	/	
Nb-hematite	PV1	9.01	1.10	2.74	PV1	4.92	2466.10	0.99	1.67	
	PV2	9.30	1.23	2.52	PV2	4.71	2469.57	1.37	1.15	
	PV3	1.49	2.33	0.21	PV3	/	/	/	/	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PV1	5.28	1.47	1.20	PV1	3.13	2466.19	1.17	0.89	
	PV2	9.75	2.54	1.28	PV2	4.82	2469.25	2.24	0.72	
	PV3	2.11	2.93	0.24	PV3	0.80	2482.04	2.86	0.09	
Niocalite	PV1	7.77	1.03	2.51	PV1	4.06	2466.21	0.90	1.51	
	PV2	9.20	1.42	2.16	PV2	4.26	2469.65	1.46	0.97	
	PV3	1.48	2.58	0.19	PV3	/	/	/	/	
Nb-rutile	PV1	6.88	1.39	1.65	PV1	3.37	2466.19	1.18	0.95	
	PV2	10.31	2.14	1.60	PV2	4.79	2469.50	2.10	0.76	
	PV3	2.17	2.85	0.25	PV3	1.02	2481.75	3.28	0.10	

TABLE 1 – Paramètres des fonctions pseudo-Voigt (PV1, PV2, PV3) utilisés dans la procédure d'ajustement.

## ANNEXE D

# SUPLÉMENTS DE L'ARTICLE SUR L'ÉTUDE DES SPECTRES XANES AU SEUIL K DU NB

Compléments sur les données cristallographiques de l'affinement de structure de l'hydropyrochlore par diffraction des rayons X

Refinement of the structure	
Empirical formula	Nb <sub>1.9</sub> O <sub>8.75</sub> Sr <sub>0.07</sub> Ti <sub>0.1</sub>
Formula weight	327.45
Temperature/K	293
Crystal system	cubic
Space group	Fd $\bar{3}$ m
a/Å	10.5690(10)
b/Å	10.5690(10)
c/Å	10.5690(10)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	90
$\gamma$ /°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	1180.6(3)
Z	8
$\rho_{calc}$ g/cm <sup>3</sup>	3.685
$\mu$ /mm	4.460
F(000)	1222.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.1 × 0.1 × 0.05
Radiation	Mo K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 range for data collection/°	6.678 to 56.162
Index ranges	-8 h 14, -12 k 14, -9 l 11
Reflections collected	615
Independent reflections	89 [ $R_{int}$ = 0.0342, $R_{sigma}$ = 0.0164]
Data/restraints/parameters	89/0/10
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.309
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1$ = 0.0395, $wR_2$ = 0.0831
Final R indexes [all data]	$R_1$ = 0.0452, $wR_2$ = 0.0881
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.38/-1.34

TABLE 1 – Crystallographic data and structure refinement of hydropyrochlore sample.

Atom	x	y	z	U(eq)
Nb	2500	5000	7500	40.8(6)
Ti	2500	5000	7500	40.8(6)
O3	3750	5623(5)	8750	30.9(10)
O2	5000	7500	7500	37(2)
O1	6250	6250	6250	199(16)
Sr	6250	6250	6250	199(16)

TABLE 2 – Fractional atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalized  $U_{IJ}$  tensor.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Nb	40.8(6)	40.8(6)	40.8(6)	6.0(3)	-6.0(3)	6.0(3)
Ti	40.8(6)	40.8(6)	40.8(6)	6.0(3)	-6.0(3)	6.0(3)
O3	30.7(15)	31(3)	30.7(15)	0	-2.8(18)	0
O2	37(2)	37(2)	37(2)	6(2)	-6(2)	-6(2)
O1	199(16)	199(16)	199(16)	0	0	0
Sr	199(16)	199(16)	199(16)	0	0	0

TABLE 3 – Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form :  $-2\pi^2[h^2a^*U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+]$ ...

Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$
Nb01	O31	1.9811(16)	Nb01	O35	1.9811(16)
Nb01	O32	1.9811(17)	O3	Nb016	1.9811(16)
Nb01	O33	1.9811(16)	O3	Sr17	3.304(5)
Nb01	O34	1.9811(16)	O2	Sr17	2.2883(2)

TABLE 4 – Bond lengths.

Atom	Atom	Atom	Angle/	Atom	Atom	Atom	Angle/
O31	Nb01	O3	180.0	O32	Nb01	O35	90.06(19)
O3	Nb01	O32	89.94(19)	O34	Nb01	O35	89.94(19)
O3	Nb01	O33	89.94(19)	O31	Nb01	O32	90.06(19)
O32	Nb01	O33	89.94(19)	O33	Nb01	O35	180.0
O3	Nb01	O34	90.06(19)	Nb01	O3	Nb016	141.1(3)
O31	Nb01	O33	90.06(19)	Nb01	O3	Ti016	141.1
O31	Nb01	O34	89.94(19)	Nb01	O3	Sr17	109.43(13)
O34	Nb01	O33	90.06(19)	Nb016	O3	Sr17	109.43(13)
O3	Nb01	O35	90.06(19)	Ti016	O3	Nb016	0.0
O34	Nb01	O32	180.0	Ti016	O3	Sr17	109.43(13)
O31	Nb01	O35	89.94(19)				

TABLE 5 – Bond angles.

## Ajustement couche par couche des données EXAFS du spectre d'hydropyrochlore avec une seule couche d'atomes d'oxygène

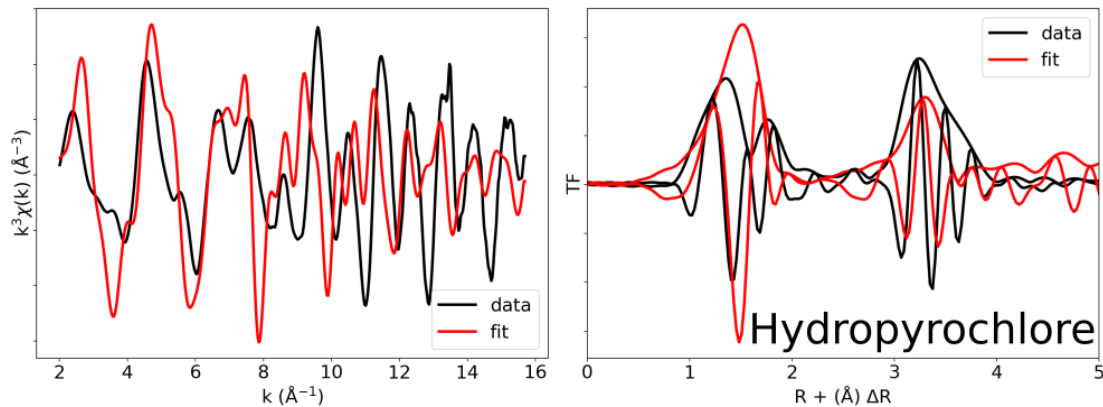


FIGURE 1 – Ajustement des données EXAFS de l'hydropyrochlore avec une seule couche d'oxygènes comme déterminé par l'affinement des données diffraction des rayons X. Il n'est pas possible d'ajuster les spectres expérimentaux à partir des données cristallographiques de cette structure.

## Transformée de Fourier d'un spectre EXAFS de goethite substitué au Nb

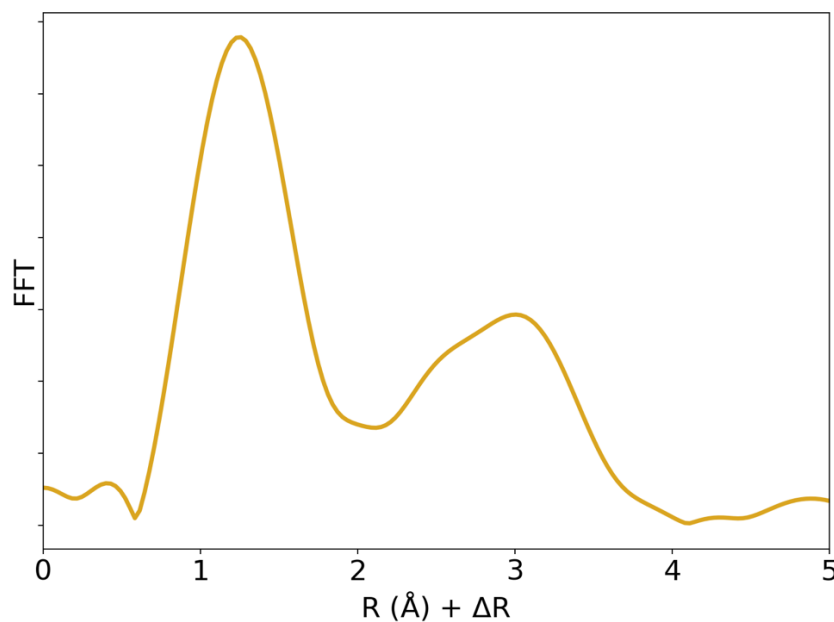


FIGURE 2 – Transformée de Fourier d'un spectre EXAFS de goethite substitué au Nb.





## ANNEXE E

# SUPPLÉMENTS DE L'ARTICLE SUR L'ÉTUDE DE LA MOBILITÉ DU Nb DANS LE PROFIL DE PITINGA

### Justification du choix de l'élément invariant dans le profil de Pitinga

Le choix d'utiliser Th comme élément invariant a été effectué après avoir calculé des bilans de masse en considérant différents éléments comme étant immobiles, comme recommandé par Brantley et Lebedeva (2011). Nous avons calculé et représenté le transport de la fonction de fraction de masse  $\tau$  en supposant que Sn, Ti et Ta étaient immobiles (Fig. 1). Pour chaque élément, nous avons interprété les résultats obtenus à la lumière des observations minéralogiques. En utilisant Sn comme élément invariant, les valeurs de  $\tau_{Zr}$  (-0,88) et  $\tau_{Ti}$  (-0,92) indiqueraient une perte extrême qui ne correspond pas à la relative abondance de zircon et d'oxydes de Ti observés au MEB (Fig. 2a,b). Avec Ti en élément invariant,  $\tau_{Sn}$  est extrêmement élevé dans les horizons supérieurs (environ +12) et ne correspond pas avec la relative rareté de la cassitérite dans ces horizons (Fig. 2c). Les valeurs de  $\tau_{Nb}$  proches de 0 ( $\pm 20\%$ ), lorsque l'on fait l'hypothèse que Ta est immobile, soutiennent l'association du Nb et du Ta dans les minéraux secondaires (oxydes de Ti et de Fe) ainsi que dans la columbite. Comme la columbite n'est pas issue de l'altération *in situ* de la roche mère mais du transport latéral de latérites à columbite présentant des inclusions de cassitérite et de minéraux enrichis en U et Th (Fig. 2d,e), utiliser Ta maximiserait la perte d'éléments immobiles comme c'est le cas avec Sn. Bien qu'il soit peu probable que Th soit complètement immobile, à la lumière de ces calculs et des preuves minéralogiques, il apparaît comme l'élément le moins mobile. De plus, en raison de la plus faible différence de concentration entre le granite à biotite étudié et le granite minéralisé, il est probablement aussi le moins affecté par le transport latéral dans le profil étudié (Table 1).

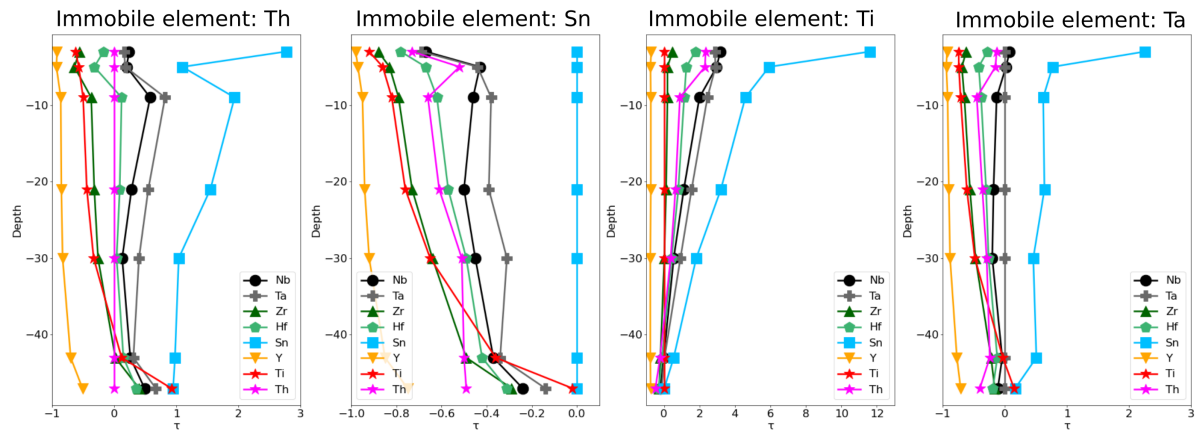


FIGURE 1 – Comparaison des calculs de bilan de masse en considérant différents invariants chimiques (Th, Sn, Ti, Ta).

Échantillon	Granite à biotite	Granite à albite (minéralisé)	Ratio
SiO <sub>2</sub> (wt%)	73,16	64,29	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,59	14,06	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,81	3,26	
MnO	0,03	0,05	
MgO	0,10	<L.D.	
CaO	0,88	<L.D.	
Na <sub>2</sub> O	4,13	8,41	
K <sub>2</sub> O	5,60	4,50	
TiO <sub>2</sub>	0,19	0,04	
Hf (ppm)	12,8	235,0	18
Nb	45,5	1262,0	28
Pb	66,9	598,0	9
Sc	2,9	2,3	1
Sn	12,4	2936,0	237
Ta	6,4	200,0	31
Th	95,2	571,0	6
U	31,4	392,6	13
V	2,2	<L.D.	/
W	8,1	7,2	1
Y	169,0	80,6	0
Zr	348,0	3525,2	10
La	103,3	19,6	0
Ce	203,2	85,9	0
Pr	21,1	10,5	0
Nd	68,1	27,5	0
Sm	12,3	12,0	1
Eu	0,5	0,2	0
Gd	11,1	9,5	1
Tb	2,4	4,0	2
Dy	19,6	35,2	2
Ho	5,1	8,7	2
Er	18,0	30,8	2
Tm	3,5	6,1	2
Yb	25,1	45,3	2
Lu	3,6	6,5	2

TABLE 1 – Comparaison des concentrations chimiques du granite à biotite présenté Chapitre 4 avec celui du faciès à albite minéralisé de la région de Pitinga.

## Résultats des calculs de bilan de masse du profil Pitinga

$\epsilon$ (Ferr. Dur. 1)	$\epsilon$ (Ferr. Dur. 2)	$\epsilon$ (Baux. 1)	$\epsilon$ (Baux. 2)	$\epsilon$ (Lat. Hor. 1)	$\epsilon$ (Clay. Mott. 1)	$\epsilon$ (Clay. Mott. 2)
-0,84	-0,88	-0,84	-0,76	-0,71	-0,25	0,94

TABLE 2 – Évolution de l'index de déformation volumétrique  $\epsilon$  le long du profil d'altération.

	$\tau$ (Ferr. Dur.1)	$\tau$ (Ferr. Dur.2)	$\tau$ (Baux.1)	$\tau$ (Baux.2)	$\tau$ (Lat. Hor. 1)	$\tau$ (Clay. Mott.1)	$\tau$ (Clay. Mott.2)
SiO <sub>2</sub>	-0,97	-0,98	-0,96	-0,93	-0,91	-0,78	-0,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,80	-0,83	-0,71	-0,62	-0,52	-0,05	1,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	-0,04	-0,53	-0,51	-0,38	-0,20	0,45
MnO	-0,94	-0,95	-0,92	-0,91	-0,88	-0,88	-0,68
MgO	-0,99	-0,99	-0,99	-0,99	-0,98	-0,96	-0,90
CaO	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-0,99
Na <sub>2</sub> O	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00
K <sub>2</sub> O	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-0,99
TiO <sub>2</sub>	-0,70	-0,70	-0,47	-0,39	-0,27	0,28	0,92
As	0,22	-0,43	-0,66	-0,61	-0,50	0,30	2,59
Be	-0,99	-0,99	-0,98	-0,98	-0,98	-0,93	-0,84
Bi	2,99	3,42	2,90	2,05	2,79	10,48	2,14
Cd	-0,76	-0,80	-0,69	-0,67	-0,61	-0,47	-0,42
Co	-0,96	-0,98	-0,97	-0,96	-0,95	-0,97	-0,77
Cr	-0,73	-0,68	-0,88	-0,91	-0,94	-0,97	-0,92
Cs	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-0,99	-0,99	-0,94
Cu	-0,74	-0,79	-0,89	-0,79	-0,82	-0,34	-0,49
Ga	-0,62	-0,57	-0,50	-0,44	-0,33	0,12	0,92
Ge	-0,86	-0,91	-0,92	-0,89	-0,85	-0,75	-0,29
Hf	-0,17	-0,32	0,12	0,09	0,04	0,15	0,36
In	2,03	2,55	2,40	1,61	1,39	0,64	-0,05
Mo	4,73	3,89	0,73	1,02	1,25	9,76	3,02
Nb	0,24	0,20	0,58	0,28	0,13	0,26	0,49
Pb	-0,95	-0,96	-0,95	-0,95	-0,94	-0,79	-0,68
Rb	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-0,98
Sb	0,57	0,07	-0,56	-0,52	-0,36	0,22	0,53
Sc	-0,72	-0,74	-0,66	-0,59	-0,51	-0,18	0,61
Sn	2,77	1,10	1,94	1,55	1,04	0,98	0,95
Ta	0,16	0,18	0,82	0,55	0,40	0,31	0,67
Th	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	-0,96	-0,97	-0,93	-0,93	-0,91	-0,79	-0,75
V	2,86	3,10	0,21	0,02	-0,06	-0,16	0,74
W	-0,42	-0,50	-0,52	-0,59	-0,52	-0,20	0,97
Y	-0,92	-0,93	-0,86	-0,85	-0,83	-0,70	-0,51
Zn	-0,96	-0,98	-0,94	-0,94	-0,92	-0,85	-0,68
Zr	-0,56	-0,64	-0,37	-0,32	-0,26	0,02	0,40
La	-0,99	-0,99	-0,98	-0,98	-0,98	-0,87	-0,95
Ce	-0,95	-0,98	-0,94	-0,91	-0,88	-0,77	-0,80
Pr	-0,99	-0,99	-0,98	-0,98	-0,97	-0,86	-0,95
Nd	-0,99	-0,99	-0,98	-0,98	-0,97	-0,86	-0,94
Sm	-0,98	-0,98	-0,96	-0,96	-0,95	-0,82	-0,83
Eu	-0,96	-0,97	-0,94	-0,94	-0,93	-0,82	-0,63
Gd	-0,95	-0,96	-0,92	-0,91	-0,89	-0,69	-0,53
Tb	-0,91	-0,92	-0,85	-0,84	-0,83	-0,61	-0,39
Dy	-0,88	-0,89	-0,81	-0,80	-0,79	-0,60	-0,38
Ho	-0,86	-0,88	-0,79	-0,78	-0,77	-0,61	-0,38
Er	-0,85	-0,87	-0,77	-0,76	-0,76	-0,61	-0,41
Tm	-0,83	-0,86	-0,75	-0,74	-0,73	-0,59	-0,40
Yb	-0,82	-0,85	-0,74	-0,73	-0,72	-0,54	-0,37
Lu	-0,82	-0,86	-0,75	-0,72	-0,71	-0,51	-0,32

TABLE 3 – Calculs de bilan masse dans le profil d'altération en considérant Th comme élément immobile de référence.

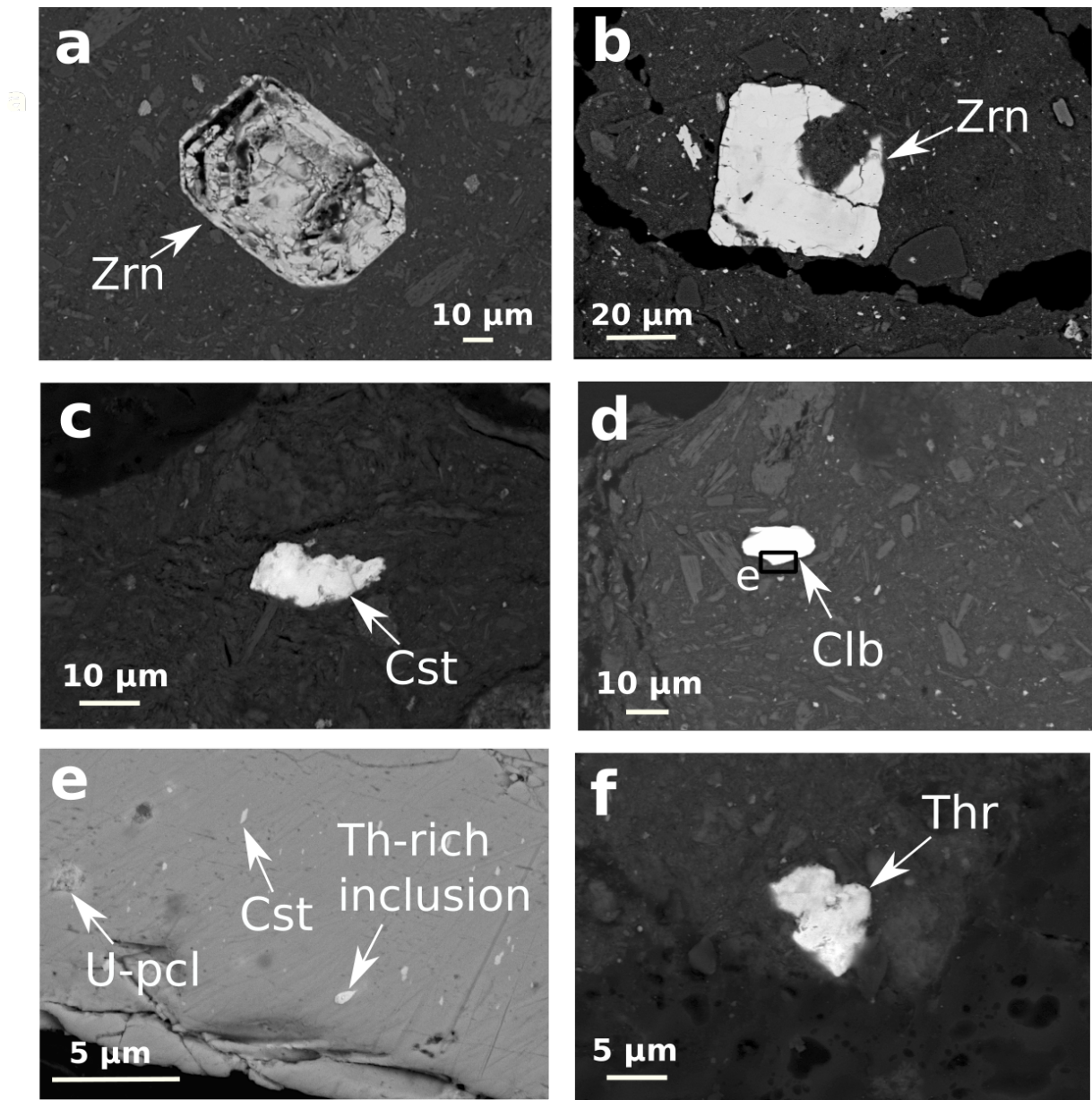


FIGURE 2 – Images MEB en électrons rétrodiffusés des minéraux porteurs d'éléments traces dans le profil d'altération. (a) et (b) Zircon (Zrn) altéré enrichi en Th; (c) Cristal de cassitérite (Cst) dans l'horizon latéritique peu affecté par l'altération.(d) Le cristal de columbite (Clb) présent dans l'horizon latéritique se distingue par sa taille et sa forme, qui diffèrent de celles de la columbite du granite étudié. De plus, (e) la présence d'inclusions de cassitérite et de minéraux enrichis en U (U-pcl) et Th met en évidence son origine externe au profil étudié. (f) Cristal de thorite (Thr) dans l'horizon bauxitique peu affecté par l'altération.

## Informations supplémentaires sur les combinaisons linéaires de spectres

Les combinaisons linéaires de spectres des échantillons de Pitinga ont été réalisés avec les spectres de la Fig. 3. Tandis que le spectre de la zone tachetée peut être ajusté avec seulement de l'ilménite et de l'anatase ou du rutile (Chapitre 4), les spectres des horizons bauxitiques et latéritiques ne sont pas ajustés avec ces composantes au seuil  $L_3$  (Fig. 4) et K (Fig. 5). L'ajout de la composante des oxydes de Fe enrichis en Nb est nécessaire pour reproduire les spectres expérimentaux comme démontré dans le Chapitre 4.

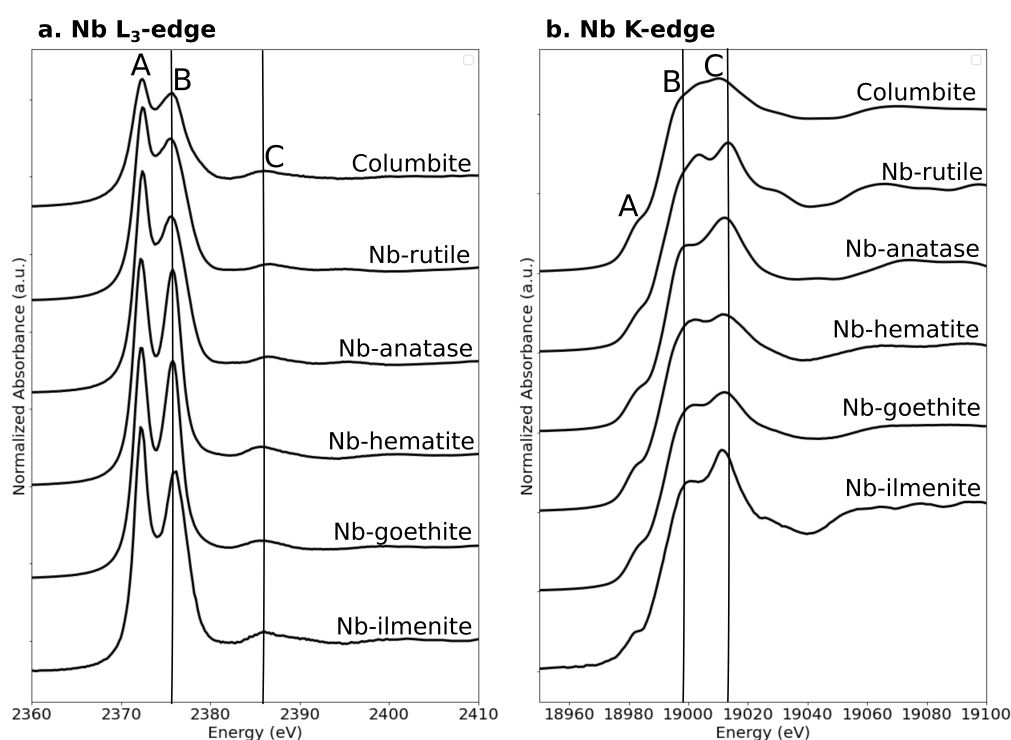


FIGURE 3 – Comparaison des spectres aux seuils  $L_3$  et K du Nb utilisés dans les combinaisons linéaires de spectres expérimentaux des échantillons de Pitinga.

Nous avons tenté d'ajuster le spectre du granite de Pitinga au seuil K en utilisant les spectres de référence de l'ilménite et du rutile. Cependant, cette combinaison ne permet pas d'obtenir un ajustement satisfaisant du spectre expérimental (Fig. 6). En effet, l'acquisition de spectres micro-focalisés acquis au seuil K sur l'ilménite de Pitinga met en évidence des différences significatives par rapport au spectre de référence (Fig. 7). En raison du caractère bruité du spectre micro-focalisé de l'ilménite, nous avons décidé de ne pas l'utiliser pour ajuster les spectres expérimentaux des échantillons. Malgré ce bruit, la similarité des rapports d'intensités des structures spectrales et de leurs positions confirme néanmoins l'importante contribution de l'ilménite à la spéciation du Nb.

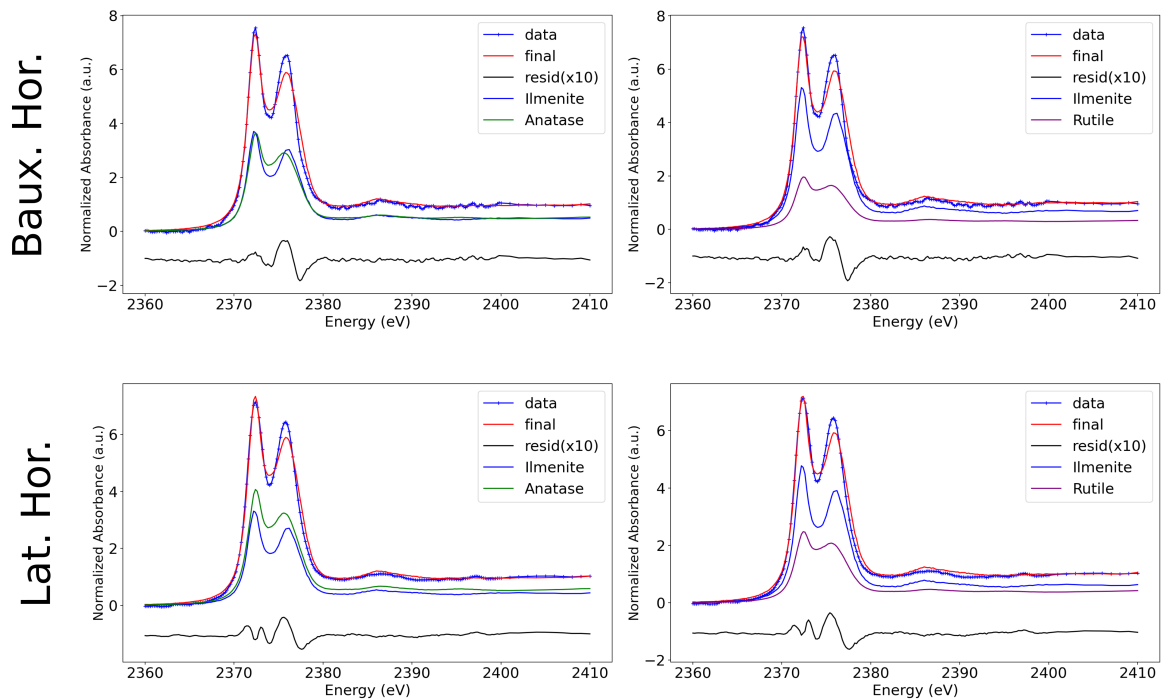


FIGURE 4 – Combinaisons linéaires des spectres des horizons latéritiques et bauxitiques au seuil  $L_3$  du Nb avec seulement des oxydes de Ti et de l'ilménite qui ne parviennent pas à ajuster les spectres expérimentaux.

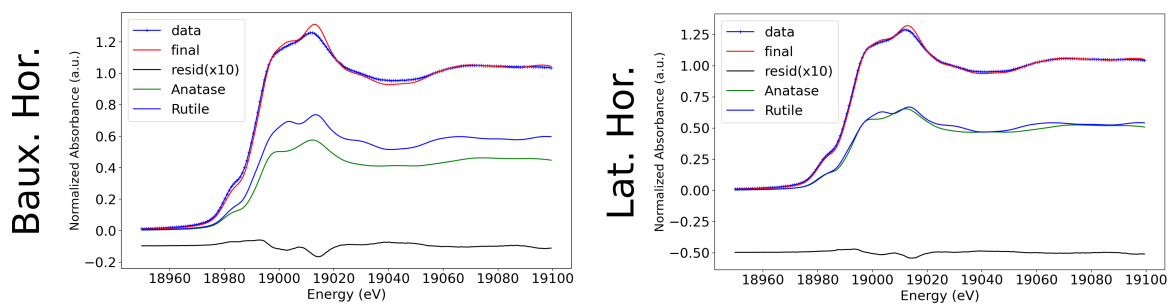


FIGURE 5 – Combinaisons linéaires des spectres des horizons latéritiques et bauxitiques au seuil K du Nb avec seulement des oxydes de Ti qui ne parviennent pas à ajuster les spectres expérimentaux. La combinaison n'a pas été testée avec le spectre de référence d'ilménite car celui-ci ne correspond au spectre micro-focalisé de l'ilménite de Pitinga.

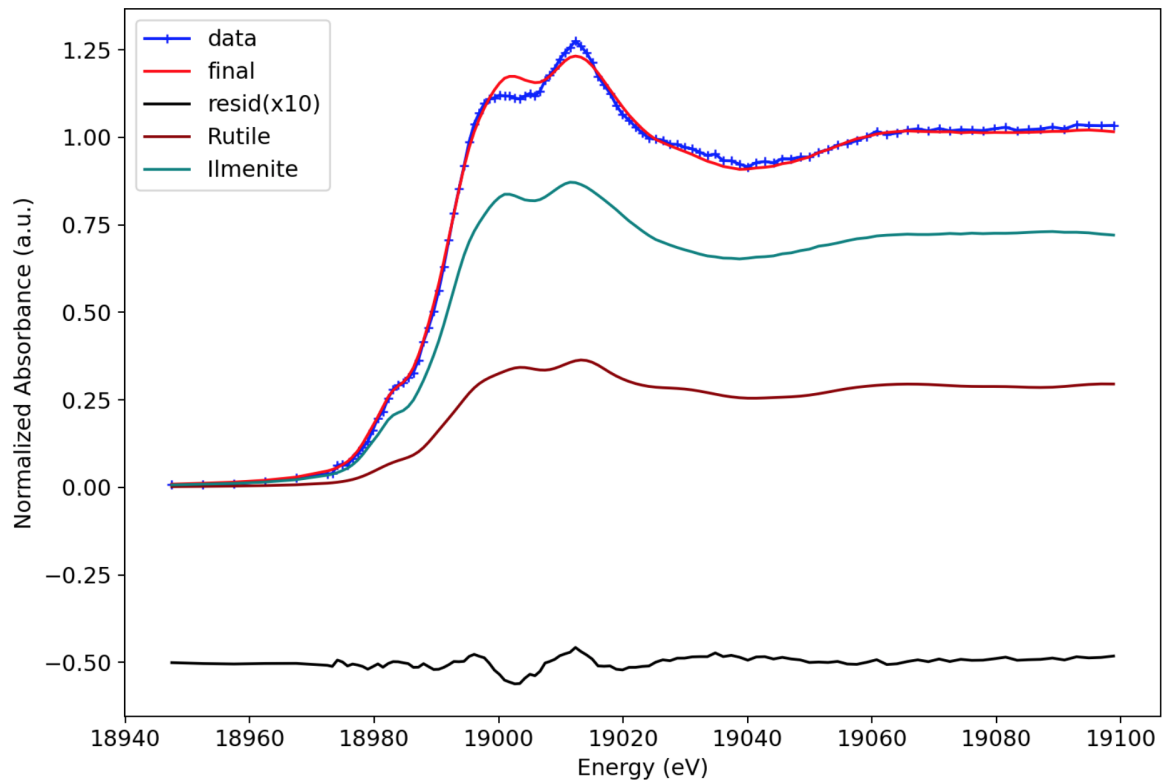


FIGURE 6 – Combinaison linéaire du spectre du granite de Pitinga avec les spectres de référence d’ilménite et de rutile. Des différences significatives existent entre le résultat de l’ajustement et le spectre expérimental.

Comme les spectres de l’hématite et de la goethite enrichis au Nb sont identiques au seuil  $L_3$  du Nb (Chapitre 3), nous avons tenté de déterminer lequel des oxydes de Fe était dominant dans le profil en utilisant le seuil K. Le spectre de goethite enrichi en Nb correspond mieux aux structures des spectres des échantillons de latérite que celui de l’hématite à Nb (Fig. 8). Bien que cette étude n’exclue pas l’existence d’hématite contenant du Nb, elle montre que la goethite contenant du Nb est prédominante à l’échelle du profil, conformément aux résultats obtenus par EPMA (Table 4.2.3).



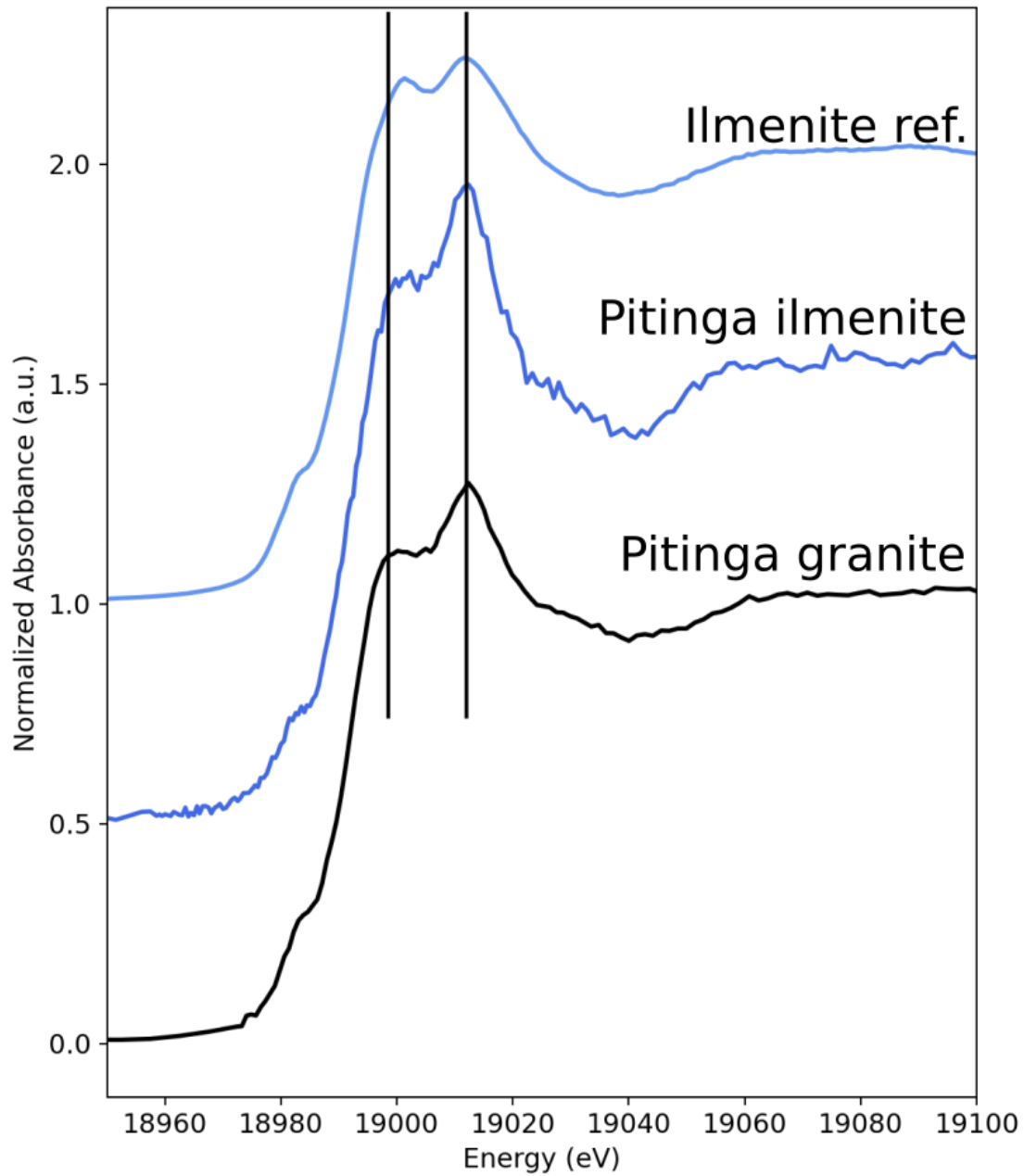


FIGURE 7 – Comparaison entre le spectre de référence de l’ilménite, celui de l’ilménite de Pitinga et celui du granite de Pitinga au seuil K du Nb. Le spectre micro-focalisé de Pitinga ressemble plus au spectre expérimental du granite que le spectre de référence de l’ilménite ne lui ressemble pas.

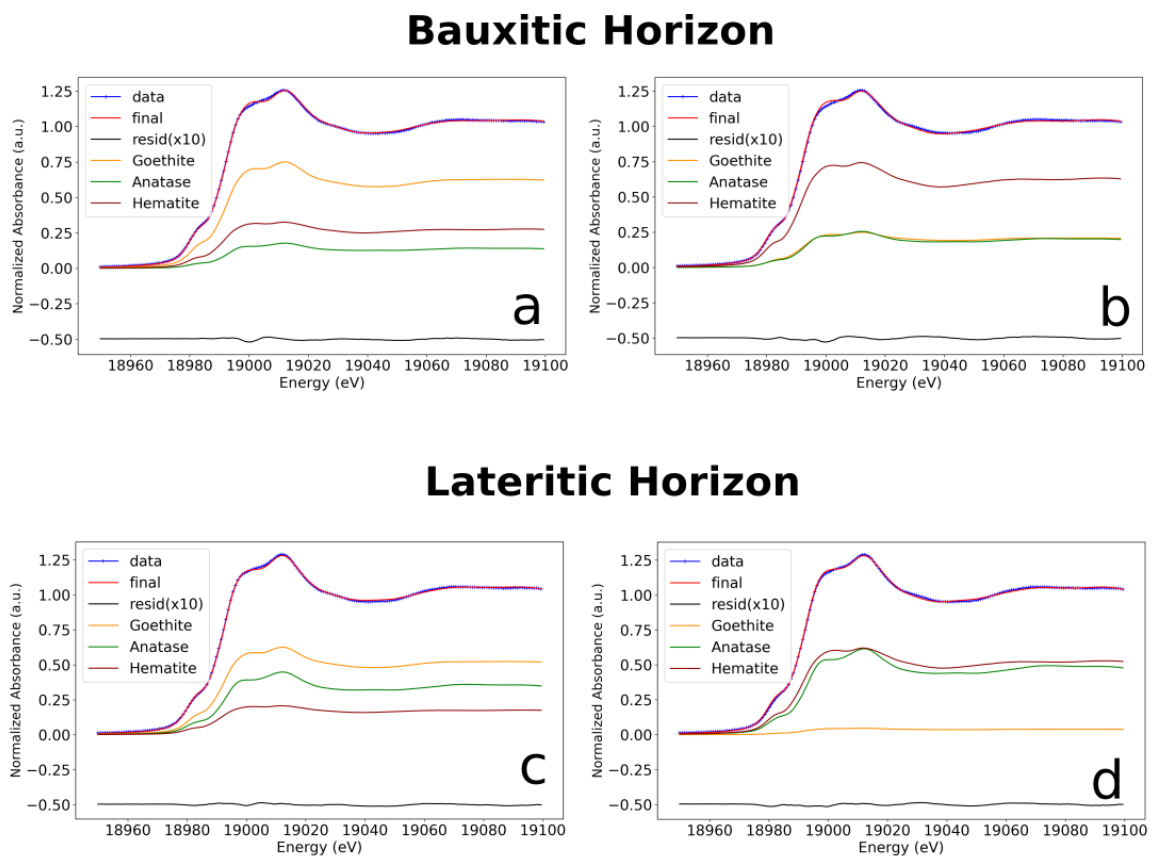


FIGURE 8 – Comparaison des spectres de référence de goethite et d'hématite enrichis en Nb avec les spectres expérimentaux des latérites.



## ANNEXE F

# SUPLÉMENTS DE L'ARTICLE SUR L'ÉTUDE DE LA MOBILITÉ DU Nb DANS LE PROFIL DE MORRO DOS SEIS LAGOS

### Spectra Raman des oxydes de Ti

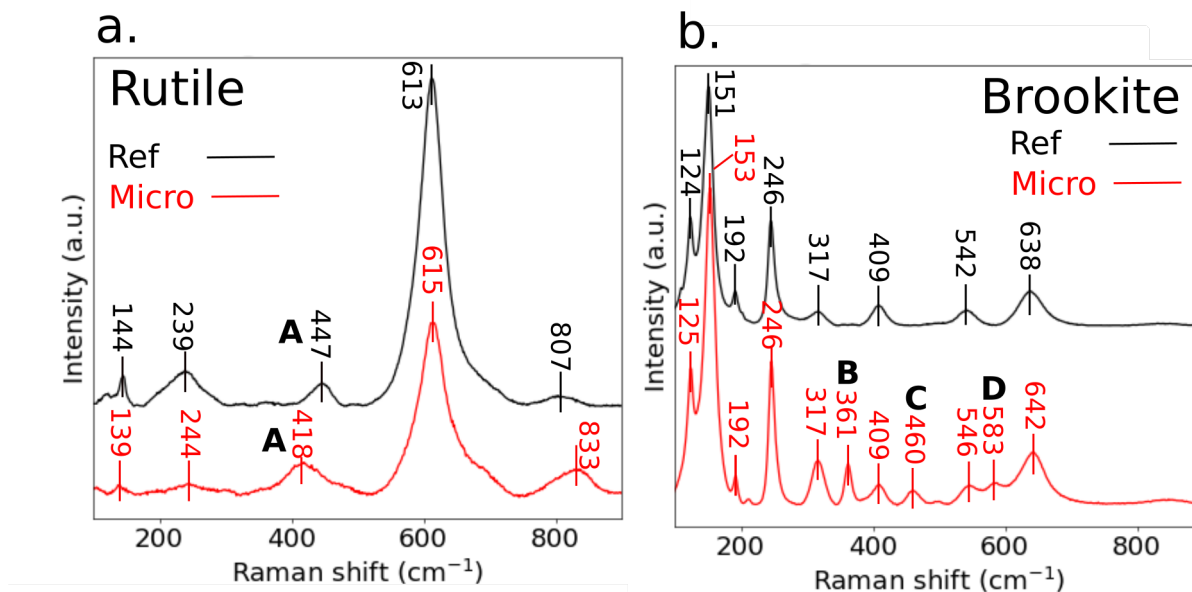


FIGURE 1 – Spectres Raman des oxydes de Ti contenant du Nb dans la carbonatite. Les spectres Raman microfocalisés et de référence sont représentés par des lignes rouges et noires, respectivement. Les spectres de rutile et de brookite utilisés pour la comparaison correspondent respectivement aux échantillons R050417 et R050363 de la base de données RRUFF (Lafuente et al., 2015). Les bandes B, C et D correspondent au spectre de l'échantillon de brookite R130225 (Lafuente et al., 2015).

Des spectres Raman ont été acquis afin d'identifier la nature des oxydes de Ti dans la carbonatite et le profil d'altération. Deux spectres Raman distincts ont été obtenus sur les

oxydes de Ti contenant du Nb (Fig. 1). Certains spectres sont similaires à ceux du rutile de référence (Fig. 1a) avec un déplacement du pic A vers une longueur d'onde plus faible ( $418\text{ cm}^{-1}$ ) attribué à la formation de lacunes résultant de la substitution de  $\text{Ti}^{4+}$  par  $\text{Nb}^{5+}$  (Liu et al., 2016). La plupart des pics Raman de l'autre spectre correspondent à ceux de la brookite (Fig. 1b). Les pics Raman B, C et D absents du spectre de référence (Fig. 1b) sont des bandes de faible intensité attribuées au mode  $B_{2g}$ , parfois trop faibles pour être visibles dans les spectres Raman de la brookite (Tompsett et al., 1995).

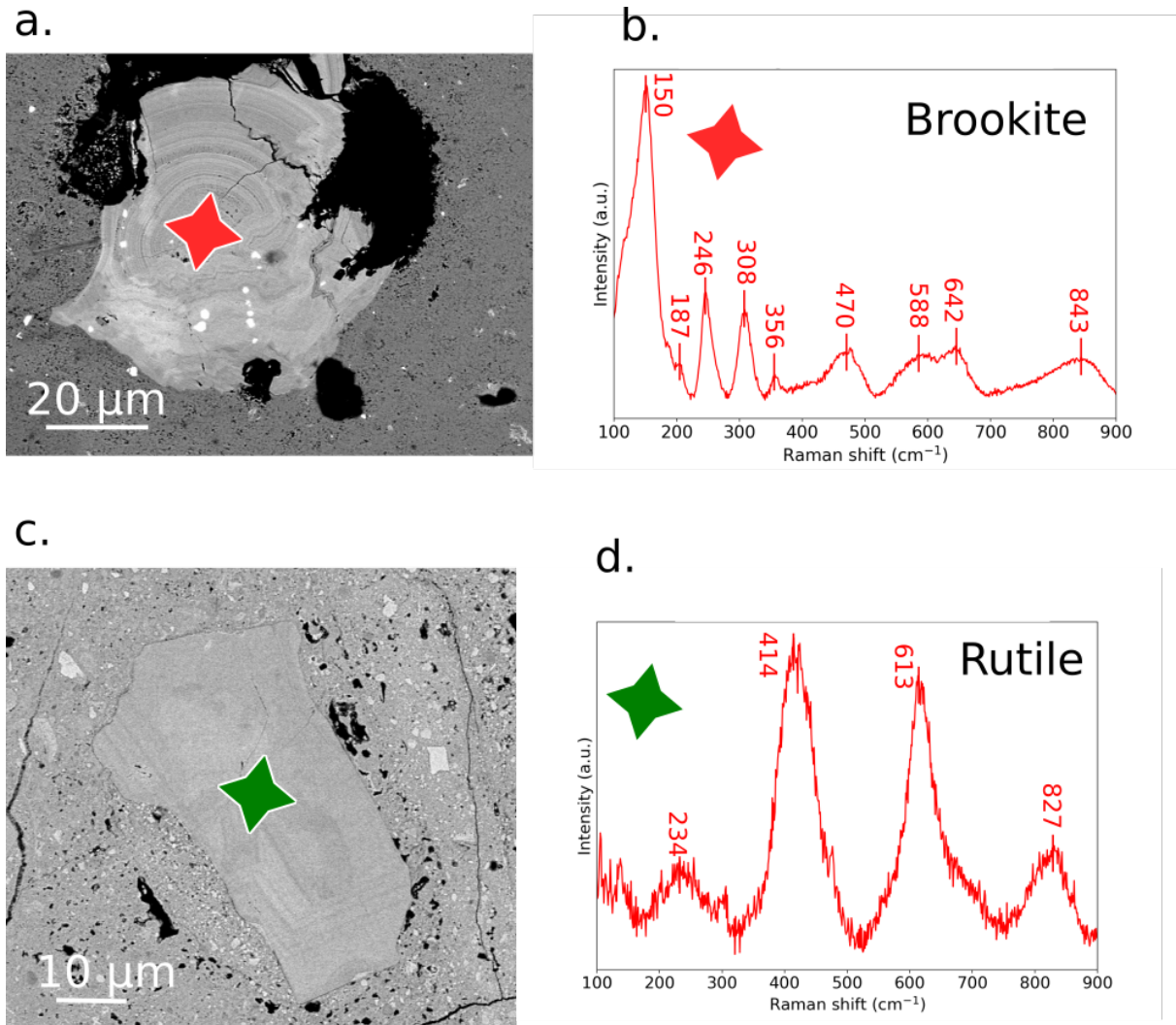


FIGURE 2 – Spectres Raman des oxydes de Ti contenant du Nb dans la latérite. (a) et (b) image en électrons rétrodiffusés d'une sphérule de Nb-brookite telle que (b) identifiée par spectroscopie Raman. (c) et (d) les cristaux automorphes aux zonations asymétriques correspondent à du Nb-rutile.

## Analyse microsonde des oxydes de Ti

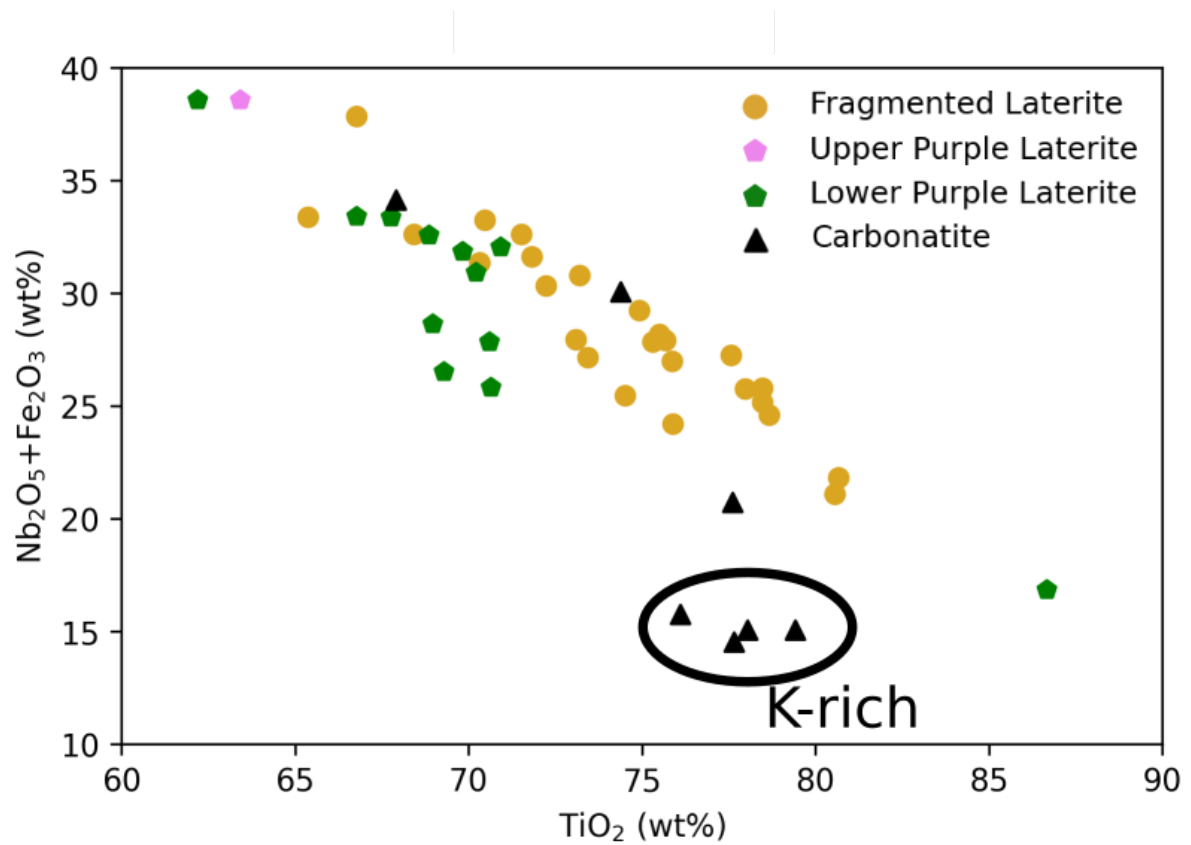


FIGURE 3 – Évolution de la concentration de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par rapport à  $\text{TiO}_2$  dans les oxydes de Ti contenant du Nb. Quatre analyses correspondant à des oxydes de Ti riches en K s'écartent de la tendance.

## Détail des diagrammes de diffraction des phases contenant du Nb formées au cours des processus de latéritisation

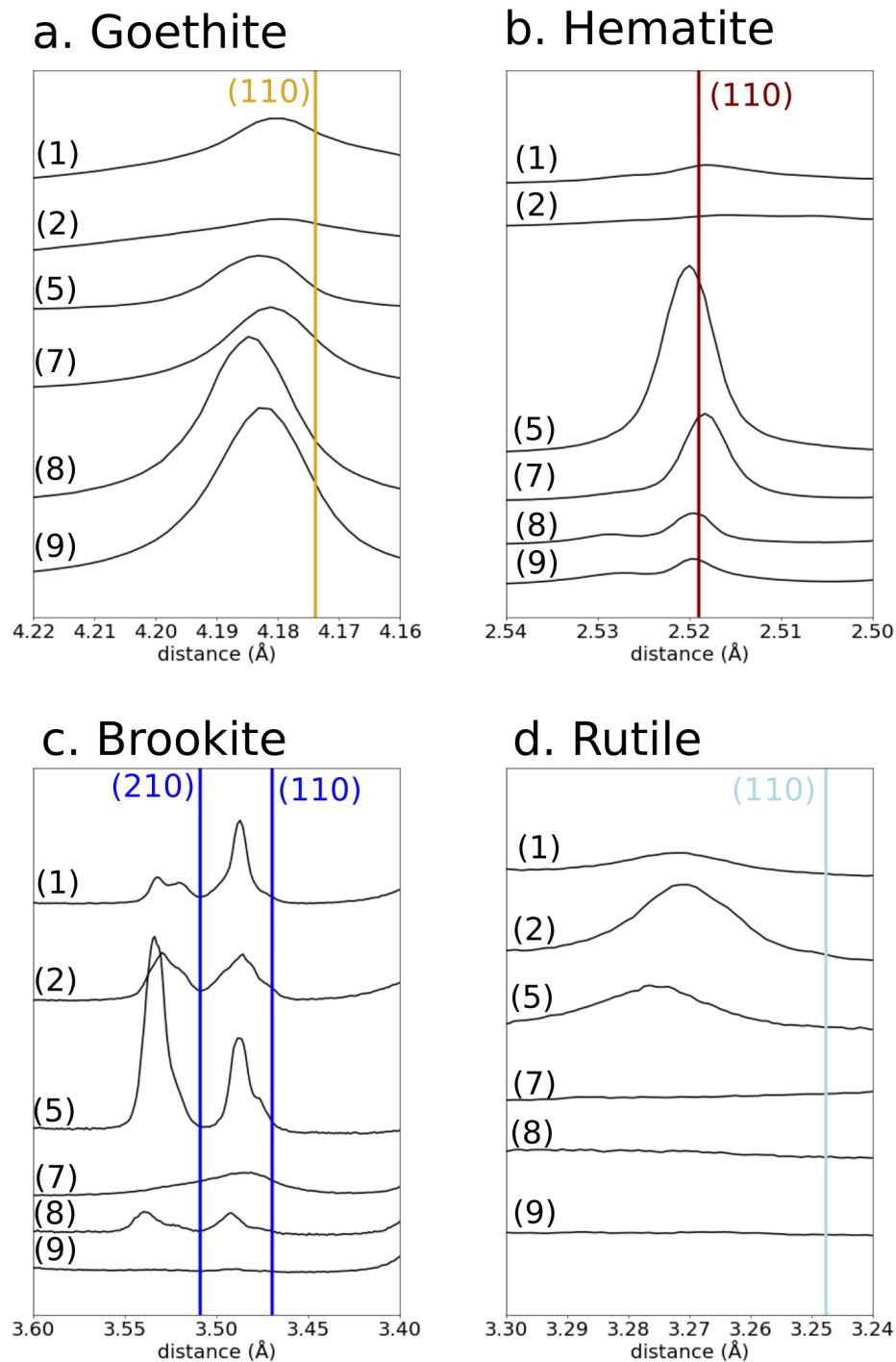


FIGURE 4 – Détails des principaux pics des diagrammes de diffraction des phases secondaires. Les lignes noires sont des données expérimentales et la ligne verticale correspond à la position attendue du pic indiqué dans de la goethite, de l'hématite, de la brookite et du rutile sans Nb.

## Simulation du spectre expérimental micro-XANES au seuil $L_3$ du Nb de la cérianite

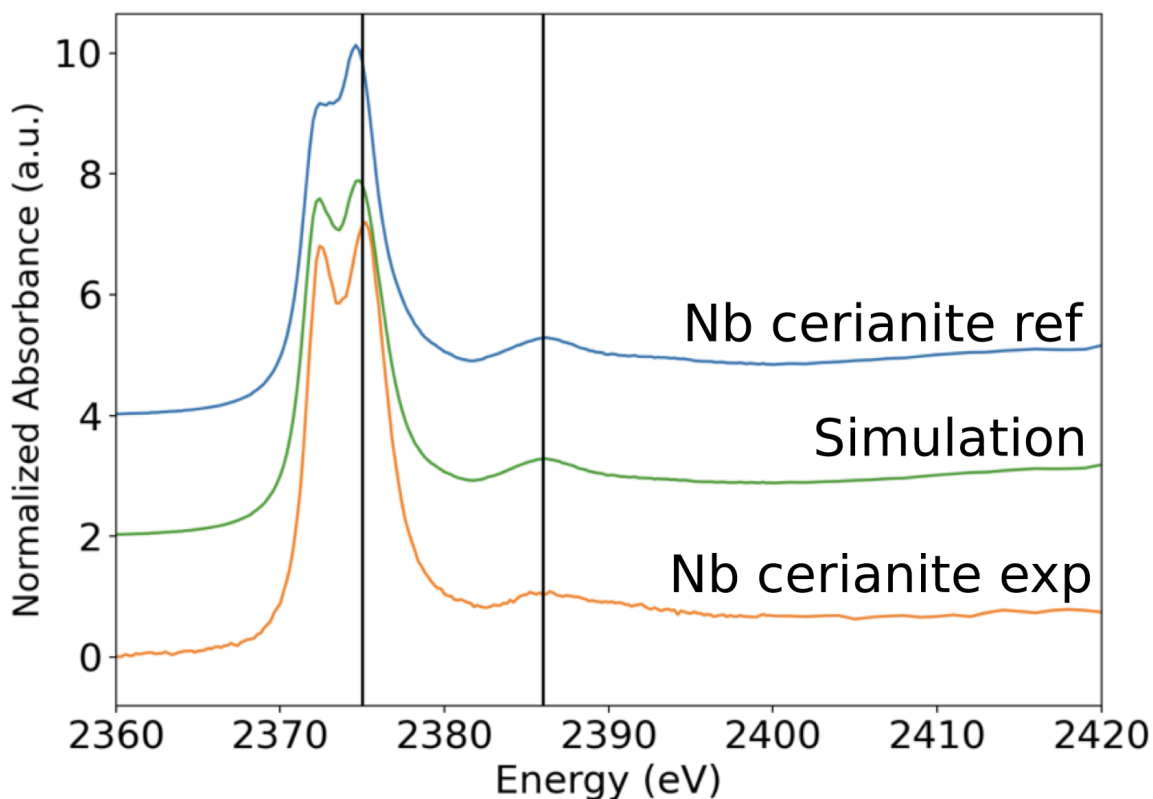


FIGURE 5 – Comparaison du spectre de référence de la Nb-cérianite (trait bleu) avec celui acquis dans la latérite du Morro dos Seis Lagos (trait orange). Le spectre expérimental est probablement un spectre hybride acquis sur un mélange d'oxydes de Fe et de cérianite comme le montre la meilleure correspondance d'un spectre modélisé avec 20 % de goethite et 80 % de cérianite avec (trait vert).

## Ajustement des données EXAFS du rutile avec les données cristallographiques de la brookite

L'ajustement du spectre du rutile avec les données de la brookite est de qualité similaire ( $\chi_R^2 = 1,82$ ) par rapport à celui de la structure du rutile ( $\chi_R^2 = 1,59$ ) présenté Chapitre 5. La possibilité d'ajuster le spectre du rutile en utilisant à la fois le rutile et la brookite comme références indique que la brookite a pu se transformer en rutile, tout en préservant la structure à courte et moyenne distance de la brookite. Des recherches supplémentaires seront nécessaires pour étudier la séquence de précipitation des oxydes de Ti dans la latérite.



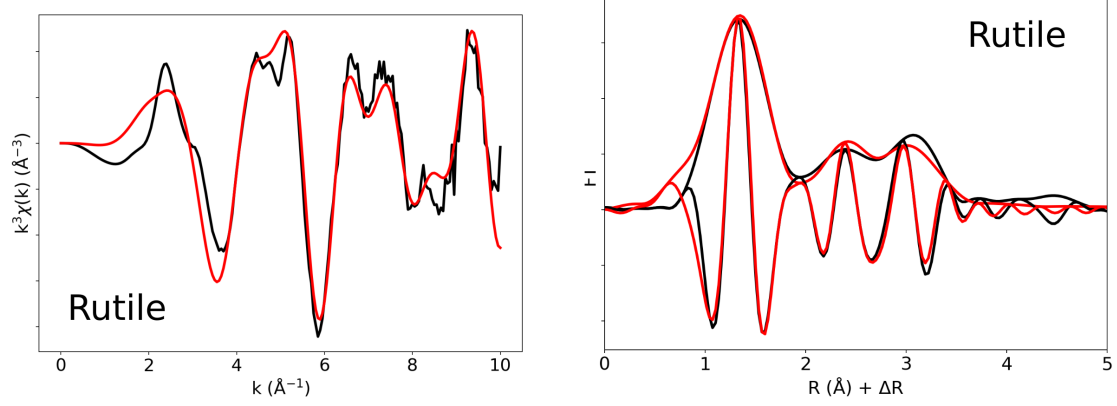


FIGURE 6 – Résultats de l’ajustement couche par couche des données EXAFS du Nb-rutile. Les spectres expérimentaux ont été ajustés à partir de la structure cristalline de la brookite. Les spectres expérimentaux et ajustés sont représentés par des lignes noire et rouge, respectivement.

Sample	$R_{calc}$ (Å)	$R_{ref}$ (Å) for brookite	N	$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	$\chi_R^2$
Nb-rutile	1.94 ( $\pm 0.009$ )	1.86–2.05	6 Nb–O	0.0005 ( $\pm 0.001$ )	-11 ( $\pm 2$ )	1.82
	2.78 ( $\pm 0.015$ )	2.95	3 Nb–Ti	0.010 ( $\pm 0.002$ )	–	
	3.57 ( $\pm 0.02$ )	3.52	4.0 Nb–Ti	0.007 ( $\pm 0.001$ )	–	

TABLE 1 – Résultats de l’ajustement couche par couche des données EXAFS du rutile micro-focalisé de Morro dos Seis Lagos ajusté en utilisant la structure cristalline de la brookite.

# BIBLIOGRAPHIE

- Abedini, A. and Calagari, A. A. (2015) Rare earth element geochemistry of the Upper Permian limestone : the Kanigorgeh mining district, NW Iran. *Turkish Journal of Earth Sciences* **24**, 365–382.
- Acharya, B. S. and Kharel, G. (2020) Acid mine drainage from coal mining in the United States—An overview. *Journal of Hydrology* **588**, 125061.
- Agakhanov, A. A., Kasatkin, A. V., Britvin, S. N., Siidra, O. I., Pautov, L. A., Pekov, I. V. and Karpenko, V. Y. (2021) Cesiokenopyrochlore, the First Natural Niobate with an Inverse Pyrochlore Structure. *The Canadian Mineralogist* **59**, 149–157.
- Agulyansky, A. (2004) *Chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds*. Elsevier.
- Aiglsperger, T., Proenza, J. A., Lewis, J. F., Labrador, M., Svojtka, M., Rojas-Purón, A., Longo, F. and Ďurišová, J. (2016) Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic. *Ore Geology Reviews* **73**, 127–147.
- Akagi, T. and Masuda, A. (1998) A Simple Thermodynamic Interpretation of Ce Anomaly. *Geochemical Journal* **32**, 301–314.
- Akinfiyev, N. N., Korzhinskaya, V. S., Kotova, N. P., Redkin, A. F. and Zotov, A. V. (2020) Niobium and tantalum in hydrothermal fluids : Thermodynamic description of hydroxide and hydroxofluoride complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **280**, 102–115.
- Albuquerque, M. F., Horbe, A. M. C. and Danišík, M. (2020) Episodic weathering in Southwestern Amazonia based on (UTh)/He dating of Fe and Mn lateritic duricrust. *Chemical Geology* **553**, 119792.
- Allain, E., Kanari, N., Diot, F. and Yvon, J. (2019) Development of a process for the concentration of the strategic tantalum and niobium oxides from tin slags. *Minerals Engineering* **134**, 97–103.
- Allard, T., Gautheron, C., Riffel, S. B., Balan, E., Soares, B. F., Pinna-Jamme, R., Derycke, A., Morin, G., Bueno, G. T. and Do Nascimento, N. (2018) Combined dating of goethites and kaolinites from ferruginous duricrusts. Deciphering the Late Neogene erosion history of Central Amazonia. *Chemical Geology* **479**, 136–150.
- Allard, T., Pereira, L., Mathian, M., Balan, E., Bueno, G. T., Falguères, C. and Do Nascimento, N. R. (2020) Dating kaolinite from the Neogene Içá Formation and overlying laterites, central Amazonia, Brazil : Constraints for a stratigraphic correlation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **554**, 109818.

- Alves, A. R. and Coutinho, A. d. R. (2015) The Evolution of the Niobium Production in Brazil. *Materials Research* **18**, 106–112.
- Alves, A. R. and dos Reis Coutinho, A. (2019) Life cycle assessment of niobium : A mining and production case study in Brazil. *Minerals Engineering* **132**, 275–283.
- Alves, M. A. d. S., Pereira, V. P., Bastos Neto, A. C. and Menegotto, E. (2018) Weathering of the Madeira world-class Sn-Nb-Ta (Cryolite, REE, U, Th) deposit, Pitinga Mine (Amazon, Brazil). *Journal of Geochemical Exploration* **186**, 61–76.
- Anand, R. R. (1984) Weathering of Ilmenite in a Lateritic Pallid Zone. *Clays and Clay Minerals* **32**, 363–374.
- Anantharaman, A. P. and Dasari, H. P. (2021) Potential of pyrochlore structure materials in solid oxide fuel cell applications. *Ceramics International* **47**, 4367–4388.
- Anderson, H., Fermi, E., Wattenberg, A., Weil, G. and Zinn, W. (1947) Method for measuring neutron-absorption cross sections by the effect on the reactivity of a chain-reacting pile. *Physical Review* **72**, 16.
- Andersson, S. (1967) The crystal structure of N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, prepared in the presence of small amounts of LiF. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **351**, 106–112.
- Andersson, S., Wagner, T., Jonsson, E. and Michallik, R. (2018) Mineralogy, paragenesis, and mineral chemistry of REEs in the Olserum-Djupedal REE-phosphate mineralization, SE Sweden. *American Mineralogist* **103**, 125–142.
- Angélica, R. S. and da Costa, M. L. (1993) Geochemistry of rare-earth elements in surface lateritic rocks and soils from the Maicuru complex, Para, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration* **47**, 165–182.
- Ankudinov, A. L., Ravel, B., Rehr, J. and Conradson, S. (1998) Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B* **58**, 7565.
- Ansart, C., Quantin, C., Calmels, D., Allard, T., Roig, J.-Y., Couëffé, R., Heller, B., Pinna-Jamme, R., Nouet, J., Reguer, S. et al. (2022) (U-Th)/He Geochronology Constraints on Lateritic Duricrust Formation on the Guiana Shield. *Frontiers in Earth Science* **10**, 888993.
- Arzamastsev, A., Glaznev, V., Arzamastseva, L., Bea, F. and Montero, P. (2001) Kola alkaline province in the Paleozoic : evaluation of primary mantle magma composition and magma generation conditions. *Russian Journal of Earth Sciences* **3**, 1–32.
- Ashraf, M., Khan, I., Usman, M., Khan, A., Shah, S. S., Khan, A. Z., Saeed, K., Yaseen, M., Ehsan, M. F., Tahir, M. N. and Ullah, N. (2020) Hematite and Magnetite Nanostructures for Green and Sustainable Energy Harnessing and Environmental Pollution Control : A Review. *Chemical Research in Toxicology* **33**, 1292–1311.
- Atanacio, A., Bak, T. and Nowotny, J. (2014) Niobium segregation in niobium-doped titanium dioxide (rutile). *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 11174–11185.

- Atencio, D. (2021) Pyrochlore-Supergroup Minerals Nomenclature : An Update. *Frontiers in Chemistry* **9**, 713368.
- Atencio, D., Neto, A. C. B., Pereira, V. P., Ferron, J. T., Hoshino, M., Moriyama, T., Watanabe, Y., Miyawaki, R., Coutinho, J. M., Andrade, M. B. et al. (2015) Waimirite-(Y), orthorhombic YF<sub>3</sub>, a new mineral from the Pitinga mine, Presidente Figueiredo, Amazonas, Brazil and from Jabal Tawlah, Saudi Arabia : description and crystal structure. *Mineralogical Magazine* **79**, 767–780.
- Azadi, M., Northey, S. A., Ali, S. H. and Edraki, M. (2020) Transparency on greenhouse gas emissions from mining to enable climate change mitigation. *Nature Geoscience* **13**, 100–104.
- Babechuk, M. G., Widdowson, M. and Kamber, B. S. (2014) Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India. *Chemical Geology* **363**, 56–75.
- Babko, A., Lukachina, V. and Nabivanets, B. (1963) Solubility and acidity properties of tantalum and niobium hydroxides. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **8**.
- Balan, E., Neuville, D. R., Trocellier, P., Fritsch, E., Muller, J.-P. and Calas, G. (2001) Metamictization and Chemical Durability of Detrital Zircon. *American Mineralogist* **86**, 1025–1033.
- Balke, C. W. (1929) Metals of the tungsten and tantalum groups. *Industrial & Engineering Chemistry* **21**, 1002–1007.
- Balke, C. W. (1935) Columbium and tantalum. *Industrial & Engineering Chemistry* **27**, 1166–1169.
- Ballouard, C., Massuyeau, M., Elburg, M. A., Tappe, S., Viljoen, F. and Brandenburg, J.-T. (2020) The magmatic and magmatic-hydrothermal evolution of felsic igneous rocks as seen through Nb-Ta geochemical fractionation, with implications for the origins of rare-metal mineralizations. *Earth-Science Reviews* **203**, 103–115.
- Ballouard, C., Poujol, M., Boulvais, P., Branquet, Y., Tartèse, R. and Vigneresse, J.-L. (2016) Nb-Ta fractionation in peraluminous granites : A marker of the magmatic-hydrothermal transition. *Geology* **44**, 231–234.
- Bare, S. R., Mitchell, J. G. E., Maj, J. J., Vrieland, G. E. and Glands, J. L. (1993) Local site symmetry of dispersed molybdenum oxide catalysts : XANES at the Mo L<sub>2,3</sub>-edges. *Journal of Physical Chemistry* **97**, 6048–6053.
- Barkov, A. Y., Martin, R., Men'shikov, Y. P., Savchenko, Y. E., Thibault, Y. and Laajoki, K. (2000) Edgarite, FeNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>, first natural niobium-rich sulfide from the Khibina alkaline complex, Russian Far North : evidence for chalcophile behavior of Nb in a fenite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **138**, 229–236.
- Bastos Neto, A. C., Pereira, V. P., Ronchi, L. H., de Lima, E. F. and Frantz, J. C. (2009) The world-class Sn, Nb, Ta, F (Y, REE, Li) deposit and the massive cryolite associated with the albite-enriched facies of the madeira A-type granite, Pitinga Mining District, Amazonas state, Brazil. *The Canadian Mineralogist* **47**, 1329–1357.

- Batoo, K. M., Verma, R., Chauhan, A., Kumar, R., Hadi, M., Aldossary, O. M. and Al-Douri, Y. (2021) Improved room temperature dielectric properties of  $Gd^{3+}$  and  $Nb^{5+}$  co-doped Barium Titanate ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* **883**, 160836.
- BenYishay, A., Heuser, S., Runfola, D. and Trichler, R. (2017) Indigenous land rights and deforestation : Evidence from the Brazilian Amazon. *Journal of Environmental Economics and Management* **86**, 29–47.
- Berger, A., Janots, E., Gnos, E., Frei, R. and Bernier, F. (2014) Rare Earth Element Mineralogy and Geochemistry in a Laterite Profile from Madagascar. *Applied Geochemistry* **41**, 218–228.
- Bettencourt, J. S., Juliani, C., Xavier, R. P., Monteiro, L. V. S., Bastos Neto, A. C., Klein, E. L., Assis, R. R., Leite, W. B., Moreto, C. P. N., Fernandes, C. M. D. and Pereira, V. P. (2016) Metallogenetic systems associated with granitoid magmatism in the Amazonian Craton : An overview of the present level of understanding and exploration significance. *Journal of South American Earth Sciences* **68**, 22–49.
- Beurlen, H. and Thomas, R. (2006) Manganocolumbite and cassiterite exsolution lamellae in ilmenite from the Pitombeiras pegmatite (Acari - Rio Grande do Norte) in the Borborema pegmatitic province, NE-Brazil. *Estudios Geológicos* **16**, 3–15.
- Bevington, P. R. and Robinson, K. D. (1993) *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill.
- Bhachu, D. S., Sathasivam, S., Sankar, G., Scanlon, D. O., Cibin, G., Carmalt, C. J., Parkin, I. P., Watson, G. W., Bawaked, S. M., Obaid, A. Y., Al-Thabaiti, S. and Basahel, S. N. (2014) Solution Processing Route to Multifunctional Titania Thin Films : Highly Conductive and Photocatalytically Active Nb :TiO<sub>2</sub>. *Advanced Functional Materials* **24**, 5075–5085.
- Bhalla, A. S., Guo, R. and Roy, R. (2000) The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations* **4**, 3–26.
- Bhattacharjee, S., Dey, M., Chakrabarty, A., Mitchell, R. H. and Ren, M. (2022) Zero-Valent-Dominant Pyrochlores : Endmember Formula Calculation and Petrogenetic Significance. *The Canadian Mineralogist* **60**, 469–484.
- Bhattacharyya, A., Schmidt, M. P., Stavitski, E., Azimzadeh, B. and Martínez, C. E. (2019) Ligands representing important functional groups of natural organic matter facilitate Fe redox transformations and resulting binding environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **251**, 157–175.
- Biagioni, C., Meisser, N., Nestola, F., Pasero, M., Robyr, M., Roth, P., Schnyder, C. and Gieré, R. (2018) Hydrokenopyrochlore,  $(\square)_2Nb_2O_6 \cdot H_2O$ , a new species of the pyrochlore supergroup from the Sahatany Pegmatite Field, Antananarivo Province, Madagascar. *European Journal of Mineralogy* **30**, 869–876.
- Bianconi, A., Fritsch, E., Calas, G. and Petiau, J. (1985) X-ray absorption near-edge structure of 3d transition elements in tetrahedral coordination : The effect of bond-length variation. *Physical Review B* **32**, 4292–4295.

- Bingham, E., Cohrssen, B., Powell, C. H. et al. (2001) *Patty's toxicology. Volume 1 : toxicology issues, inorganic particulates, dusts, products of biological origin and pathogens*. Number Ed. 5. John Wiley and Sons.
- Blake, G. R. (1965) Bulk Density. *Methods of Soil Analysis* .
- Blake, R. L., Hessevick, R. E. and Finger, L. W. (1966) Refinement of the hematite structure. *American Mineralogist* **51**, 123–129.
- Blanchard, P. E. R., Liu, S., Kennedy, B. J., Ling, C. D., Avdeev, M., Aitken, J. B., Cowie, B. C. C. and Tadich, A. (2013) Investigating the Local Structure of Lanthanoid Hafnates  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  via Diffraction and Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **117**, 2266–2273.
- Blengini, G., Mathieux, F., Mancini, L., Nyberg, M. and Viegas, H. (2019) Recovery of critical and other raw materials from mining waste and landfills. *European Commission, JRC Science for Policy Report* .
- Bolan, N., Kumar, M., Singh, E., Kumar, A., Singh, L., Kumar, S., Keerthanan, S., Hoang, S. A., El-Naggar, A., Vithanage, M. et al. (2022) Antimony contamination and its risk management in complex environmental settings : a review. *Environment International* **158**, 106908.
- Bolanz, R. M., Bläss, U., Ackermann, S., Ciobotă, V., Rösch, P., Tarcea, N., Popp, J. and Majzlan, J. (2013) The Effect of Antimonate, Arsenate, and Phosphate on the Transformation of Ferrihydrite to Goethite, Hematite, Feroxyhyte, and Tripuhyite. *Clays and Clay Minerals* **61**, 11–25.
- Bollaert, Q., Chassé, M., Allard, T., Courtin, A., Galois, L., Landrot, G., Quantin, C., Vantelon, D. and Calas, G. (2023a) Multiscale processes controlling niobium mobility during supergene weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **353**, 142–157.
- Bollaert, Q., Chassé, M., Elnaggar, H., Juhin, A., Courtin, A., Galois, L., Quantin, C., Retegan, M., Vantelon, D. and Calas, G. (2023b) Niobium speciation in minerals revealed by  $\text{L}_{2,3}$ -edges XANES spectroscopy. *American Mineralogist* **108**, 595–605.
- Bollaert, Q., Chassé, M., Morin, G., Baptiste, B., Courtin, A., Galois, L., Landrot, G., Quantin, C., Vantelon, D. and Calas, G. (2023c) Atomic-scale environment of niobium in minerals as revealed by X-ray absorption spectroscopy at the Nb K-edge. *European Journal of Mineralogy* Submitted.
- Bonazzi, P. (2006) Single-crystal diffraction and transmission electron microscopy studies of "silicified" pyrochlore from Narssârssuk, Julianehaab district, Greenland. *American Mineralogist* **91**, 794–801.
- Bonazzi, P. and Menchetti, S. (1999) Crystal chemistry of aeschynite-(Y) from the Western Alps; residual electron density on difference-Fourier map. *European Journal of Mineralogy* **11**, 1043–1049.
- Borg, S., Liu, W., Etschmann, B., Tian, Y. and Brugger, J. (2012) An XAS study of molybdenum speciation in hydrothermal chloride solutions from 25–385°C and 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **92**, 292–307.

- Borst, A. M., Smith, M. P., Finch, A. A., Estrade, G., Villanova-de Benavent, C., Nason, P., Marquis, E., Horsburgh, N. J., Goodenough, K. M., Xu, C. et al. (2020) Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature Communications* **11**, 4386.
- Bouchet, R., Weibel, A., Knauth, P., Mountjoy, G. and Chadwick, A. V. (2003) EXAFS Study of Dopant Segregation (Zn, Nb) in Nanocrystalline Anatase (TiO<sub>2</sub>). *Chemistry of Materials* **15**, 4996–5002.
- Bourdelle, F., Benzerara, K., Beyssac, O., Cosmidis, J., Neuville, D. R., Brown Jr, G. E. and Paineau, E. (2013) Quantification of the ferric/ferrous iron ratio in silicates by scanning transmission X-ray microscopy at the Fe L<sub>2,3</sub>-edges. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **166**, 423–434.
- Braga, J. M. and Biondi, J. C. (2023) Geology, geochemistry, and mineralogy of saprolite and regolith ores with Nb, P, Ba, REEs (+ Fe) in mineral deposits from the Araxá alkali-carbonatitic complex, Minas Gerais state, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* **125**, 104311.
- Brantley, S. L., Goldhaber, M. B. and Ragnarsdottir, K. V. (2007) Crossing disciplines and scales to understand the critical zone. *Elements* **3**, 307–314.
- Brantley, S. L. and White, A. F. (2009) Approaches to modeling weathered regolith. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **70**, 435–484.
- Braun, J.-J., Ngoupayou, J. R. N., Viers, J., Dupre, B., Bedimo Bedimo, J.-P., Boeglin, J.-L., Robain, H., Nyeck, B., Freydier, R., Nkamdjou, L. S., Rouiller, J. and Muller, J.-P. (2005) Present weathering rates in a humid tropical watershed : Nsimi, South Cameroon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 357–387.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Herbillon, A. and Rosin, C. (1993) Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile : A mass balance study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4419–4434.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A. and Guillet, B. (1990) Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 781–795.
- BRGM (2011) Panorama 2010 du marché du niobium. Technical Report No. BRGM/RP - 60579 - FR, BRGM.
- Brigatti, M. F., Galan, E. and Theng, B. (2006) Structures and mineralogy of clay minerals. *Developments in clay science* **1**, 19–86.
- Brimhall, G. H., Christopher, J. L., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G. and Warin, O. (1991) Quantitative geochemical approach to pedogenesis : importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma* **51**, 51–91.
- Brotton, S. J., Shapiro, R., van der Laan, G., Guo, J., Glans, P.-A. and Ajello, J. M. (2007) Valence state fossils in Proterozoic stromatolites by L-edge X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Geophysical Research : Biogeosciences* **112**.

- Brown, D. and Warschauer, M. (2006) From the university to the elementary classroom : Students' experiences in learning to integrate technology in instruction. *Journal of Technology and Teacher Education* **14**, 599–621.
- Burnham, A. D., Berry, A. J., Wood, B. J. and Cibin, G. (2012) The oxidation states of niobium and tantalum in mantle melts. *Chemical Geology* **330**, 228–232.
- Burns, R. G. (1993) *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge University Press, 2nd edition.
- Calvo, G., Valero, A. and Valero, A. (2018) Thermodynamic approach to evaluate the criticality of raw materials and its application through a material flow analysis in Europe. *Journal of Industrial Ecology* **22**, 839–852.
- Capitani, G. C. (2017) Complex exsolution microstructures in ilmenite–pyrophanite from the Garnet Codera dyke pegmatite (Central Italian Alps) : an electron microscopy investigation. *Mineralogical Magazine* **81**, 1087–1104.
- Caraballo, M. A., Michel, F. M. and Hochella Jr, M. F. (2015) The rapid expansion of environmental mineralogy in unconventional ways : Beyond the accepted definition of a mineral, the latest technology, and using nature as our guide. *American Mineralogist* **100**, 14–25.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J. and Yeghicheyan, D. (2001) Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS : A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards and Geoanalytical Research* **25**, 187–198.
- Cartier, C., Hammouda, T., Boyet, M., Mathon, O., Testemale, D. and Moine, B. N. (2015) Evidence for Nb<sup>2+</sup> and Ta<sup>3+</sup> in silicate melts under highly reducing conditions : A XANES study. *American Mineralogist* **100**, 2152–2158.
- Chai, L.-y., Yong, W., Yang, Z.-h., Mubarak, H. and Mirza, N. (2017) Physiological characteristics of *Ficus tikoua* under antimony stress. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **27**, 939–945.
- Chakhmouradian, A. R. (2006) High-field-strength elements in carbonatitic rocks : Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites. *Chemical Geology* **235**, 138–160.
- Chakhmouradian, A. R. and Mitchell, R. H. (1998) A structural study of the perovskite series CaTi<sub>1-2x</sub>Fe<sub>x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* **138**, 272–277.
- Chakhmouradian, A. R. and Mitchell, R. H. (1999) Niobian ilmenite, hydroxylapatite and sulfatian monazite : alternative hosts for incompatible elements in calcite kimberlite from Internatsional'naya, Yakutia. *Canadian Mineralogist* **37**, 1177–1189.
- Chakhmouradian, A. R., Reguir, E. P., Kressall, R. D., Crozier, J., Pisiak, L. K., Sidhu, R. and Yang, P. (2015) Carbonatite-hosted niobium deposit at Aley, northern British Columbia (Canada) : Mineralogy, geochemistry and petrogenesis. *Ore Geology Reviews* **64**, 642–666.



- Chakrabarty, A., Mitchell, R. H., Ren, M., Sen, A. K. and Pruseth, K. L. (2013) Rinkite, cerianite-(Ce), and hingganite-(Ce) in syenite gneisses from the Sushina Hill Complex, India : Occurrence, compositional data and petrogenetic significance. *Mineralogical Magazine* **77**, 3137–3153.
- Chassé, M., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y. and Calas, G. (2017) Scandium speciation in a world-class lateritic deposit. *Geochemical Perspectives Letters* **3**, 105–114.
- Chassé, M., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y. and Calas, G. (2019) Australian laterites reveal mechanisms governing scandium dynamics in the critical zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **260**, 292–310.
- Chebotarev, D. A., Doroshkevich, A. G., Klemd, R. and Karmanov, N. S. (2017) Evolution of Nb-mineralization in the Chuktukon carbonatite massif, Chadobets upland (Krasnoyarsk Territory, Russia). *Periodico di Mineralogia* **86**.
- Chehreh Chelgani, S., Hart, B., Marois, J. and Ourriban, M. (2012) Study of pyrochlore matrix composition effects on froth flotation by SEM–EDX. *Minerals Engineering* **30**, 62–66.
- Chen, L., Wang, J., Beiyuan, J., Guo, X., Wu, H. and Fang, L. (2022) Environmental and health risk assessment of potentially toxic trace elements in soils near uranium (U) mines : A global meta-analysis. *Science of the Total Environment* **816**, 151556.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. and Saint, C. (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology : A review. *Water Research* **44**, 2997–3027.
- Chukanov, N. V., Pasero, M., Aksenov, S. M., Britvin, S. N., Zubkova, N. V., Yike, L. and Witzke, T. (2023) Columbite supergroup of minerals : nomenclature and classification. *Mineralogical Magazine* **87**, 18–33.
- Clarke, F. W. and Washington, H. S. (1924) *The composition of the earth's crust*, volume 127. US Government Printing Office.
- Cochran, K., Doull, J., Mazur, M., DuBois, K. P. et al. (1950) Acute toxicity of zirconium, columbium, strontium, lanthanum, cesium, tantalum and yttrium. *Archives of Industrial Hygiene and Occupational Medicine* **1**, 637–50.
- Coetzee, GL & Edwards, C. (1959) The mrima hill carbonatite, coast province, Kenya. *South African Journal of Geology* **62**, 373–397.
- Coghlan, H. H. (1939) Prehistoric copper and some experiments in smelting. *Transactions of the Newcomen Society* **20**, 49–65.
- Colin, F., Alarcon, C. and Vieillard, P. (1993) Zircon : an immobile index in soils? *Chemical Geology* **107**, 273–276.
- Cordeiro, P. F. d. O., Brod, J. A., Palmieri, H., de Oliveira, C. G., Barbosa, E. S. R., Santos, R. V., Gaspar, J. C. and Assis, L. C. (2011) The Catalão I niobium deposit, central Brazil : Resources, geology and pyrochlore chemistry. *Ore Geology Reviews* **41**, 112–121.

- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J. P., Luizão, F., Rouiller, J., Bonnay, M. and Neal, C. (1999) Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma* **91**, 281–295.
- Costa, M. M. and Medeiros, K. A. and Lima, E. T. M (2019) Sumário mineral / coordenação geral.
- Costi, H. T., Dall’agnol, R. and Moura, C. A. V. (2000) Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granitic Rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *International Geology Review* **42**, 832–849.
- Cuney, M., Marignac, C. and Weisbrod, A. (1992) The Beauvoir topaz-lepidolite albite granite (Massif Central, France); the disseminated magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be mineralization. *Economic Geology* **87**, 1766–1794.
- da Silva, P. S. C., El Hajj, T. M., Dantas, G., Delboni Jr, H. and Gandolla, M. (2022) Activity concentration of the uranium and thorium series and exhalation rates of  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{220}\text{Rn}$  in building material derived from niobium residues. *Journal of Building Engineering* **46**, 103657.
- da Silva Lima, L., Alvarenga, R. A., de Souza Amaral, T., Nolli, P. d. T. G. and Dewulf, J. (2022) Life cycle assessment of ferroniobium and niobium oxides : Quantifying the reduction of environmental impacts as a result of production process improvements. *Journal of Cleaner Production* **348**, 131327.
- Dai, S., Zhou, Y., Zhang, M., Wang, X., Wang, J., Song, X., Jiang, Y., Luo, Y., Song, Z., Yang, Z. et al. (2010) A new type of Nb (Ta)–Zr (Hf)–REE–Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China : Possible economic significance and genetic implications. *International Journal of Coal Geology* **83**, 55–63.
- Dargent, M., Truche, L., Dubessy, J., Bessaque, G. and Marmier, H. (2015) Reduction kinetics of aqueous U(VI) in acidic chloride brines to uraninite by methane, hydrogen or C-graphite under hydrothermal conditions : Implications for the genesis of unconformity-related uranium ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **167**, 11–26.
- De Groot, F. (2005) Multiplet effects in X-ray spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews* **249**, 31–63.
- De Groot, F. M. F., Figueiredo, M. O., Basto, M. J., Abbate, M., Petersen, H. and Fuggle, J. C. (1992) 2p X-ray absorption of titanium in minerals. *Physics and Chemistry of Minerals* **19**, 140–147.
- De Groot, F. M. F., Hu, Z., Lopez, M. F., Kaindl, G., Guillot, F. and Tronc, M. (1994) Differences between  $L_3$  and  $L_2$  X-ray absorption spectra of transition metal compounds. *The Journal of Chemical Physics* **101**, 6570–6576.
- De Kun, N. (1962) The economic geology of columbium (niobium) and of tantalum. *Economic Geology* **57**, 377–404.
- De la Peña, F., Ostasevicius, T., Fauske, V. T., Burdet, P., Jokubauskas, P., Nord, M., Sarahan, M., Prestat, E., Johnstone, D. N., Taillon, J. et al. (2017) Electron microscopy (big and small)

- data analysis with the open source software package HyperSpy. *Microscopy and Microanalysis* **23**, 214–215.
- De Oliveira, J. M., Anes, I. A., Coleti, J. L., Espinosa, D. C. R., de Carvalho, M. S. and Tenório, J. A. S. (2023) Niobium and tantalum recovery from the primary source and from tin slag, an industrial challenge : A review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **101**, 1743–1761.
- Deblonde, G. J.-P., Chagnes, A., Bélair, S. and Cote, G. (2015) Solubility of niobium (V) and tantalum (V) under mild alkaline conditions. *Hydrometallurgy* **156**, 99–106.
- Deditius, A. P., Smith, F. N. S., Utsunomiya, S. and Ewing, R. C. (2015) Role of vein-phases in nanoscale sequestration of U, Nb, Ti, and Pb during the alteration of pyrochlore. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **150**, 226–252.
- Delplace, G., Viers, J., Schreck, E., Oliva, P. and Behra, P. (2022) Pedo-geochemical background and sediment contamination of metal (loid) s in the old mining-district of Salsigne (Orbiel valley, France). *Chemosphere* **287**, 132111.
- Deng, W., Wen, H.-J., Du, S.-J., Ling, K.-Y., Fan, H.-F., Zhu, C.-W., Luo, C.-G. and Yang, Y. (2022) Provenance of Late Permian Nb-Zr-REE-Ga enrichment in western Guizhou : Implications for the waning volcanism of Emeishan large igneous province. *Ore Geology Reviews* page 105160.
- Dias da Cunha, K., Lipsztein, J., Azeredo, A., Melo, D., Julião, L., Lamego, F., Santos, M. and Barros Leite, C. (2002) Study of worker's exposure to thorium, uranium and niobium mineral dust. *Water, Air, and Soil Pollution* **137**, 45–61.
- Dietzel, C. A. F., Kristandt, T., Dahlgren, S., Giebel, R., Marks, M. A. W., Wenzel, T. and Markl, G. (2019) Hydrothermal processes in the Fen alkaline-carbonatite complex, southern Norway. *Ore Geology Reviews* **111**, 102969.
- Dobson, A., Lodge, D., Alder, J., Cumming, G. S., Keymer, J., McGlade, J., Mooney, H., Rusak, J. A., Sala, O., Wolters, V. et al. (2006) Habitat loss, trophic collapse, and the decline of ecosystem services. *Ecology* **87**, 1915–1924.
- Dolganova, I., Bosch, F., Bach, V., Baitz, M. and Finkbeiner, M. (2020) Life cycle assessment of ferro niobium. *The International Journal of Life Cycle Assessment* **25**, 611–619.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. and Puschmann, H. (2009) OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography* **42**, 339–341.
- Domènech, C., Galí, S., Villanova-de Benavent, C., Soler, J. M. and Proenza, J. A. (2017) Reactive transport model of the formation of oxide-type Ni-laterite profiles (Punta Gorda, Moa Bay, Cuba). *Mineralium Deposita* **52**, 993–1010.
- Dostal, J., Kontak, D. J. and Karl, S. M. (2014) The Early Jurassic Bokan Mountain peralkaline granitic complex (southeastern Alaska) : Geochemistry, petrogenesis and rare-metal mineralization. *Lithos* **202**, 395–412.

- Drew, Mike (2011) Exploring Niobium in Greenland. URL : <https://www.slideshare.net/objectivecapital/exploring-for-niobium-in-greenland>.
- Du, X., Rate, A. W. and Gee, M. A. M. (2012) Redistribution and mobilization of titanium, zirconium and thorium in an intensely weathered lateritic profile in Western Australia. *Chemical Geology* **330–331**, 101–115.
- Dublet, G., Juillot, F., Brest, J., Noël, V., Fritsch, E., Proux, O., Olivi, L., Ploquin, F. and Morin, G. (2017) Vertical changes of the Co and Mn speciation along a lateritic regolith developed on peridotites (New Caledonia). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **217**, 1–15.
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Fandeur, D., Ona-Nguema, G. and Brown Jr, G. E. (2012) Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith : A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **95**, 119–133.
- Dufour, F., Cassaignon, S., Durupthy, O., Colbeau-Justin, C. and Chanéac, C. (2012) Do TiO<sub>2</sub> nanoparticles really taste better when cooked in a microwave oven? *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 2707–2715.
- Duro, L., Grivé, M., Cera, E., Domènech, C. and Bruno, J. (2006) Update of a thermodynamic database for radionuclides to assist solubility limits calculation for performance assessment. Technical report, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Duvallet, L., Sabatier, U. P. and Jules-Guesde, A. (1999) The mobility of zirconium and identification of secondary Zr-bearing phases in bauxite from Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil : A mass-balance and X-ray absorption spectroscopic study. *Canadian Mineralogist* **37**, 635–651.
- El Hajj, T. M., Gandolla, M. P. A., da Silva, P. S. C., Torquato, H. and Junior, H. D. (2019) Long-term prediction of non-processed waste radioactivity of a niobium mine in Brazil. *Journal of Sustainable Mining* **18**, 142–149.
- Ercit, T. S. (1994) The geochemistry and crystal chemistry of columbite-group minerals from granitic pegmatites, southwestern Grenville Province, Canadian Shield. *The Canadian Mineralogist* **32**, 421–438.
- Ercit, T. S. (2005) Identification and Alteration Trends of Granitic-Pegmatite-Hosted (Y,REE,U,Th)(Nb,Ta,Ti) Oxide Minerals : A Statistical Approach. *The Canadian Mineralogist* **43**, 1291–1303.
- Estrade, G., Marquis, E., Smith, M., Goodenough, K. and Nason, P. (2019) REE concentration processes in ion adsorption deposits : Evidence from the Ambohimirahavy alkaline complex in Madagascar. *Ore Geology Reviews* **112**, 103027.
- Etxebarria, N., Fernández, L. A. and Madariaga, J. M. (1994) On the hydrolysis of niobium (V) and tantalum (V) in 3 mol dm<sup>-3</sup> KCl at 25°C. Part 1. Construction of a thermodynamic model for Nb V. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* pages 3055–3059.
- European Commission (2023) European Commission, Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report. Technical report.

- Ewing, R. C. (1975) The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides : IV. The metamict state. *American Mineralogist* **60**, 728–733.
- Ewing, R. C. (2015) Long-term storage of spent nuclear fuel. *Nature Materials* **14**, 252–257.
- Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Olivi, L., Cognigni, A., Webb, S. M., Ambrosi, J.-P., Fritsch, E., Guyot, F. and Brown, Jr, G. E. (2009) XANES evidence for oxidation of Cr (III) to Cr (VI) by Mn-oxides in a lateritic regolith developed on serpentinized ultramafic rocks of New Caledonia. *Environmental science & technology* **43**, 7384–7390.
- Farges, F. (1996) Coordination of Ti in crystalline and glassy fresnoites : A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. *Journal of Non-Crystalline Solids* **204**, 53–64.
- Farges, F. and G., C. (1991) Structural analysis of radiation damage in zircon and thorite : An X-ray absorption spectroscopic study. *American Mineralogist* **76**, 60–73.
- Farges, F. and Rossano, S. (2000) Water in Zr-bearing synthetic and natural glasses. *European Journal of Mineralogy* **12**, 1093–1107.
- Fernandes, A., McKay, D., Sneddon, S., Dawson, D. M., Lawson, S., Veazey, R., Whittle, K. R. and Ashbrook, S. E. (2016) Phase composition and disorder in  $\text{La}_2(\text{Sn,Ti})_2\text{O}_7$  ceramics : new insights from NMR crystallography. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 20288–20296.
- Ferris, L. (1966) Solubility of Niobic Oxide and Niobium Dioxo fluoride in Nitric Acid-Hydrofluoric Acid Solutions at 25°C. *Journal of Chemical and Engineering Data* **11**, 343–346.
- Ferron, J. M. T. M., Bastos Neto, A. C., Lima, E. F., Nardi, L. V. S., Costi, H. T., Pierosan, R. and Prado, M. (2010) Petrology, geochemistry, and geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks (1.89–1.88 Ga) of the Pitinga Province, Amazonian Craton, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* **29**, 483–497.
- Fetting, C. (2020) The European green deal. *ESDN report* **53**.
- Filella, M., Magnenat, D.-J. and Bensimon, M. (2014) Direct determination of niobium at the low nanogram level in mineral waters and freshwaters. *Analytical Methods* **6**, 8090–8093.
- Filella, M. and May, P. M. (2020) The aqueous solution thermodynamics of niobium under conditions of environmental and biological interest. *Applied Geochemistry* **122**, 104729.
- Filella, M. and Rodríguez-Murillo, J. C. (2017) Less-studied TCE : are their environmental concentrations increasing due to their use in new technologies? *Chemosphere* **182**, 605–616.
- Fleischer, M. (1952) *Geochemical association of niobium (columbium) and titanium and its geological and economic significance*, volume 225. United States Department of the Interior, Geological Survey.
- Fonda, E., Rochet, A., Ribbens, M., Barthe, L., Belin, S. and Briois, V. (2012) The SAMBA quick-EXAFS monochromator : XAS with edge jumping. *Journal of Synchrotron Radiation* **19**, 417–424.
- Frenzel, M., Kullik, J., Reuter, M. A. and Gutzmer, J. (2017) Raw material ‘criticality’—sense or nonsense? *Journal of Physics D : Applied Physics* **50**, 123002.

- Freyssinet, P., Butt, C. R. M., Morris, R. C. and Piantone, P. (2005) Ore-Forming Processes Related to Lateritic Weathering. In *One Hundredth Anniversary Volume*. Society of Economic Geologists.
- Friis, H. and Casey, W. H. (2018) Niobium is highly mobile as a polyoxometalate ion during natural weathering. *Canadian Mineralogist* **56**, 905–912.
- Froideval, A., Degueldre, C., Segre, C. U., Pouchon, M. A. and Grolimund, D. (2008) Niobium speciation at the metal/oxide interface of corroded niobium-doped Zircalloys : A X-ray absorption near-edge structure study. *Corrosion Science* **50**, 1313–1320.
- Fu, Y., Dong, C.-L., Lee, W.-Y., Chen, J., Guo, P., Zhao, L. and Shen, S. (2016) Nb-doped hematite nanorods for efficient solar water splitting : Electronic structure evolution versus morphology alteration. *ChemNanoMat : Chemistry of Nanomaterials for Energy, Biology and More* **2**, 704–711.
- Fuchs, L. and Gebert, E. (1958) X-ray studies of synthetic coffinite, thorite and uranothorites. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials* **43**, 243–248.
- Galhardi, J. A., de Mello, J. W. and Wilkinson, K. J. (2020) Bioaccumulation of potentially toxic elements from the soils surrounding a legacy uranium mine in Brazil. *Chemosphere* **261**, 127679.
- Galoisy, L., Pélegrin, E., Arrio, M.-A., Ildefonse, P., Calas, G., Ghaleb, D., Fillet, C. and Pacaud, F. (1999) Evidence for 6-coordinated zirconium in inactive nuclear waste glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 2219–2224.
- Gamaletsos, P., Godelitsas, A., Mertzimekis, T. J., Göttlicher, J., Steininger, R., Xanthos, S., Berndt, J., Klemme, S., Kuzmin, A. and Bárdossy, G. (2011) Thorium partitioning in Greek industrial bauxite investigated by synchrotron radiation and laser-ablation techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* **269**, 3067–3073.
- Gamaletsos, P. N., Godelitsas, A., Kasama, T., Church, N. S., Douvalis, A. P., Göttlicher, J., Steininger, R., Boubnov, A., Pontikes, Y., Tzamos, E. et al. (2017) Nano-mineralogy and-geochemistry of high-grade diasporic karst-type bauxite from Parnassos-Ghiona mines, Greece. *Ore Geology Reviews* **84**, 228–244.
- Gamsjäger, H., Bugajski, J., Preis, W. et al. (2005) *Chemical thermodynamics of nickel*. Elsevier Amsterdam.
- García-Carmona, M., García-Robles, H., Torrano, C. T., Ondoño, E. F., Moreno, J. L., Aragón, M. S. and Peinado, F. M. (2019) Residual pollution and vegetation distribution in amended soils 20 years after a pyrite mine tailings spill (Aznalcóllar, Spain). *Science of the Total Environment* **650**, 933–940.
- Gardecka, A. J., Goh, G. K. L., Sankar, G. and Parkin, I. P. (2015) On the nature of niobium substitution in niobium-doped titania thin films by AACVD and its impact on electrical and optical properties. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 17755–17762.

- Geisler, T., Berndt, J., Meyer, H.-W., Pollok, K. and Putnis, A. (2004) Low-temperature aqueous alteration of crystalline pyrochlore : correspondence between nature and experiment. *Mineralogical Magazine* **68**, 905–922.
- Geisler, T., Póml, P., Stephan, T., Janssen, A. and Putnis, A. (2005) Experimental observation of an interface-controlled pseudomorphic replacement reaction in a natural crystalline pyrochlore. *American Mineralogist* **90**, 1683–1687.
- Gerson, J. R., Szponar, N., Zambrano, A. A., Bergquist, B., Broadbent, E., Driscoll, C. T., Erkenswick, G., Evers, D. C., Fernandez, L. E., Hsu-Kim, H. et al. (2022) Amazon forests capture high levels of atmospheric mercury pollution from artisanal gold mining. *Nature communications* **13**, 559.
- Getty, K., Delgado-Jaime, M. U. and Kennepohl, P. (2008) Assignment of pre-edge features in the Ru K-edge X-ray absorption spectra of organometallic ruthenium complexes. *Inorganic Chimica Acta* **361**, 1059–1065.
- Ghosh, M., Swain, K. K. and Verma, R. (2017) Interaction of niobium with iron-oxide colloids and the role of humic acid. *Journal of Environmental Radioactivity* **178–179**, 101–109.
- Gibson, C., Aghamirian, M. and Kelebek, S. (2015) Challenges in niobium flotation. In *Proceedings of the 47th Annual Canadian Mineral Processors Operators Conference*, pages 244–254. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- Giovannini, A. L., Bastos Neto, A. C., Porto, C. G., Pereira, V. P., Takehara, L., Barbanson, L. and Bastos, P. H. S. (2017) Mineralogy and geochemistry of laterites from the Morro dos Seis Lagos Nb (Ti, REE) deposit (Amazonas, Brazil). *Ore Geology Reviews* **88**, 461–480.
- Giovannini, A. L., Bastos Neto, A. C., Porto, C. G., Takehara, L., Pereira, V. P. and Bidone, E. H. (2021) REE mineralization (primary, supergene and sedimentary) associated to the Morro dos Seis Lagos Nb (REE, Ti) deposit (Amazonas, Brazil). *Ore Geology Reviews* **137**, 104308.
- Giovannini, A. L., Mitchell, R. H., Bastos Neto, A. C., Moura, C. A. V., Pereira, V. P. and Porto, C. G. (2020) Mineralogy and geochemistry of the Morro dos Seis Lagos siderite carbonatite, Amazonas, Brazil. *Lithos* **360–361**, 105433.
- Gleeson, S. A., Butt, C. and Elias, M. (2003) Nickel laterites : a review. *SEG Newsletter* pages 1–18.
- Goldschmidt, V. M. (1937) The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* pages 655–673.
- Goldsmith, Y., Stein, M. and Enzel, Y. (2014) From dust to varnish : Geochemical constraints on rock varnish formation in the Negev Desert, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **126**, 97–111.
- Golroudbary, R. S., Krekhovetkii, N., El Wali, M. and Kraslawski, A. (2019) Environmental sustainability of niobium recycling : the case of the automotive industry. *Recycling* **4**, 5.

- González, T. L., Polonio, F. G., Moro, F. J. L., Fernández, A. F., Contreras, J. L. S. and Benito, M. C. M. (2017) Tin-tantalum-niobium mineralization in the Penouta deposit (NW Spain) : Textural features and mineral chemistry to unravel the genesis and evolution of cassiterite and columbite group minerals in a peraluminous system. *Ore Geology Reviews* **81**, 79–95.
- Gouget, G., Duttine, M., Chung, U.-C., Fourcade, S., Mauvy, F., Braida, M.-D., Le Mercier, T. and Demourgues, A. (2019) High ionic conductivity in oxygen-deficient Ti-substituted sodium niobates and the key role of structural features. *Chemistry of Materials* **31**, 2828–2841.
- Gourcerol, B., Serrand, A.-S., Chevillard, M. and Kroonenberg, S. (2020) Potentiel géologique du coltan en Guyane : état des lieux et perspectives sud-américaines. *Géologues* pages 49–53.
- Graedel, T. E., Allwood, J., Birat, J.-P., Buchert, M., Hagelüken, C., Reck, B. K., Sibley, S. F. and Sonnemann, G. (2011) What do we know about metal recycling rates? *Journal of Industrial Ecology* **15**, 355–366.
- Graedel, T. E., Harper, E. M., Nassar, N. T., Nuss, P. and Reck, B. K. (2015) Criticality of metals and metalloids. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112**, 4257–4262.
- Gräfe, M., Donner, E., Collins, R. N. and Lombi, E. (2014) Speciation of metal(loid) s in environmental samples by X-ray absorption spectroscopy : A critical review. *Analytica chimica acta* **822**, 1–22.
- Grant, J. A. (2005) Isocon analysis : A brief review of the method and applications. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **30**, 997–1004.
- Gregor, R. B., Lytle, F. W., Chakoumakos, B. C., Lumpkin, G. R., Warner, J. K. and Ewing, R. C. (1988) Characterization of radiation damage at the Nb site in natural pyrochlores and samarskites by X-ray absorption spectroscopy. *MRS Proceedings* **127**, 261.
- Gregor, R. B., Lytle, F. W., Ewing, R. C. and Haaker, R. F. (1984) Ti-site geometry in metamict, annealed and synthetic complex Ti-Nb-Ta oxides by X-ray absorption spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* **1**, 587–594.
- Grey, I. E., Watts, J. A. and Bayliss, P. (1994) Mineralogical nomenclature : pseudorutile revaluated and neotype given. *Mineralogical Magazine* **58**, 597–600.
- Guastoni, A., Cámara, F. and Nestola, F. (2010) Arsenic-rich fergusonite-beta-(Y) from Mount Cervandone (Western Alps, Italy) : Crystal structure and genetic implications. *American Mineralogist* **95**, 487–494.
- Guillaumont, R., Mompean, F. J. et al. (2003) *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*, volume 5. Elsevier Amsterdam.
- Guimarães, H. N. and Weiss, R. A. (2001) The complexity of the niobium deposits in the alkaline-ultramafic intrusions Catalao I and II—Brazil. In *Proceedings of International Symposium on Niobium*, pages 37–51, Sao Paulo, Brazil.



- Guinoiseau, D., Fekiacova, Z., Allard, T., Druhan, J. L., Balan, E. and Bouchez, J. (2021) Tropical Weathering History Recorded in the Silicon Isotopes of Lateritic Weathering Profiles. *Geophysical Research Letters* **48**.
- Guo, J., O'Reilly, S. Y. and Griffin, W. L. (1996) Corundum from basaltic terrains : a mineral inclusion approach to the enigma. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **122**, 368–386.
- Guowu, L., Guangming, Y., Fude, L., Ming, X., Xiangkun, G., Baoming, P. and de Fourestier, J. (2016) Fluorcalciopyrochlore, a new mineral species from Bayan Obo, Inner Mongolia, P.R. China. *The Canadian Mineralogist* **54**, 1285–1291.
- Guyot, F., Daval, D., Dupraz, S., Martinez, I., Ménez, B. and Sissmann, O. (2011) CO<sub>2</sub> geological storage : the environmental mineralogy perspective. *Comptes Rendus Geoscience* **343**, 246–259.
- Görn, M. G., Bolanz, R. M., Parry, S., Göttlicher, J., Steininger, R. and Majzlan, J. (2021) Incorporation of Mo<sup>6+</sup> in ferrihydrite, goethite, and hematite. *Clays and Clay Minerals* **69**, 188–204.
- Haïssinsky, M. and Jeng-Tsong, Y. (1950) Sur la stabilité de quelques complexes organiques des éléments des quatrième et cinquième groupes du système périodique : Oxalates, Citrates et Tartrates De Nb, Ta et Pa. *Analytica Chimica Acta* **4**, 328–332.
- Haley, T. J., Komesu, N. and Raymond, K. (1962) Pharmacology and toxicology of niobium chloride. *Toxicology and Applied Pharmacology* **4**, 385–392.
- Hanaor, D. A. H. and Sorrell, C. C. (2011) Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* **46**, 855–874.
- Harris, P. (1965) Pandaite from the Mrima Hill niobium deposit (Kenya). *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society* **35**, 277–290.
- Hatchett, C. (1802) III. An analysis of a mineral substance from North America, containing a metal bitberto unknown. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* pages 49–66.
- Haverkamp, R. G., Kappen, P., Sizeland, K. H. and Wallwork, K. S. (2022) Niobium K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy of Doped TiO<sub>2</sub> Produced from Ilmenite Digested in Hydrochloric Acid. *ACS Omega* **7**, 28258–28264.
- Haverkort, M. W. (2016) Quanta for core level spectroscopy—excitons, resonances and band excitations in time and frequency domain. *Journal of Physics : Conference Series* **712**, 012001.
- Haverkort, M. W., Zwierzycki, M. and Andersen, O. K. (2012) Multiplet ligand-field theory using Wannier orbitals. *Physical Review B* **85**, 165113.
- Heinzmann, R., Wilkening, M., Cheng, L., Maier, J. and Heitjans, P. (2016) Observing local oxygen interstitial diffusion in donor-doped ceria by <sup>17</sup>O NMR relaxometry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 6146–6155.

- Heller, B. M., Riffel, S. B., Allard, T., Morin, G., Roig, J.-Y., Couëffé, R., Aertgeerts, G., Derycke, A., Ansart, C., Pinna-Jamme, R. et al. (2022) Reading the climate signals hidden in bauxite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **323**, 40–73.
- Hellmann, R., Penisson, J.-M., Hervig, R., Thomassin, J.-H. and Abrioux, M.-F. (2003) An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH : evidence for interfacial dissolution-precipitation. *Physics and Chemistry of Minerals* **30**, 192–197.
- Henderson, G. S., de Groot, F. M. F. and Moulton, B. J. A. (2014) X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **78**, 75–138.
- Hesterberg, D., Duff, M. C., Dixon, J. B. and Vepraskas, M. J. (2011) X-ray microspectroscopy and chemical reactions in soil microsites. *Journal of environmental quality* **40**, 667–678.
- Hickel, J. and Hallegatte, S. (2022) Can we live within environmental limits and still reduce poverty? Degrowth or decoupling? *Development Policy Review* **40**, e12584.
- Hickel, J. and Kallis, G. (2020) Is green growth possible? *New political economy* **25**, 469–486.
- Hickmott, D. and Spear, F. S. (1992) Major-and Trace-Element Zoning in Garnets from Calcareous Pelites in the NW Shelburne Falls Quadrangle, Massachusetts : Garnet Growth Histories in Retrograded Rocks. *Journal of Petrology* **33**, 965–1005.
- Hidnert, P. and Krider, H. (1933) Thermal expansion of columbium. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **11**, 279–284.
- Hill, I. G., Worden, R. H. and Meighan, I. G. (2000) Geochemical evolution of a palaeolaterite : The Interbasaltic Formation, Northern Ireland. *Chemical Geology* **166**, 65–84.
- Höche, T., Ikeno, H., Mader, M., Henderson, G. S., Blyth, R. I. R., Sales, B. C. and Tanaka, I. (2013) Vanadium  $L_{2,3}^X$  ANES experiments and first – principles multielectron calculations : Impact of second – nearest neighboring cation on vanadium – bearing fresnoites. *American Mineralogist* **98**, 665 – 670.
- Hogarth, D. (1977) Classification and nomenclature of the pyrochlore group. *American Mineralogist* **62**, 403–410.
- Hogarth, D., Williams, C. and Jones, P. (2000) Primary zoning in pyrochlore group minerals from carbonatites. *Mineralogical Magazine* **64**, 683–697.
- Hogarth, D. D. and Horne, J. E. T. (1989) Non-metamict uranoan pyrochlore and uranopyrochlore from tuff near Ndale, Fort Portal area, Uganda. *Mineralogical Magazine* **53**, 257–262.
- Holub, S., Spears, J. D. H. and Lajtha, K. (2001) A reanalysis of nutrient dynamics in coniferous coarse woody debris. *Canadian Journal of Forest Research* **114**, 1894–1902.
- Horbe, A. M. C. and da Costa, M. L. (1999) Geochemical evolution of a lateritic Sn–Zr–Th–Nb–Y–REE-bearing ore body derived from apogranite : the case of Pitinga, Amazonas—Brazil. *Journal of Geochemical Exploration* **66**, 339–351.

- Horn, M., Schwerdtfeger, C. F. and Meagher, E. P. (1972) Refinement of the structure of anatase at several temperatures. *Zeitschrift für Kristallographie* **136**, 273–281.
- Huang, D., Badro, J. and Siebert, J. (2020) The niobium and tantalum concentration in the mantle constrains the composition of Earth's primordial magma ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **117**, 27893–27898.
- Huberty, J. and Xu, H. (2008) Kinetics study on phase transformation from titania polymorph brookite to rutile. *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 508–514.
- Ikeno, H., Krause, M., Höche, T., Patzig, C., Hu, Y., Gawronski, A., Tanaka, I. and Rübel, C. (2013) Variation of Zr-L<sub>2,3</sub> XANES in tetravalent zirconium oxides. *Journal of Physics Condensed Matter* **25**, 165505.
- Ikeno, H., Mizoguchi, T. and Tanaka, I. (2011) Ab initio charge transfer multiplet calculations on the L<sub>2,3</sub> XANES and ELNES of 3d transition metal oxides. *Physical Review B* **83**, 155107.
- INERIS (2010) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – Arsenic et des dérivés organiques. Technical Report INERIS- DRC-09-103112-11453A, INERIS.
- Ishihara, S. (1977) The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks. *Mineralium Deposita* **12**, 315–331.
- Ismael, M. (2020) A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped-TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Solar Energy* **211**, 522–546.
- Issler, R. S. and Silva, G. G. (1980) The seis Lagos carbonatite complex. In *Congresso Brasileiro de Geologia*, pages 1564–1572.
- Jäger, E., Niggli, E. and Van der Veen, A. (1959) A hydrated barium-strontium pyrochlore in a biotite rock from Panda Hill, Tanganyika<sup>1</sup>. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society* **32**, 10–25.
- Janots, E., Bernier, F., Brunet, F., Muñoz, M., Trcera, N., Berger, A. and Lanson, B. (2015) Ce(III) and Ce(IV) (re)distribution and fractionation in a laterite profile from Madagascar : Insights from in situ XANES spectroscopy at the Ce L<sub>III</sub>-edge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **153**, 134–148.
- Jansto, S. G. (2018) The integration of process and product metallurgy in niobium bearing steels. *Metals* **8**, 671.
- Jehng, J.-M. and Wachs, I. E. (1991) Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. *Chemistry of Materials* **3**, 100–107.
- Ji, H., Wang, S., Ouyang, Z., Zhang, S., Sun, C., Liu, X. and Zhou, D. (2004) Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau : I. The formation of the Pingba profile. *Chemical Geology* **203**, 1–27.
- Jollivet, P., Calas, G., Galois, L., Angeli, F., Bergeron, B., Gin, S., Ruffoni, M. P. and Trcera, N. (2013) An enhanced resolution of the structural environment of zirconium in borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **381**, 40–47.

- Jones, D. L. (1998) Organic acids in the rhizosphere—a critical review. *Plant and soil* **205**, 25–44.
- Jonsson, E., Törmänen, T., Keiding, J. K., Bjerkgård, T., Eilu, P., Pokki, J., Gautneb, H., Reginiussen, H., Rosa, D., Sadeghi, M. et al. (2023) Critical metals and minerals in the Nordic countries of Europe : diversity of mineralization and green energy potential. *Geological Society, London, Special Publications* **526**, 95–152.
- Julião, L. M., Melo, D. R., Sousa, W. O., Santos, M. S., Fernandes, P. C. and Godoy, M. L. D. (2007) Exposure of workers in a mineral processing industry in Brazil. *Radiation protection dosimetry* **125**, 513–515.
- Kalfoun, F., Ionov, D. and Merlet, C. (2002) HFSE residence and Nb/Ta ratios in metasomatised, rutile-bearing mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters* **199**, 49–65.
- Kämpf, N. and Schwertmann, U. (1983) Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma* **29**, 27–39.
- Kanzelmeyer, J., Ryan, J. and Freund, H. (1956) The Nature of Niobium (V) in Hydrochloric Acid Solution. *Journal of the American Chemical Society* **78**, 3020–3023.
- Keppler, H. and Wyllie, P. J. (1990) Role of fluids in transport and fractionation of uranium and thorium in magmatic processes. *Nature* **348**, 531–533.
- Kerisit, S., Bylaska, E. J., Massey, M. S., McBriarty, M. E. and Ilton, E. S. (2016) Ab Initio Molecular Dynamics of Uranium Incorporated in Goethite ( $\alpha - FeOOH$ ) : Interpretation of X-ray Absorption Spectroscopy of Trace Polyvalent Metals. *Inorganic Chemistry* **55**, 11736 – 11746.
- Keyßer, L. T. and Lenzen, M. (2021) 1.5 °C degrowth scenarios suggest the need for new mitigation pathways. *Nature communications* **12**, 2676.
- Khan, A., Faisal, S., Ullah, Z., Ali, L., Ghaffari, A., Nawab, J. and Rashid, M. U. (2021) Pyrochlore-group minerals from the Loe-Shilman Carbonatite Complex, NW Pakistan : implications for evolution of carbonatite system. *Periodical Mineralogy* **90**. In progress.
- Khan, H. and Berk, D. (2014) Synthesis, physicochemical properties and visible light photocatalytic studies of molybdenum, iron and vanadium doped titanium dioxide. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **111**, 393–414.
- Knauth, P., Chadwick, A. V., Lippens, P. E. and Auer, G. (2009) EXAFS Study of Dopant Ions with Different Charges in Nanocrystalline Anatase : Evidence for Space-Charge Segregation of Acceptor Ions. *ChemPhysChem* **10**, 1238–1246.
- Kogarko, L. N., Williams, C. T. and Woolley, A. R. (2002) Chemical evolution and petrogenetic implications of loparite in the layered, agpaitic Lovozero complex, Kola Peninsula, Russia. *Mineralogy and Petrology* **74**, 1–24.
- Kolodiazhnyi, T., Sakurai, H., Belik, A. A. and Gornostaeva, O. V. (2016) Unusual lattice evolution and magnetochemistry of Nb-doped CeO<sub>2</sub>. *Acta Materialia* **113**, 116–123.

- Kolodiazhnyi, T., Tipsawat, P., Charoonsuk, T., Kongnok, T., Jungthawan, S., Suthirakun, S., Vittayakorn, N. and Maensiri, S. (2019) Disentangling small-polaron and Anderson-localization effects in ceria : Combined experimental and first-principles study. *Physical Review B* **99**, 035144.
- Konrad-Schmolke, M., Halama, R., Wirth, R., Thomen, A., Klitscher, N., Morales, L., Schreiber, A. and Wilke, F. D. (2018) Mineral dissolution and reprecipitation mediated by an amorphous phase. *Nature communications* **9**, 1637.
- Krause, M. and Oliver, J. (1979) Natural widths of atomic K and L levels,  $K\alpha$  X-ray lines and several KLL Auger lines. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **8**, 329–338.
- Kubouchi, Y., Hayakawa, S., Namatame, H. and Hirokawa, T. (2012) Direct observation of fractional change of niobium ionic species in a solution by means of X-ray absorption fine structure spectroscopy. *X-Ray Spectrometry* **41**, 259–263.
- Kunz, M. and Brown, I. (1995) Out-of-center distortions around octahedrally coordinated  $d^0$  transition metals. *Journal of Solid State Chemistry* **115**, 395–406.
- Kurtz, A., Derry, L., Chadwick, O. and Alfano, M. (2000) Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology* **28**, 683–686.
- Kynicky, J., Smith, M. P., Song, W., Chakhmouradian, A. R., Xu, C., Kopriva, A., Galiova, M. V. and Brtnicky, M. (2019) The role of carbonate-fluoride melt immiscibility in shallow REE deposit evolution. *Geoscience Frontiers* **10**, 527–537.
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H. and Stone, N. (2015) 1. The power of databases : The RRUFF project. *Highlights in mineralogical crystallography* pages 1–30.
- Landmann, M., Rauls, E. and Schmidt, W. G. (2012) The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite  $TiO_2$ . *Journal of Physics : Condensed Matter* **24**, 195503.
- Lanzirotti, A., Heaney, P. J., Stubbs, J. E., Fenter, P., Myneni, S., Gilbert, B. and Duffy, T. (2021) Synchrotrons and Geochemistry : A Workshop for Novices and Experts.
- Laplaza, C. E., Johnson, M. J. A., Peters, J. C., Odom, A. L., Kim, E., Cummins, C. C., George, G. N. and Pickering, I. J. (1996) Dinitrogen Cleavage by Three-Coordinate Molybdenum(III) Complexes : Mechanistic and Structural Data. *Journal of the American Chemical Society* **118**, 8623–8638.
- Laznicka, P. (2006) *Giant metallic deposits : Future sources of industrial metals*, volume 1905. Springer.
- Lebernegg, S., Amthauer, G. and Grodzicki, M. (2008) Single-centre MO theory of transition metal complexes. *Journal of Physics. B, Atomic, Molecular, and Optical Physics* **41**, 035102.
- Lee, M., Lee, J., Garcia, D., Moutte, J., Williams, C., Wall, F. and Kim, Y. (2006) Pyrochlore chemistry from the Sokli phoscorite-carbonatite complex, Finland : Implications for the genesis of phoscorite and carbonatite association. *Geochemical Journal* **40**, 1–13.
- Lenharo, S. L. R., Pollard, P. J. and Born, H. (2003) Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metals mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil. *Lithos* **66**, 37–61.

- Li, J. and Agee, C. B. (1996) Geochemistry of mantle–core differentiation at high pressure. *Nature* **381**, 686–689.
- Li, J.-G. and Ishigaki, T. (2004) Brookite  $\rightarrow$  rutile phase transformation of TiO<sub>2</sub> studied with monodispersed particles. *Acta Materialia* **42**, 5143–5150.
- Li, T., Li, Z., Fan, G., Fan, H., Zhong, J., Jahdali, N. S., Qin, M., Jehani, A. M., Wang, F. and Nahdi, M. M. (2020) Hydroxyplumbopyrochlore, (Pb<sub>1.5</sub>, □<sub>0.5</sub>)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH), a new member of the pyrochlore group from Jabal Sayid, Saudi Arabia. *Mineralogical Magazine* **84**, 785–790.
- Li, Z., Hadioui, M. and Wilkinson, K. J. (2019) Conditions affecting the release of thorium and uranium from the tailings of a niobium mine. *Environmental Pollution* **247**, 206–215.
- Lian, Z., Liu, F., He, H. and Liu, K. (2015) Nb-doped VO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> at low temperatures. *RSC Advances* **5**, 37675–37681.
- Linnen, R. and Cuney, M. (2005) Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. In *Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits*, volume 17, pages 45–68.
- Linnen, R. L., Van Lichtervelde, M. and Černý, P. (2012) Granitic pegmatites as sources of strategic metals. *Elements* **8**, 275–280.
- Lipsztein, J., Da Cunha, K. D., Azeredo, A., Julião, L., Santos, M., Melo, D. and Simões Filho, F. (2001) Exposure of workers in mineral processing industries in Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity* **54**, 189–199.
- Liu, G., Fan, H., Xu, J., Liu, Z. and Zhao, Y. (2016) Colossal permittivity and impedance analysis of niobium and aluminum co-doped TiO<sub>2</sub>. *RSC Advances* **6**, 48708.
- Liu, S.-A., Ding, L., Fan, H.-R., Yang, K.-F., Tang, Y.-W., She, H.-D. and Hao, M. (2020) Hydrothermal genesis of Nb mineralization in the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit (China) : Implicated by petrography and geochemistry of Nb-bearing minerals. *Precambrian Research* **348**, 105864.
- Liu, Z.-R. R., Zhou, M.-F., Williams-Jones, A. E., Wang, W. and Gao, J.-F. (2019) Diagenetic mobilization of Ti and formation of brookite/anatase in early Cambrian black shales, South China. *Chemical Geology* **506**, 79–96.
- Lottermoser, B. and England, B. (1988) Compositional variation in pyrochlores from the Mt Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Mineralogy and Petrology* **38**, 37–51.
- Lottermoser, B. G. (1990) Rare-earth element mineralisation within the Mr. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos* **24**, 151–196.
- Lukyanova, E. V., Akinfiev, N. N., Zotov, A. V., Rass, I. T., Kotova, N. P. and Korzhinskaya, V. S. (2017) Niobium in hydrothermal systems related to alkali granites : Thermodynamic description of hydroxo and hydroxofluoride complexes. *Geology of Ore Deposits* **59**, 305–314.
- Lumpkin, G. R. (2006) Ceramic waste forms for actinides. *Elements* **2**, 365–372.

- Lumpkin, G. R. and Ewing, R. C. (1995) Geochemical alteration of pyrochlore group minerals ; pyrochlore subgroup. *American Mineralogist* **80**, 732–743.
- Lumpkin, G. R., Ewing, R. C., Williams, C. T. and Mariano, A. N. (2000) An Overview of the Crystal Chemistry, Durability, and Radiation Damage Effects of Natural Pyrochlore. *MRS Proc.* **663**, 921.
- Luo, L. and Zhang, S. (2010) Applications of synchrotron-based X-ray techniques in environmental science. *Science China Chemistry* **53**, 2529–2538.
- Lü, X., Mou, X., Wu, J., Zhang, D., Zhang, L., Huang, F., Xu, F. and Huang, S. (2010) Improved-performance dye-sensitized solar cells using Nb-doped TiO<sub>2</sub> electrodes : Efficient electron injection and transfer. *Advanced Functional Materials* **20**, 509–515.
- Ma, J., Guo, X., Xue, H., Pan, K., Liu, C. and Pang, H. (2020) Niobium/tantalum-based materials : Synthesis and applications in electrochemical energy storage. *Chemical Engineering Journal* **380**, 122428.
- MacLean, W. and Barrett, T. (1993) Lithogeochemical techniques using immobile elements. *Journal of Geochemical Exploration* **48**, 109–133.
- Magdalena, R., Valero, A., Calvo, G., Alguacil, F. J. and López, F. A. (2021) Simulation to recover niobium and tantalum from the tin slags of the old penouta mine : A case study. *Minerals* **11**, 1123.
- Maillot, F., Morin, G., Juillot, F., Bruneel, O., Casiot, C., Ona-Nguema, G., Wang, Y., Lebrun, S., Aubry, E., Vlais, G. et al. (2013) Structure and reactivity of As (III)-and As (V)-rich schwertmannites and amorphous ferric arsenate sulfate from the Carnoulès acid mine drainage, France : Comparison with biotic and abiotic model compounds and implications for As remediation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **104**, 310–329.
- Mainz, V. V. (2015) The metals of antiquity and their alloys. In *Chemical Technology in Antiquity*, pages 139–179. ACS Publications.
- Marchiori, C., Di Liberto, G., Soliveri, G., Loconte, L., Lo Presti, L., Meroni, D., Ceotto, M., Oliva, C., Cappelli, S., Cappelletti, G., Aieta, C. and Ardizzone, S. (2014) Unraveling the Cooperative Mechanism of Visible-Light Absorption in Bulk N, Nb Codoped TiO<sub>2</sub> Powders of Nanomaterials. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 24152–24164.
- Marignac, C. (1866) Research on the compounds of tantalum. *Annual Chimica (Phys)* **9**, 249.
- Marincioni, F. and Appiotti, F. (2009) The Lyon-Turin high-speed rail : the public debate and perception of environmental risk in Susa valley, Italy. *Environmental management* **43**, 863–875.
- Martin, R. F. and De Vito, C. (2005) The patterns of enrichment in felsic pegmatites ultimately depend on tectonic setting. *The Canadian Mineralogist* **43**, 2027–2048.
- Martin, R. F. and Wülser, P.-A. (2014) Niobium and tantalum in minerals : siderophile, chalcophile or lithophile, and polyvalent. *Journal of Geochemical Exploration* **147**, 16–25.

- Mathieu, D., Bernat, M. and Nahon, D. (1995) Short-lived U and Th isotope distribution in a tropical laterite derived from granite (Pitinga river basin, Amazonia, Brazil) : Application to assessment of weathering rate. *Earth and Planetary Science Letters* **136**, 703–714.
- Mathon, O., Beteva, A., Borrel, J., Bugnazet, D., Gatla, S., Hino, R., Kantor, I., Mairs, T., Munoz, M., Pasternak, S., Perrin, F. and Pascarelli, S. (2015) The time-resolved and extreme conditions XAS (TEXAS) facility at the European Synchrotron Radiation Facility : the general-purpose EXAFS bending-magnet beamline BM23. *Journal of Synchrotron Radiation* **22**, 1548–1554.
- McCaffrey, D. M., Nassar, N. T., Jowitt, S. M., Padilla, A. J. and Bird, L. R. (2023) Embedded critical material flow : The case of niobium, the United States, and China. *Resources, Conservation and Recycling* **188**, 106698.
- McDonough, W. (1991) Partial melting of subducted oceanic crust and isolation of its residual eclogitic lithology. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Physical and Engineering Sciences* **335**, 407–418.
- McMaster, S. A., Ram, R., Faris, N. and Pownceby, M. I. (2018) Radionuclide disposal using the pyrochlore supergroup of minerals as a host matrix—A review. *Journal of Hazardous Materials* **360**, 257–269.
- Meagher, E. and Lager, G. (1979) Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs : Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *Canadian Mineralogist* **17**, 77–85.
- Meinhold, G. (2010) Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Science Reviews* **102**, 1–28.
- Meissner, W. and Franz, H. (1930) Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. IX. Supraleitfähigkeit von Carbiden und Nitriden. *Zeitschrift für Physik* **65**, 30–54.
- Melgarejo, J. C., Costanzo, A., Bambi, A. C., Gonçalves, A. O. and Neto, A. B. (2012) Subsolidus processes as a key factor on the distribution of Nb species in plutonic carbonatites : The Tchivira case, Angola. *Lithos* **152**, 187–201.
- Mellini, M. (1982) Niocalite revised : Twinning and crystal structure. *TMPM Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* **30**, 249–266.
- Mellini, M. and Merlino, S. (1979) Refinement of the crystal structure of wöhlerite. *Mineralogical Magazine* **43**, 109–123.
- Menke, A., Guallar, E. and Cowie, C. C. (2016) Metals in urine and diabetes in US adults. *Diabetes* **65**, 164–171.
- Migdisov, A., Williams-Jones, A., Brugger, J. and Caporuscio, F. A. (2016) Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE : Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology* **439**, 13–42.
- Milnes, A. R. and Fitzpatrick, R. W. (1989) Titanium and Zirconium Minerals. *Minerals in Soils Environments (2nd edition)* pages 1031–1206.



- Mitchell, R. (2015) Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites. *Ore Geology Reviews* **64**, 626–641.
- Mitchell, R. H. (2005) Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist* **43**, 2049–2068.
- Mitchell, R. H., Kennedy, B. J. and Knight, K. S. (2018) The crystal structure of lueshite at 298 K resolved by high-resolution time-of-flight neutron powder diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals* **45**, 77–83.
- Mitchell, R. H. and Kjarsgaard, B. A. (2002) Solubility of niobium in the system  $\text{CaCO}_3\text{--Ca(OH)}_2\text{--NaNbO}_3$  at 0.1 GPa pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **144**, 93–97.
- Mitchell, R. H., Welch, M. D. and Chakhmouradian, A. R. (2017) Nomenclature of the perovskite supergroup : A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. *Mineralogical Magazine* **81**, 411–461.
- Mitsunobu, S., Muramatsu, C., Watanabe, K. and Sakata, M. (2013) Behavior of Antimony(V) during the Transformation of Ferrihydrite and Its Environmental Implications. *Environmental Science & Technology* **47**, 9660–9667.
- Miyawaki, R., Momma, K., Matsubara, S., Sano, T., Shigeoka, M. and Horiuchi, H. (2021) Hydroxykenopyrochlore,  $(\square, \text{Ce, Ba})_2(\text{Nb, Ti})_2\text{O}_6(\text{OH, F})$ , a new member of the pyrochlore group from Araxá, Minas Gerais, Brazil. *The Canadian Mineralogist* **59**, 589–601.
- Monteiro, H. S., Vasconcelos, P. M. P., Farley, K. A. and Lopes, C. A. M. (2018) Age and evolution of diachronous erosion surfaces in the Amazon : Combining (U-Th)/He and cosmogenic  $^3\text{He}$  records. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **229**, 162–183.
- Mordberg, L. E., Stanley, C. J. and Germann, K. (2001) Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites : the Devonian Schugorsk deposit, Russia. *Mineralogical Magazine* **65**, 81–101.
- Muhich, C. and Steinfeld, A. (2017) Principles of doping ceria for the solar thermochemical redox splitting of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ . *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 15578–15590.
- Munker, C., Pfander, J. A., Weyer, S., Buchl, A., Kleine, T. and Mezger, K. (2003) Evolution of planetary cores and the Earth-Moon system from Nb/Ta systematics. *Science* **301**, 84–87.
- Muñoz, M., Ulrich, M., Cathelineau, M. and Mathon, O. (2019) Weathering processes and crystal chemistry of Ni-bearing minerals in saprock horizons of New Caledonia ophiolite. *Journal of Geochemical Exploration* **198**, 82–99.
- Muntean, M., Guizzardi, D., Schaaf, E., Crippa, M., Solazzo, E., Olivier, J. and Vignati, E. (2018) Fossil  $\text{CO}_2$  emissions of all world countries. *Luxembourg : Publications Office of the European Union* **2**.
- Myagkiy, A., Truche, L., Cathelineau, M. and Golfier, F. (2017) Revealing the conditions of Ni mineralization in the laterite profiles of New Caledonia : Insights from reactive geochemical transport modelling. *Chemical Geology* **466**, 274–284.

- Nabi, M., Wang, J., Meyer, M., Croteau, M.-N., Ismail, N. and Baalousha, M. (2021) Concentrations and size distribution of TiO<sub>2</sub> and Ag engineered particles in five wastewater treatment plants in the United States. *The Science of the Total Environment* **753**, 142017.
- Nahon, D. and Merino, E. (1996) Pseudomorphic replacement versus dilation in laterites : petrographic evidence, mechanisms, and consequences for modelling. *Journal of Geochemical Exploration* **57**, 217–225.
- Nakai, I., Akimoto, J., Imafuku, M., Miyawaki, R., Sugitani, Y. and Koto, K. (1987) Characterization of the amorphous state in metamict silicates and niobates by EXAFS and XANES analyses. *Physics and Chemistry of Minerals* **15**, 113–124.
- Nasraoui, M. and Bilal, E. (2000) Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo) : a geochemical record of different alteration stages. *Journal of Asian Earth Sciences* **18**, 237–251.
- Nasraoui, M., Bilal, E. and Gibert, R. (1999) Fresh and weathered pyrochlore studies by Fourier transform infrared spectroscopy coupled with thermal analysis. *Mineralogical Magazine* **63**, 567–578.
- Natasha, S. M., Khalid, S., Dumat, C., Pierart, A., Niazi, N. K. et al. (2019) Biogeochemistry of antimony in soil-plant system : Ecotoxicology and human health. *Applied Geochemistry* **106**, 45–59.
- Navrotsky, A. (2003) Energetics of nanoparticle oxides : interplay between surface energy and polymorphism. *Geochemical Transactions* **4**, 34.
- Nebel, O., van Westrenen, W., Vroon, P. Z., Wille, M. and Raith, M. M. (2010) Deep mantle storage of the Earth's missing niobium in late-stage residual melts from a magma ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 4392–4404.
- Neumann, R. and Medeiros, E. (2015) Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. *International Journal of Mineral Processing* **144**, 1–10.
- Newsome, L., Arguedas, A. S., Coker, V. S., Boothman, C. and Lloyd, J. R. (2020) Manganese and cobalt redox cycling in laterites ; Biogeochemical and bioprocessing implications. *Chemical Geology* **531**, 119330.
- Newville, M. (2013) Larch : An analysis package for XAFS and related spectroscopies. *Journal of Physics : Conference Series* **430**, 012007.
- Newville, M. and Ravel, B. (2020) IFEFFIT and LARCH. In *X-ray Absorption Spectroscopy and Related Techniques*, pages 39–77. Elsevier.
- Nuss, P. and Eckelman, M. J. (2014) Life cycle assessment of metals : a scientific synthesis. *PLoS one* **9**, e101298.
- Ogasawara, K., Iwata, T., Koyama, Y., Ishii, T., Tanaka, I. and Adachi, H. (2001) Relativistic cluster calculation of ligand-field multiplet effects on cation L<sub>2,3</sub> X-ray-absorption edges of SrTiO<sub>3</sub>, NiO, and CaF<sub>2</sub>. *Physical Review B : Condensed Matter* **64**, 115413.

- Oh, N.-H. and Richter, D. D. (2005) Elemental translocation and loss from three highly weathered soil–bedrock profiles in the southeastern United States. *Geoderma* **126**, 5–25.
- Okada, K. and Kotani, A. (1993) Theory of core level X-ray photoemission and photoabsorption in Ti compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **62**, 131–140.
- Olegário, R., Ferreira de Souza, E., Marcelino Borges, J., Marimon da Cunha, J., Chaves de Andrade, A., Masetto Antunes, S. and Antunes, A. (2013) Synthesis and characterization of Fe<sup>3+</sup> doped cerium–praseodymium oxide pigments. *Dyes and Pigments* **97**, 113–117.
- Oliveira, L., Ramalho, T., Souza, E., Gonçalves, M., Oliveira, D., Pereira, M. and Fabris, J. (2008) Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water : Computational and experimental studies. *Applied Catalysis B : Environmental* **83**, 169–176.
- Oliveira, L. C. A., Zaera, F., Lee, I., Lima, D. Q., Ramalho, T. C., Silva, A. C. and Fonseca, E. M. B. (2009) Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol : Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption. *Applied Catalysis A : General* **368**, 17–21.
- Omar, T. and Veiga, M. M. (2021) Is niobium critical for Canada? *Extractive Industries and Society* **8**, 100898.
- Pack, S. M., Ferreira, M. N., Krithivasan, R., Murrow, J., Bernard, E. and Mascia, M. B. (2016) Protected area downgrading, downsizing, and degazettement (PADDD) in the Amazon. *Biological Conservation* **197**, 32–39.
- Palme, H. and O'Neill, H. S. C. (2003) Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on geochemistry* **2**, 568.
- Palmieri, M., Brod, J. A., Cordeiro, P., Gaspar, J. C., Barbosa, P. A. R., de Assis, L. C., Junqueira-Brod, T. C., Silva, S. E. e., Milanezi, B. P., Machado, S. A. and Jácomo, M. H. (2022) The Carbonatite-Related Morro do Padre Niobium Deposit, Catalão II Complex, Central Brazil. *Economic Geology* **117**, 1497–1520.
- Parrigue, T. (2019) *The political economy of degrowth*. Ph. D. thesis, Université Clermont Auvergne(2017-2020).
- Paz, S. P. A. d., Kahn, H. and Angélica, R. S. (2018) A proposal for bauxite quality control using the combined Rietveld–Le Bail–Internal Standard PXRD Method–Part 1 : Hkl model developed for kaolinite. *Minerals Engineering* **118**, 52–61.
- Pearson, R. G. (1963) Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical society* **85**, 3533–3539.
- Peiffert, C., Nguyen-Trung, C., Palmer, D. A., Laval, J. P. and Giffaut, E. (2010) Solubility of B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and the Hydrolysis of Niobium(V) in Aqueous Solution as a Function of Temperature and Ionic Strength. *Journal of Solution Chemistry* **39**, 197–218.
- Penn, R. L. and Banfield, J. F. (1998) Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases ; insights from nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *American Mineralogist* **83**, 1077–1082.

- Perrault, G. (1968) La composition chimique et la structure cristalline du pyrochlore d'Oka. *Canadian Mineralogist* **9**, 383–402.
- Philippo, S., Naud, J. and Verkaeren, J. (1997) Geochemical evaluation of the Lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction. *Applied geochemistry* **12**, 175–180.
- Phillips, D. (2019) Bolsonaro declares 'the Amazon is ours' and calls deforestation data 'lies'. The Guardian.
- Piilonen, P., Farges, F., Linnen, R., Brown, G., Pawlak, M. and Pratt, A. (2006) Structural environment of Nb<sup>5+</sup> in dry and fluid-rich (H<sub>2</sub>O,F) silicate glasses : A combined XANES and EXAFS study. *Canadian Mineralogist* **44**, 775–794.
- Pilarek, B., Pelczarska, A. and Szczygiel, I. (2017) Characterization of niobium(V) oxide received from different sources. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **130**.
- Pöml, P., Menneken, M., Stephan, T., Niedermeier, D., Geisler, T. and Putnis, A. (2007) Mechanism of hydrothermal alteration of natural self-irradiated and synthetic crystalline titanate-based pyrochlore. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 3311–3322.
- Pörtner, H.-O., Roberts, D. C., Poloczanska, E. S., Mintenbeck, K., Tignor, M., Alegría, A., Craig, M., Langsdorf, S., Löschke, S., Möller, V. et al. (2022) IPCC, 2022 : Summary for policymakers .
- Preunkert, S., McConnell, J. R., Hoffmann, H., Legrand, M., Wilson, A. I., Eckhardt, S., Stohl, A., Chellman, N. J., Arienzo, M. M. and Friedrich, R. (2019) Lead and antimony in basal ice from Col du Dome (French Alps) dated with radiocarbon : A record of pollution during antiquity. *Geophysical Research Letters* **46**, 4953–4961.
- Qin, H.-B., Yang, S., Tanaka, M., Sanematsu, K., Arcilla, C. and Takahashi, Y. (2020) Chemical speciation of scandium and yttrium in laterites : new insights into the control of their partitioning behaviors. *Chemical Geology* **552**, 119771.
- Quesnel, B., de Veslud, C. L. C., Boulvais, P., Gautier, P., Cathelineau, M. and Drouillet, M. (2017) 3D modeling of the laterites on top of the Koniambo Massif, New Caledonia : refinement of the per descensum lateritic model for nickel mineralization. *Mineralium Deposita* **52**, 961–978.
- Radivojević, M., Rehren, T., Pernicka, E., Šljivar, D., Brauns, M. and Borić, D. (2010) On the origins of extractive metallurgy : new evidence from Europe. *Journal of archaeological science* **37**, 2775–2787.
- Ram, R., Becker, M., Brugger, J., Etschmann, B., Burcher-Jones, C., Howard, D., Kooyman, P. J. and Petersen, J. (2019) Characterisation of a rare earth element-and zirconium-bearing ion-adsorption clay deposit in Madagascar. *Chemical Geology* **522**, 93–107.
- Rasmussen, S. C. et al. (2015) *Chemical technology in antiquity*. ACS Publications.
- Ratié, G., Garnier, J., Calmels, D., Vantelon, D., Guimarães, E., Monvoisin, G., Nouet, J., Ponzevera, E. and Quantin, C. (2018) Nickel distribution and isotopic fractionation in a Brazilian lateritic regolith : Coupling Ni isotopes and Ni K-edge XANES. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **230**, 137–154.

- Ravel, B. (2001) ATOMS : crystallography for the X-ray absorption spectroscopist. *Journal of synchrotron radiation* **8**, 314–316.
- Ravel, B. and Newville, M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of synchrotron radiation* **12**, 537–541.
- Ray, R., Dutta, B., Mandal, S., González, A., Pokrovsky, O. and Jana, T. (2020) Bioaccumulation of vanadium (V), niobium (Nb) and tantalum (Ta) in diverse mangroves of the Indian Sundarbans. *Plant and Soil* **448**, 553–564.
- Retegan, M. (2019) Core-level spectroscopy simulations in Python. Crispy : v0.7.3. *Zenodo* **0.7.3**.
- Ribeiro, J., Correia, F., Kuzmin, A., Jonane, I., Kong, M., Goñi, A., Reparaz, J., Kalinko, A., Welter, E. and Tavares, C. (2020) Influence of Nb-doping on the local structure and thermoelectric properties of transparent TiO<sub>2</sub>:Nb thin films. *Journal of Alloys and Compounds* **838**, 155561.
- Ribeiro da Costa, I., Roseiro, J., Figueiras, J., Rodrigues, P. C. R. and Mateus, A. (2021) Pyrochlore from the Bailundo Carbonatite Complex (Angola) : Compositional variation and implications to mineral exploration. *Journal of African Earth Sciences* **177**, 104154.
- Riebe, C. S., Kirchner, J. W. and Finkel, R. C. (2003) Long-term rates of chemical weathering and physical erosion from cosmogenic nuclides and geochemical mass balance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4411–4427.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography* **2**, 65–71.
- Ringwood, A. (1990) Slab-mantle interactions : 3. Petrogenesis of intraplate magmas and structure of the upper mantle. *Chemical Geology* **82**, 187–207.
- Rodríguez, O., Alguacil, F. J., Baquero, E. E., García-Díaz, I., Fernández, P., Sotillo, B. and López, F. A. (2020) Recovery of niobium and tantalum by solvent extraction from Sn–Ta–Nb mining tailings. *RSC advances* **10**, 21406–21412.
- Rodríguez-Carvajal, J. (1993) Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B : Condensed Matter* pages 55–69.
- Rodríguez-Carvajal, J. (2001) FullProf. *CEA/Saclay, France* .
- Roqué-Rosell, J., Villanova-de Benavent, C. and Proenza, J. A. (2017) The accumulation of Ni in serpentines and garnierites from the Falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic) elucidated by means of  $\mu$ XAS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **198**, 48–69.
- Rose, H. (1845) On two new metals, pelopium and niobium, discovered in the bavarian tantalites. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **26**, 179–181.
- Rossoni, B. B., Bastos Neto, A. C., Souza, V. S., Marques, J. C., Dantas, E., Botelho, N. F., Giovannini, A. L. and Pereira, V. P. (2017) U-Pb zircon geochronological investigation on the Morro dos Seis Lagos Carbonatite Complex and associated Nb deposit (Amazonas, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences* **80**, 1–17.

- Ruck, R., Babkine, J., Nguyen, C., Marnier, G. and Dusauroy, Y. (1986) Geochemical association of Fe and Nb in synthetic and natural cassiterites and rutiles. *Proceedings of Experimental Mineralogy and Geochemistry* pages 122–123.
- Rudnick, R. and Gao, S. (2003) Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry* **3**, 1–64.
- Rudnick, R. L. and Gao, S. (2014) Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry*, pages 1–51. Elsevier.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C. and Putnis, A. (2014) Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces. *Chemical Geology* **383**, 132–146.
- Sadeghi, M., Bertrand, G., Reginiussen, H., Arvanitidis, N., Jonsson, E. and de Oliveira, D. P. (2020) Prospectivity mapping of niobium and tantalum in Europe; a part of the GEOERA-FRAME project. In *EGU General Assembly Conference Abstracts*, page 7931.
- Salminen, R., Batista, M., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J. et al. (2005) Geochemical Atlas of Europe–Part 1 : Background Information. *Methodology and Maps, Geological Survey of Finland, Espoo, Finland* .
- Schaaffs, W., Sandström, A., Tomboulian, D., Kirkpatrick, P., Pattee, H. and Stephenson, S. (1957) *Röntgenstrahlen /X-Rays Vol. 6 /30*. Springer.
- Schaefer, F., Mertin, M. and Gorgoi, M. (2007) KMC-1 : A high resolution and high flux soft x-ray beamline at BESSY. *The Review of Scientific Instruments* **78**, 123102.
- Schaube, M., Merkle, R. and Maier, J. (2019) Oxygen exchange kinetics on systematically doped ceria : a pulsed isotope exchange study. *Journal of Materials Chemistry A* **7**, 21854–21866.
- Scherz, A., Gross, E., Appel, H., Sorg, C., Baberschke, K., Wende, H. and Burke, K. (2005) Measuring the Kernel of Time-Dependent Density Functional Theory with X-Ray Absorption Spectroscopy of 3d Transition Metals. *Physical review letters* **95**, 253006.
- Schindler, M. and Hochella, M. F. (2016) Nanomineralogy as a new dimension in understanding elusive geochemical processes in soils : The case of low-solubility-index elements. *Geology* **44**, 515–518.
- Schneider, F., Kallis, G. and Martinez-Alier, J. (2010) Crisis or opportunity? Economic degrowth for social equity and ecological sustainability. Introduction to this special issue. *Journal of cleaner production* **18**, 511–518.
- Schroeder, P. A., Le Golvan, J. J. and Roden, M. F. (2002) Weathering of ilmenite from granite and chlorite schist in the Georgia Piedmont. *American Mineralogist* **87**, 1616–1625.
- Schulz, H.-M., Wirth, R. and Schreiber, A. (2016) Nano-crystal formation of TiO<sub>2</sub> polymorphs brookite and anatase due to organic–inorganic rock–fluid interactions. *Journal of Sedimentary Research* **86**, 59–72.

- Schulz, K., Piatak, N. and Papp, J. (2017) Niobium and tantalum. *Critical Mineral Resources of the United States* **1802-M**, 34.
- Schwertmann, U. (1971) Transformation of hematite to goethite in soils. *Nature* **232**, 624–625.
- Schwertmann, U. (1983) Effect of pH on the Formation of Goethite and Hematite from Ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals* **31**, 277–284.
- Sears, G. W. (1918) Tungsten, Tantalum, Columbium. *School Science and Mathematics* **18**, 145–151.
- Shamblin, J., Feygenson, M., Neufeind, J., Tracy, C. L., Zhang, F., Finkeldei, S., Bosbach, D., Zhou, H., Ewing, R. C. and Lang, M. (2016) Probing disorder in isometric pyrochlore and related complex oxides. *Nature Materials* **15**, 507–511.
- Shannon, R. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica. Section B, Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **A32**, 751–767.
- Sheard, E. R., Williams-Jones, A. E., Heiligmann, M., Pederson, C. and Trueman, D. L. (2012) Controls on the concentration of zirconium, niobium, and the rare earth elements in the thor lake rare metal deposit, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology* **107**, 81–104.
- Sheldrick, G. M. (2015) SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A : Foundations and Advances* **71**, 3–8.
- Sheppard, L., Bak, T., Nowotny, J., Sorrell, C., Kumar, S., Gerson, A., Barnes, M. and Ball, C. (2006) Effect of niobium on the structure of titanium dioxide thin films. *Thin Solid Films* **510**, 119–124.
- Siirama, L. (2009) The Sokli mine project. *Fennoskandian Mining* .
- Silva, A., Oliveira, D., Oliveira, L., Anastácio, A., Ramalho, T., Lopes, J., Carvalho, H. and Torres, C. (2009) Nb-containing hematites  $\text{Fe}_{2x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  : The role of  $\text{Nb}^{5+}$  on the reactivity in presence of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  or ultraviolet light. *Applied Catalysis A, General* **357**, 79–84.
- Silva Lima, L., Alvarenga, R. A., de Souza Amaral, T., Nolli, P. d. T. G. and Dewulf, J. (2022) Life cycle assessment of ferroniobium and niobium oxides : Quantifying the reduction of environmental impacts as a result of production process improvements. *Journal of Cleaner Production* **348**, 131327.
- Silveira, J. W. and Resende, M. (2020) Competition in the international niobium market : a residual demand approach. *Resources Policy* **65**, 101564.
- Simon, J. (2002) Mineralogy and mineral collections in 18th-century France. *Endeavour* **26**, 132–136.
- Singh, S., Eng, J., Atanasov, M. and Neese, F. (2017) Covalency and chemical bonding in transition metal complexes : An ab initio based ligand field perspective. *Coordination Chemistry Reviews* **344**, 2–25.

- Siqueira-Gay, J. and Sánchez, L. E. (2020) Keep the Amazon niobium in the ground. *Environmental Science & Policy* **111**, 1–6.
- Siriya, P., Yuttakonkit, T., Kangwansupamonkon, W. and Kamwanna, T. (2020) Effect of La and Nb codoping on the microstructure and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **93**, 413–421.
- Smith, M. P., Campbell, L. S. and Kynicky, J. (2015) A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe–REE–Nb deposits, Inner Mongolia, China : Multistage processes and outstanding questions. *Ore Geology Reviews* **64**, 459–476.
- Soil Survey Staff (2017) *Keys to Soil Taxonomy*. U. S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, USA. 639.
- Soler, J. M. and Lasaga, A. C. (1996) A mass transfer model of bauxite formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4913–4931.
- Sørensen, H. (1992) Agpaitic nepheline syenites : a potential source of rare elements. *Applied Geochemistry* **7**, 417–427.
- Spier, C., Vasconcelos, P. and Oliviera, S. B. (2006) 40Ar/39Ar geochronological constraints on the evolution of lateritic iron deposits in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Chemical Geology* **234**, 79–104.
- Steenfelt, A., Kolb, J. and Thrane, K. (2016) Metallogeny of South Greenland : a review of geological evolution, mineral occurrences and geochemical exploration data. *Ore Geology Reviews* **77**, 194–245.
- Stepanov, A., A Mavrogenes, J., Meffre, S. and Davidson, P. (2014) The key role of mica during igneous concentration of tantalum. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **167**, 1–8.
- Stern, E. A. (1993) Number of relevant independent points in X-ray-absorption fine-structure spectra. *Physical Review B* **48**, 9825–9827.
- Subramanian, M. A., Aravamudan, G. and Subba Rao, G. V. (1983) Oxide pyrochlores — A review. *Progress in Solid State Chemistry* **15**, 55–143.
- Sugiura, C., Kitamura, M. and Muramatsu, S. (1987) Ruthenium L<sub>II</sub> and rhodium L<sub>II,III</sub> X-ray absorption-edge structures. *Physica status solidi (b)* **140**, 631–636.
- Sugiura, C., Kitamura, M. and Muramatsu, S. (1988) Niobium L<sub>III</sub> and L<sub>II</sub> X-ray absorption-edge spectra of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NH<sub>4</sub>NbF<sub>6</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **49**, 1095–1099.
- Sun, J., Qin, H., Yang, S., Sanematsu, K. and Takahashi, Y. (2022) New insights into the distribution and speciation of nickel in a Myanmar laterite. *Chemical Geology* **604**, 120943.
- Sutliff-Johansson, S., Pontér, S., Engström, E., Rodushkin, I., Peltola, P. and Widerlund, A. (2021) Tracing anthropogenic sources of Tantalum and Niobium in Bothnian Bay sediments, Sweden. *Journal of Soils and Sediments* **21**, 1488–1503.



- Szilas, K., Maher, K. and Bird, D. K. (2016) Aluminous gneiss derived by weathering of basaltic source rocks in the Neoproterozoic Storø Supracrustal Belt, southern West Greenland. *Chemical Geology* **441**, 63–80.
- Tarantino, S. C. (2005) Mixing and ordering behavior in manganocolumbite-ferrocolumbite solid solution : A single-crystal X-ray diffraction study. *American Mineralogist* **90**, 1291–1300.
- Tardy, Y. and Nahon, D. (1985) Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe<sup>3+</sup>-kaolinite in bauxites and ferricretes; an approach to the mechanism of concretion formation. *American Journal of Science* **285**, 865–903.
- Thompson, R., Smith, P., Gibson, S., Matthey, D. and Dickin, A. (2002) Ankerite carbonatite from Swartbooisdrif, Namibia : the first evidence for magmatic ferrocarbonatite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **143**, 377–396.
- Timofeev, A., Migdisov, A. A. and Williams-Jones, A. (2015) An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **158**, 103–111.
- Timofeev, A., Migdisov, A. A., Williams-Jones, A. E., Roback, R., Nelson, A. T. and Xu, H. (2018) Uranium transport in acidic brines under reducing conditions. *Nature communications* **9**, 1469.
- Timofeev, A. and Williams-Jones, A. E. (2015) The origin of niobium and tantalum mineralization in the Nechalacho REE deposit, NWT, Canada. *Economic Geology* **110**, 1719–1735.
- Tindle, A. and Breaks, F. (2000) Columbite-tantalite mineral chemistry from rare-element granitic pegmatites : Separation Lakeh area, NW Ontario, Canada. *Mineralogy and Petrology* **70**, 165.
- Tompsett, G., Bowmaker, G., Cooney, R., Metson, J., Rodgers, K. and Seakins, J. (1995) The Raman spectrum of brookite, TiO<sub>2</sub> (PBCA, Z= 8). *Journal of Raman Spectroscopy* **26**, 57–62.
- Tremblay, J., Bédard, L. P. and Matton, G. (2017) Columbitization of fluorocalciopyrochlore by hydrothermalism at the Saint-Honoré alkaline complex, Québec (Canada) : New insights on halite in carbonatites. *Ore Geology Reviews* **91**, 695–707.
- U.S. Geological Survey (2022) Niobium and Tantalum Statistics and Information. <https://www.usgs.gov/minerals/information/niobium-and-tantalum-statistics-and-information>.
- Usui, H., Yoshioka, S., Wasada, K., Shimizu, M. and Sakaguchi, H. (2015) Nb-doped rutile TiO<sub>2</sub> : A potential anode material for Na-ion battery. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 6567–6573.
- Van Wambeke, L. (1960) Geochemical prospecting and appraisal of niobium-bearing carbonatites by X-Ray methods. *Economic Geology* **55**, 732–758.
- Van Wambeke, L. (1970) The alteration processes of the complex titano-niobo-tantalates and their consequences. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* **112**, 117–149.
- Vandenborre, M. and Husson, E. (1983) Comparison of the force field in various pyrochlore families. I. The A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxides. *Journal of Solid State Chemistry* **50**, 362–371.

- Vantelon, D., Trcera, N., Roy, D., Moreno, T., Mailly, D., Guilet, S., Metchalkov, E., Delmotte, F., Lassalle, B., Lagarde, P. et al. (2016) The LUCIA beamline at SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation* **23**, 635–640.
- Vasconcelos, P. M. (1999)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  Geochronology of Supergene Processes in Ore Deposits. In *Application of Radiogenic Isotopes to Ore Deposit Research and Exploration*. Society of Economic Geologists.
- Vasconcelos, P. M., Renne, P. R., Brimhall, G. H. and Becker, T. A. (1994) Direct dating of weathering phenomena by  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and K-Ar analysis of supergene K-Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 1635–1665.
- Vasyukova, O. and Williams-Jones, A. E. (2014) Fluoride–silicate melt immiscibility and its role in REE ore formation : Evidence from the Strange Lake rare metal deposit, Québec-Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **139**, 110–130.
- Viegas Filho, J. R. and Bonow, C. W. (1976) Projeto Seis Lagos (Internal Report). Technical report, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, Manaus, Brazil.
- Villanova-de Benavent, C., Domènech, C., Tauler, E., Galí, S., Tassara, S. and Proenza, J. A. (2017) Fe–Ni-bearing serpentines from the saprolite horizon of Caribbean Ni-laterite deposits : new insights from thermodynamic calculations. *Mineralium Deposita* **52**, 979–992.
- Von Sperling, E. (2012) Hydropower in Brazil : overview of positive and negative environmental aspects. *Energy Procedia* **18**, 110–118.
- Wade, J. and Wood, B. (2001) The Earth’s ‘missing’niobium may be in the core. *Nature* **409**, 75–78.
- Wall, F., Williams, C., Woolley, A. and Nasraoui, M. (1996) Pyrochlore from weathered carbonatite at Lueshe, Zaire. *Mineralogical Magazine* **60**, 731–750.
- Walter, B., Parsapoor, A., Braunger, S., Marks, M., Wenzel, T., Martin, M. and Markl, G. (2018) Pyrochlore as a monitor for magmatic and hydrothermal processes in carbonatites from the Kaiserstuhl volcanic complex (SW Germany). *Chemical Geology* **498**, 1–16.
- Wang, B., Zhao, Y., Banis, M., Sun, Q., Adair, K., Li, R., Sham, T.-K. and Sun, X. (2018a) Atomic layer deposition of lithium niobium oxides as potential solid-state electrolytes for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, 1654–1661.
- Wang, S., Song, Z., Kong, Y., Xia, Z. and Liu, Q. (2018b) Crystal field splitting of  $4f^{n-1}5d$ -levels of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  in nitride compounds. *Journal of Luminescence* **194**, 461–466.
- Waring, J., Roth, R. and Parker, H. (1973) Temperature-pressure phase relationships in niobium pentoxide. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A. Physics and Chemistry* **77A**, 705–711.
- Watts, J. T. (1960) The secondary dispersion of niobium from pyrochlore carbonatites in the Feira district, Northern Rhodesia .

- Weng, T.-C., Waldo, G. and Penner-Hahn, J. (2005) A method for normalization of X-ray absorption spectra. *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 506–510.
- Wenger, M., Armbruster, T. and Geiger, C. (1991) Cation distribution in partially ordered columbite from the Kings Mountain pegmatite, North Carolina. *American Mineralogist* **76**, 1897–1904.
- Werner, M. and Cook, N. (2001) Nb-rich brookite from Gross Brukkaros, Namibia : substitution mechanisms and  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratios. *Mineralogical Magazine* **65**, 437–440.
- Westre, T. E., Kennepohl, P., DeWitt, J. G., Hedman, B., Hodgson, K. O. and Solomon, E. I. (1997) A Multiplet Analysis of Fe K-Edge  $1s \rightarrow 3d$  Pre-Edge Features of Iron Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **119**, 6297–6314.
- Wilke, M., Partzsch, G. M., Bernhardt, R. and Lattard, D. (2005) Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. *Chemical Geology* **220**, 143–161.
- Willett, G., Duncan, R. and Rankin, R. (1986) Geology and economic evaluation of the Mt Weld carbonatite, Laverton, Western Australia. In *International Kimberlite Conference : Extended Abstracts*, volume 4, pages 97–99.
- Williams, C., Wall, F., Greenwood, T. and Tandy, P. (2001) A re-examination of the type specimen of columbite from which columbium (niobium) was discovered 200 years ago. In *Proc. 16th Int. Conf. X-Ray Optics & Microanalysis, Vienna*, page 50.
- Williams-Jones, A. E. and Vasyukova, O. V. (2022) Niobium, Critical Metal, and Progeny of the Mantle. *Economic Geology*. .
- Win, M. M., Enami, M., Kato, T. and Thu, K. K. (2017) A mechanism for Nb incorporation in rutile and application of Zr-in-rutile thermometry : A case study from granulite facies paragneisses of the Mogok metamorphic belt, Myanmar. *Mineralogical Magazine* **81**, 1503–1521.
- Wollaston, W. H. (1809) XV. On the identity of Columbium and Tantalum. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* pages 246–252.
- Wong, J., Lytle, F. W., Messmer, R. P. and Maylotte, D. H. (1984) K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Physical Review B* **30**, 5596–5610.
- Wu, B., Hu, Y.-Q., Bonnetti, C., Xu, C., Wang, R.-C., Zhang, Z.-S., Li, Z.-Y. and Yin, R. (2021) Hydrothermal alteration of pyrochlore group minerals from the Miaoya carbonatite complex, central China and its implications for Nb mineralization. *Ore Geology Reviews* **132**, 104059.
- Wu, Z., Chen, Y., Wang, Y., Xu, Y., Lin, Z., Liang, X. and Cheng, H. (2023) Review of rare earth element (REE) adsorption on and desorption from clay minerals : Application to formation and mining of ion-adsorption REE deposits. *Ore Geology Reviews* **157**, 105446.
- Wyckoff, R. (1963) *Crystal Structures*, volume 1. Interscience Publishers, 2nd edition.
- Xiao, L., Zhou, Y., Ma, J., Sun, W., Cao, L., Wang, B., Zhu, C., Yang, S., Wang, D., Yuan, J. et al. (2018) Oxidative DNA damage mediates the association between urinary metals and prevalence of type 2 diabetes mellitus in Chinese adults. *Science of the Total Environment* **627**, 1327–1333.

- Xu, H., Wang, Y., Zhao, P., Bourcier, W. L., Van Konynenburg, R. and Shaw, H. F. (2004) Investigation of pyrochlore-based U-bearing ceramic nuclear waste : Uranium leaching test and TEM observation. *Environmental science & technology* **38**, 1480–1486.
- Yajima, T. (1994) Solubility Measurements of Uranium and Niobium. *Nuclear Engineering Research Laboratory, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Yayoi Kenkyuukai Report, UTNL* pages 127–143.
- Yamamoto, T. (2008) Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds : electric dipole or quadrupole? *X-Ray Spectrometry* **37**, 572–584.
- Yang, H., Lu, R., Downs, R. and Costin, G. (2006) Goethite,  $\alpha - FeO(OH)$ , from single – crystal data. *Acta Crystallographica* **E62**, i250 – –i252.
- Yang, X.-L., Wang, X.-H., Wei, C., Zheng, S.-L. and Sun, Q. (2013) Decomposition of niobium ore by sodium hydroxide fusion method. *Metallurgical and Materials Transactions B* **44**, 45–52.
- Yi, T.-F., Sari, H. M. K., Li, X., Wang, F., Zhu, Y.-R., Hu, J., Zhang, J. and Li, X. (2021) A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors. *Nano Energy* **85**, 105955.
- Yong, T., Linnen, R. L. and McNeil, A. G. (2022) An Experimental Study of Pyrochlore Solubility in Peralkaline Granitic Melts. *Economic Geology* **118**, 209–223.
- Yong, T., Linnen, R. L. and McNeil, A. G. (2023) An Experimental Study of Pyrochlore Solubility in Peralkaline Granitic Melts. *Economic Geology* **118**, 209–223.
- Yoshida, S., Tanaka, T., Hanada, T., Hiraiwa, T., Kanai, H. and Funabiki, T. (1992) Analysis of XANES for identification of highly dispersed transition metal oxides on supports. *Catalysis Letters* **12**, 277–285.
- Zaitsev, A. N., Chakhmouradian, A. R., Siidra, O. I., Spratt, J., Williams, C. T., Stanley, C. J., Petrov, S. V., Britvin, S. N. and Polyakova, E. A. (2011) Fluorine-, yttrium- and lanthanide-rich cerianite-(Ce) from carbonatitic rocks of the Kerimasi volcano and surrounding explosion craters, Gregory Rift, northern Tanzania. *Mineralogical Magazine* **75**, 2813–2822.
- Zanetta, P.-M., Le Guillou, C., Leroux, H., Zanda, B., Hewins, R., Lewin, E. and Pont, S. (2019) Modal abundance, density and chemistry of micrometer-sized assemblages by advanced electron microscopy : Application to chondrites. *Chemical Geology* **514**, 27–41.
- Zhang, H. and Banfield, J. F. (2014) Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline  $TiO_2$ . *Chemical Reviews* **114**, 9613–9644.
- Zhang, Z., Middleburgh, S. C., de los Reyes, M., Lumpkin, G. R., Kennedy, B. J., Blanchard, P. E. R., Reynolds, E. and Jang, L.-Y. (2013) Gradual Structural Evolution from Pyrochlore to Defect-Fluorite in  $Y_2Sn_{2-x}Zr_xO_7$  : Average vs Local Structure. *Journal of Physical Chemistry C* **117**, 26740–26749.
- Zhao, L., Dai, S., Graham, I. T., Li, X., Liu, H., Song, X., Hower, J. C. and Zhou, Y. (2017) Cryptic sediment-hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern

- China : mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin. *Ore Geology Reviews* **80**, 116–140.
- Zhong, F., Yang, S., Chen, C., Fang, H., Chen, K., Zhou, C., Lin, L., Luo, Y., Au, C. and Jiang, L. (2022) Defect-induced pyrochlore  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  cathode rich in oxygen vacancies for direct ammonia solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **520**, 230847.
- Zhu, H., Ashton, P., Gu, B., Zhou, S. and Tan, Y. (2021) Tropical deciduous forest in Yunnan, southwestern China : Implications for geological and climatic histories from a little-known forest formation. *Plant Diversity* **43**, 444–451.
- Zietlow, P., Beirau, T., Mihailova, B., Groat, L., Chudy, T., Shelyug, A., Navrotsky, A., Ewing, R., Schlüter, J., Škoda, R. et al. (2017) Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore. *Zeitschrift für Kristallographie. Crystalline Materials* **232**, 25–38.
- Åström, M. E., Peltola, P., Virtasalo, J. J., Kotilainen, A. T. and Salminen, R. (2008) Niobium in boreal stream waters and brackish-water sediments. *Geochemistry : Exploration, Environment, Analysis* **8**, 139–148.
- Černý, P. and Ercit, T. S. (1989) Mineralogy of niobium and tantalum : Crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. In Möller, P., Černý, P. and Saupé, F., editors, *Lanthanides, tantalum and niobium*, pages 27–79. Springer-Verlag.

# LISTE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES ET LEUR SYMBOLE

Symbol	Element name	Atomic number	Symbol	Element name	Atomic number
Ac	Actinium	89	Ge	Germanium	32
Ag	Silver	47	H	Hydrogen	1
Al	Aluminium	13	He	Helium	2
Am	Americium	95	Hf	Hafnium	72
Ar	Argon	18	Hg	Mercury	80
As	Arsenic	33	Ho	Holmium	67
At	Astatine	85	Hs	Hassium	108
Au	Gold	79	I	Iodine	53
B	Boron	5	In	Indium	49
Ba	Barium	56	Ir	Iridium	77
Be	Beryllium	4	K	Potassium	19
Bh	Bohrium	107	Kr	Krypton	36
Bi	Bismuth	83	La	Lanthanum	57
Bk	Berkelium	97	Li	Lithium	3
Br	Bromine	35	Lr	Lawrencium	103
C	Carbon	6	Lu	Lutetium	71
Ca	Calcium	20	Lv	Livermorium	116
Cd	Cadmium	48	Md	Mendelevium	101
Ce	Cerium	58	Mg	Magnesium	12
Cf	Californium	98	Mn	Manganese	25
Cl	Chlorine	17	Mo	Molybdenum	42
Cm	Curium	96	Mt	Meitnerium	109
Cn	Copernicium	112	N	Nitrogen	7
Co	Cobalt	27	Na	Sodium	11
Cr	Chromium	24	Nb	Niobium	41
Cs	Cesium	55	Nd	Neodymium	60
Cu	Copper	29	Ne	Neon	10
Db	Dubnium	105	Ni	Nickel	28
Ds	Darmstadtium	110	No	Nobelium	102
Dy	Dysprosium	66	Np	Neptunium	93
Er	Erbium	68	O	Oxygen	8
Es	Einsteinium	99	Os	Osmium	76
Eu	Europium	63	P	Phosphorus	15
F	Fluorine	9	Pa	Protactinium	91
Fe	Iron	26	Pb	Lead	82
Fl	Flerovium	114	Pd	Palladium	46
Fm	Fermium	100	Pm	Promethium	61
Fr	Francium	87	Po	Polonium	84
Ga	Gallium	31	Pr	Praseodymium	59
Gd	Gadolinium	64	Pt	Platinum	78

*(continued)*

Symbol	Element name	Atomic number
Pu	Plutonium	94
Ra	Radium	88
Rb	Rubidium	37
Re	Rhenium	75
Rf	Rutherfordium	104
Rg	Roentgenium	111
Rh	Rhodium	45
Rn	Radon	86
Ru	Ruthenium	44
S	Sulfur	16
Sb	Antimony	51
Sc	Scandium	21
Se	Selenium	34
Sg	Seaborgium	106
Si	Silicon	14
Sm	Samarium	62
Sn	Tin	50
Sr	Strontium	38
Ta	Tantalum	73
Tb	Terbium	65
Tc	Technetium	43
Te	Tellurium	52
Th	Thorium	90
Ti	Titanium	22
Tl	Thallium	81
Tm	Thulium	69
U	Uranium	92
Uuo	Ununoctium	118
Uup	Ununpentium	115
Uus	Ununseptium	117
Uut	Ununtrium	113
V	Vanadium	23
W	Tungsten	74
Xe	Xenon	54
Y	Yttrium	39
Yb	Ytterbium	70
Zn	Zinc	30
Zr	Zirconium	40

# LISTE DES MINÉRAUX CITÉS DANS LE TEXTE

Nom	Formule
Aeschnite-(Y)	(Y,Ln,Ca, Th)(Ti,Nb) <sub>2</sub> (O,OH) <sub>6</sub>
Albite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Allanite-(Y)	(CaY)(Al <sub>2</sub> Fe <sup>2+</sup> )O(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(SiO <sub>4</sub> )(OH)
Anatase	TiO <sub>2</sub>
Apatite	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH, Cl, F)
Barytine	BaSO <sub>4</sub>
Bastnaesite-(Ce)	CeCO <sub>3</sub> F
Bétafite	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( B = 2Ti > Nb + Ta)
Brookite	TiO <sub>2</sub>
Cassitérite	SnO <sub>2</sub>
Coffinite	U(SiO <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> (OH) <sub>4x</sub>
Columbite	(Fe,Mn)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Crandallite	CaAl <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O
Cryolite	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>
Cuspidine	Ca <sub>4</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>
Diopside	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Eudialyte	Na <sub>15</sub> Ca <sub>6</sub> Fe <sub>3</sub> Zr <sub>3</sub> Si(Si <sub>25</sub> O <sub>73</sub> )(O,OH,H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (Cl,OH) <sub>2</sub>
Euxenite-(Y)	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Fergusonite	YNbO <sub>4</sub>
Fersmite	(Ca,Ce,Na)(Nb,Ta,Ti) <sub>2</sub> (O,OH,F) <sub>6</sub>
Fluorite	CaF <sub>2</sub>
Galène	PbS
Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>
Goethite	FeOOH
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hollandite	Ba(Mn <sub>6</sub> <sup>4+</sup> Mn <sub>2</sub> <sup>3+</sup> )O <sub>16</sub>
Ilménite	FeTiO <sub>3</sub>
Kaolinite	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
Latrappite	Ca <sub>2</sub> NbFe <sup>3+</sup> O <sub>6</sub>
Loparite	(Na,Ce,Sr)(Ce,Th)(Ti,Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Lueshite	NaNbO <sub>3</sub>
Monazite	(Ce,La,Nd,Th)PO <sub>4</sub>
Niocalite	Ca <sub>7</sub> Nb(Si <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )O <sub>3</sub> F
Orthose	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Pandaite (Ba-kenopyrochlore)	(□, Ba) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Perovskite niobifère	CaTi <sub>1-2x</sub> Fe <sub>x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub>
Polycrase	Y(Ti,Nb) <sub>2</sub> (O,OH) <sub>6</sub>
Pyrochlore	A <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Pyrolusite	MnO <sub>2</sub>
Quartz	SiO <sub>2</sub>
Rutile	TiO <sub>2</sub>
Samarskite-(Y)	YFeNb <sub>2</sub> O <sub>8</sub>

(continu plus bas)



---

Nom	Formule
Sidérite	$\text{FeCO}_3$
Tantalite	$(\text{Mn,Fe})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$
Thorite	$\text{Th}(\text{SiO}_4)$
Titanite	$\text{CaTi}(\text{SiO}_4)(\text{O,OH,F})$
Topaze	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F, OH})_2$
Uraninite	$\text{UO}_2$
Waimirite-(Y)	$(\text{Y,REE})\text{F}_3$
Wolframite	$(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$
Xenotime	$\text{YPO}_4$
Zircon	$\text{ZrSiO}_4$
Zirconolite	$(\text{Ca,Y})\text{Zr}(\text{Ti,Mg,Al})_2\text{O}_7$

---

# TABLE DES FIGURES

1	Photographie du cabinet minéralogique situé sous la rue Saint-Jacques construit en 1811. Il est inscrit : « Bancs de pierre de cette carrière. De la surface de la terre au banc de roche 13 mètres – 40 pieds ». Ces salles n'exposaient pas des minéraux à proprement parlés mais les unités géologiques trouvés sous Paris. Chaque marche de l'escalier portait un échantillon mais les inscriptions ont disparu sur le front de la marche ont disparu en raison de la fréquentation de la salle. D'autres cabinets ont été construits mais ils ont été remblayés ou se sont effondrés. . . . .	x
2	État de l'art des processus de concentration de Nb dans les latérites. . . . .	3
3	En quoi le Nb est-il critique? . . . . .	5
<b>Chapitre 1</b>		<b>9</b>
1.1.1	Évolution de la découverte et de l'importance économique des métaux utilisés dans l'industrie. . . . .	11
1.2.1	Diagramme de la localisation de la production et de la diversité des usages du Nb	14
1.2.2	Grille des matériaux critiques et stratégiques pour l'UE en 2023 . . . . .	15
1.2.3	Graphique de la concentration et des ressources des gisements principaux de Nb .	17
1.2.4	Carte des minéralisations de Nb en Europe . . . . .	19
1.3.1	Terril de l'ancienne mine de Penouta en Espagne. . . . .	21
1.3.2	Carte de localisation des principaux indices a colombo-tantalite en Guyane. . . .	22
1.3.3	Schémas représentant les principales hypothèses expliquant le ratio Nb/Ta subchondritique. . . . .	27
1.3.4	Bilan de masse dans un régolithe pour des éléments solubles et insolubles comme le Nb . . . . .	28
<b>Chapitre 2</b>		<b>29</b>
2.1.1	Textures d'altération des pyrochlores dans différents régolithes dans le monde . .	32
2.1.2	Approche méthodologique suivie dans ce travail . . . . .	35
2.1.3	Évolution du nombre d'études utilisant des techniques synchrotron depuis 25 ans	37
2.2.1	Contexte géologique du granite de Madeira situé dans la région de Pitinga . . . .	39
2.2.2	Schéma simplifié du profil latéritique de Pitinga . . . . .	39
2.2.3	Contexte géologique de la carbonatite de Morro dos Seis Lagos . . . . .	40
2.2.4	Schéma simplifié du profil latéritique de Morro dos Seis Lagos . . . . .	41
2.2.5	Photographies de minéraux de référence . . . . .	42

2.3.1 Exemple d'un diffractogramme riche en kaolinite . . . . .	49
2.3.2 Diffractogramme d'oxydes de Fe et Ti substitués au Nb. . . . .	51
2.3.3 Diffractogramme de lueshite synthétique, de cérianite substitué au Nb et de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . 52	
2.3.4 Exemple d'un spectre XAS au seuil K du Nb d'un échantillon syhthétique de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	57
2.3.5 Méthode de normalisation MBACK des seuils L. . . . .	60
2.3.6 Ajustement des spectres XANES au seuil L <sub>3</sub> par trois fonctions Pseudo-Voigt. . .	61
2.3.7 Chambre expérimentale de SAMBA. . . . .	62
2.4.1 Modélisation pas à pas d'un spectre XANES aux seuils L du Nb de columbite. .	65
2.4.2 Influence de la symétrie locale du site de Nb sur les spectres XANES aux seuils L du Nb. . . . .	66
2.4.3 Principe de l'ajustement couche par couche d'un spectre EXAFS au seuil K du Nb. 68	
2.4.4 Exemple de combinaison linéaire par l'ajustement des moindres carrés. . . . .	70
<b>Chapitre 3</b>	<b>71</b>
3.1.1 Résumé de l'étude des spectres XANES aux seuils L <sub>2,3</sub> du Nb. . . . .	74
3.2.1 Présentations des spectres de référence XANES aux seuils L <sub>3</sub> et L <sub>2</sub> du Nb. . . . .	83
3.2.2 Déconvolution par fonctions pseudo-Voigts des spectres de référence XANES aux seuils L. . . . .	85
3.2.3 Reproduction des spectres de références par calculs multiplets CFM. . . . .	86
3.2.4 Reproduction du spectre d'hématite substitué au Nb par calculs multiplets LFM. 87	
3.2.5 Influence des paramètres d'hybridation des orbitales sur les structures des spectres XANES aux seuils L <sub>3</sub> et L <sub>2</sub> . . . . .	87
3.2.6 Graphique mettant en évidence l'évolution de la valeur du champ cristallin (10Dq) en fonction de l'inverse au cube des distances interatomiques (R <sup>-3</sup> ). . . . .	89
3.3.1 Transformée de Fourier du spectre d'hydropyrochlore. . . . .	95
3.3.2 Résumé de l'étude des spectres XANES et EXAFS au seuil K du Nb. . . . .	96
3.4.1 Présentation des spectres XANES au seuil K du Nb. . . . .	106
3.4.2 Analyse systématique de pré-seuils contrastés de quatre références minéralogiques distinctes. . . . .	107
3.4.3 Ajustement couche par couche des spectres de référence des pyrochlores. . . . .	109
3.4.4 Relations intersites entre les octaèdres NbO <sub>6</sub> dans les pyrochlores et les columbites. 111	
3.4.5 Ajustement couche par couche des spectres de références minéralogiques niobifères. 112	
3.4.6 Ajustement couche par couche des spectres EXAFS de référence substituées au Nb. 114	
3.4.7 Relations intersites entre les octaèdres TiO <sub>6</sub> dans l'anatase et le rutile. . . . .	116
3.5.1 Ajustement des spectres du granite minéralisé de Pitinga et des résidus miniers de Catalão-I par combinaison linéaire de spectres aux seuils L <sub>3</sub> et K du Nb. . . .	119
3.5.2 Évaluation de la sensibilité des seuils K et L du Nb dans des matériaux contenant des pyrochlores. . . . .	120
3.5.3 Évaluation de la sensibilité des seuils K et L du Nb dans des matériaux contenant des oxydes de Ti et de Fe. . . . .	121

## Chapitre 4 123

4.1.1 Résumé de l'étude du comportement géochimique du Nb dans une latérite formée à partir d'un granite (Pitinga, Amazonas, Brésil). . . . .	126
4.2.1 Contexte géologique de la région de Pitinga. . . . .	131
4.2.2 Évolution minéralogique et géochimique du profil d'altération de Pitinga. . . . .	135
4.2.3 Images MEB de la texture et des minéraux traces dans le granite à biotite de Pitinga. . . . .	136
4.2.4 Images MEB des différents horizons de la latérite de Pitinga. . . . .	137
4.2.5 Évolution de l'index de latéritisation. . . . .	137
4.2.6 Évolution de la fonction de transport de masse le long du profil pour certains éléments considérés immobiles. . . . .	138
4.2.7 Images MEB des porteurs de Nb dans le granite à biotite. . . . .	139
4.2.8 Images MEB de l'ilménite et des oxydes de Ti porteurs de Nb dans les horizons latéritiques. . . . .	142
4.2.9 Images MEB et spectre MEB-EDS de la goethite enrichie en Nb et de la columbite. . . . .	143
4.2.10 Comparaison des spectres XANES au seuil L <sub>3</sub> du Nb de références avec ceux acquis sur les porteurs de Nb dans la latérite. . . . .	144
4.2.11Ajustement par combinaison linéaire des spectres du profil de Pitinga par des spectres de référence au seuil L <sub>3</sub> du Nb. . . . .	146
4.2.12Ajustement par combinaison linéaire des spectres du profil de Pitinga par des spectres de référence au seuil K du Nb. . . . .	147
4.2.13 Évolution des fonctions de transport de masse avec l'index de latéritisation. . . . .	152

## Chapitre 5 155

5.1.1 Résumé de l'étude du comportement géochimique du Nb dans une latérite formée à partir de la carbonatite de Morro dos Seis Lagos. . . . .	158
5.2.1 Contexte géologique de la carbonatite de Morro dos Seis Lagos . . . . .	163
5.2.2 Évolution minéralogique et géochimique du profil de Morro dos Seis Lagos. . . . .	167
5.2.3 Caractéristiques des porteurs primaires de Nb. . . . .	169
5.2.4 Évolution cristallographique des pyrochlores. . . . .	169
5.2.5 Diversité texturale des pyrochlores altérés. . . . .	171
5.2.6 Diagrammes de diffraction des échantillons sur roche totale. . . . .	172
5.2.7 Illustration de la variété des oxydes de Ti. . . . .	174
5.2.8 Caractéristiques des oxydes de Fe et Ce dans la latérite. . . . .	176
5.2.9 Évolution cristallographique des oxydes de Fe. . . . .	177
5.2.10 Comparaison des spectres micro-faisceau avec les spectres de référence. . . . .	178
5.2.11Ajustement des données EXAFS des oxydes secondaires. . . . .	179
5.2.12 Évolution moyenne de la spéciation le long du profil. . . . .	181

## Chapitre 6 189

1 Textures d'altération nanométrique d'un pyrochlore. . . . .	189
---	-----

6.1.1	Altération du pyrochlore en columbite observée à l'échelle du MEB dans les granites minéralisés de Pitinga . . . . .	192
6.1.2	Autres minéraux contenant du Nb riches en U et terres rares . . . . .	193
6.1.3	Présentation des quatre types d'altération des pyrochlores identifiés dans la latérite de Morro dos Seis Lagos. . . . .	194
6.1.4	Altération du pyrochlore en columbite observée à l'échelle nanométrique . . . . .	196
6.1.5	Caractérisation nano-échelle de l'uraninite enrichie en Nb . . . . .	197
6.1.6	Caractérisation nano-échelle de la fergusonite-(Y) . . . . .	198
6.1.7	Caractérisation nano-échelle de l'altération des pyrochlores de type-1 . . . . .	200
6.1.8	Caractérisation nano-échelle de l'altération des pyrochlores de type-2 . . . . .	201
6.1.9	Porosité à la surface d'un pyrochlore . . . . .	202
6.2.1	Spectres XANES au seuil L <sub>3</sub> du Nb d'un pyrochlore en cours de columbitisation . . . . .	204
6.2.2	Combinaison linéaire de spectres XANES au seuil L <sub>3</sub> du Nb du spectre du granite minéralisé de bordure de Morro dos Seis Lagos . . . . .	208
<b>Perspectives</b>		<b>216</b>
8.1.1	Oxydes de Fe et de Ti dans l'horizon fragmenté propices à la datation. . . . .	216
8.1.2	Images MEB et TEM de plusieurs générations d'oxydes de Fe . . . . .	217
8.2.1	Exemple de modélisation de transport géochimique réactif du Ni d'une latérite. . . . .	219
8.3.1	Facteurs influençant la spéciation du Sb dans les sols. . . . .	220
1	Analyse en composantes principales des spectres de référence. (a) Le spectre en noir représente la moyenne des spectres de référence analysés (rutile, anatase avec 1 % et 5 % Nb, goethite, hematite et columbite). Les courbes en couleur représentent les composantes principales expliquant les variations observées dans le jeu de spectres de références. (b) Diagramme du pourcentage de variance expliqué par chacune des six composantes mesurées par l'analyse en composante principale. Les trois premières composantes qui expliquent 94 % de la variance des spectres de référence sont suffisantes pour ajuster les spectres des échantillons de Pitinga. . . . .	225
2	Ajustement d'un spectre de la latérite de Pitinga prenant en compte les trois premières composantes spectrales expliquant 94 % de la variance totale du système. . . . .	226
1	Déconvolution des spectres au seuil L <sub>3</sub> du Nb avec trois fonctions psueod-Voigt (PV1, PV2, PV3) et une fonction erreur (ERF). Le spectre expérimental (Exp.) et le résultat de l'ajustement (Fit.) sont en noir et violet, respectivement. . . . .	230
2	Déconvolution des spectres au seuil L <sub>2</sub> du Nb avec trois fonctions psueod-Voigt (PV1, PV2, PV3) et une fonction erreur (ERF). Le spectre expérimental (Exp.) et le résultat de l'ajustement (Fit.) sont en noir et violet, respectivement. . . . .	231
3	Corrélation de (a) $\Delta E$ , (b) $IA/IB$ et (c) $FWHM_{B/A}$ entre les seuils L <sub>3</sub> et L <sub>2</sub> . Le coefficient de corrélation de Pearson est d'environ 0,93 après exclusion des données de lueshite. . . . .	232

1	Ajustement des données EXAFS de l'hydropyrochlore avec une seule couche d'oxygènes comme déterminé par l'affinement des données diffraction des rayons X. Il n'est pas possible d'ajuster les spectres expérimentaux à partir des données cristallographiques de cette structure. . . . .	237
2	Transformée de Fourier d'un spectre EXAFS de goethite substitué au Nb. . . . .	237
1	Comparaison des calculs de bilan de masse en considérant différents invariants chimiques (Th, Sn, Ti, Ta). . . . .	240
2	Images MEB en électrons rétrodiffusés des minéraux porteurs d'éléments traces dans le profil d'altération. (a) et (b) Zircon (Zrn) altéré enrichi en Th; (c) Cristal de cassitérite (Cst) dans l'horizon latéritique peu affecté par l'altération.(d) Le cristal de columbite (Clb) présent dans l'horizon latéritique se distingue par sa taille et sa forme, qui diffèrent de celles de la columbite du granite étudié. De plus, (e) la présence d'inclusions de cassitérite et de minéraux enrichis en U (U-pcl) et Th met en évidence son origine externe au profil étudié. (f) Cristal de thorite (Thr) dans l'horizon bauxitique peu affecté par l'altération. . . . .	242
3	Comparaison des spectres aux seuils $L_3$ et K du Nb utilisés dans les combinaisons linéaires de spectres expérimentaux des échantillons de Pitinga. . . . .	243
4	Combinaisons linéaires des spectres des horizons latéritiques et bauxitiques au seuil $L_3$ du Nb avec seulement des oxydes de Ti et de l'ilménite qui ne parviennent pas à ajuster les spectres expérimentaux. . . . .	244
5	Combinaisons linéaires des spectres des horizons latéritiques et bauxitiques au seuil K du Nb avec seulement des oxydes de Ti qui ne parviennent pas à ajuster les spectres expérimentaux. La combinaison n'a pas été testée avec le spectre de référence d'ilménite car celui-ci ne correspond au spectre micro-focalisé de l'ilménite de Pitinga. . . . .	244
6	Combinaison linéaire du spectre du granite de Pitinga avec les spectres de référence d'ilménite et de rutil. Des différences significatives existent entre le résultat de l'ajustement et le spectre expérimental. . . . .	245
7	Comparaison entre le spectre de référence de l'ilménite, celui de l'ilménite de Pitinga et celui du granite de Pitinga au seuil K du Nb. Le spectre micro-focalisé de Pitinga ressemble plus au spectre expérimental du granite que le spectre de référence de l'ilménite ne lui ressemble pas. . . . .	246
8	Comparaison des spectres de référence de goethite et d'hématite enrichis en Nb avec les spectres expérimentaux des latérites. . . . .	247
1	Spectres Raman des oxydes de Ti contenant du Nb dans la carbonatite. Les spectres Raman microfocalisés et de référence sont représentés par des lignes rouges et noires, respectivement. Les spectres de rutil et de brookite utilisés pour la comparaison correspondent respectivement aux échantillons R050417 et R050363 de la base de données RRUFF (Lafuente et al., 2015). Les bandes B, C et D correspondent au spectre de l'échantillon de brookite R130225 (Lafuente et al., 2015). . . . .	249

2	Spectres Raman des oxydes de Ti contenant du Nb dans la latérite. (a) et (b) image en électrons rétrodiffusés d'une sphérule de Nb-brookite telle que (b) identifiée par spectroscopie Raman. (c) et (d) les cristaux automorphes aux zonations asymétriques correspondent à du Nb-rutile. . . . .	250
3	Évolution de la concentration de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par rapport à TiO <sub>2</sub> dans les oxydes de Ti contenant du Nb. Quatre analyses correspondant à des oxydes de Ti riches en K s'écartent de la tendance. . . . .	251
4	Détails des principaux pics des diagrammes de diffraction des phases secondaires. Les lignes noires sont des données expérimentales et la ligne verticale correspond à la position attendue du pic indiqué dans de la goethite, de l'hématite, de la brookite et du rutile sans Nb. . . . .	252
5	Comparaison du spectre de référence de la Nb-cérianite (trait bleu) avec celui acquis dans la latérite du Morro dos Seis Lagos (trait orange). Le spectre expérimental est probablement un spectre hybride acquis sur un mélange d'oxydes de Fe et de cérianite comme le montre la meilleure correspondance d'un spectre modélisé avec 20 % de goethite et 80 % de cérianite avec (trait vert). . . . .	253
6	Résultats de l'ajustement couche par couche des données EXAFS du Nb-rutile. Les spectres expérimentaux ont été ajustés à partir de la structure cristalline de la brookite. Les spectres expérimentaux et ajustés sont représentés par des lignes noire et rouge, respectivement. . . . .	254

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Chapitre 1</b>	<b>9</b>
1.1.1 Propriétés physico-chimiques du niobium . . . . .	13
1.3.1 Minéraux de Nb classés selon le degré de polymérisation des octaèdres NbO <sub>6</sub> . . . . .	25
<b>Chapitre 2</b>	<b>29</b>
2.2.1 Minéraux de Nb de référence analysés . . . . .	42
2.2.2 Minéraux de Nb synthétisés de référence. . . . .	44
2.3.1 Composition chimique du profil d'altération de Pitinga . . . . .	46
2.3.2 Composition chimique du profil d'altération de Morro dos Seis Lagos . . . . .	47
2.3.3 Proportions des phases obtenues avec le logiciel X'pert HighScore Plus®. . . . .	48
2.3.4 Comparaison entre la concentration des éléments majeurs estimée à partir de l'analyse de phase semi-quantitative à l'analyse chimique réalisée à l'ICP-OES. . . . .	49
2.3.5 Paramètres cristallins des pyrochlores de référence. . . . .	50
2.3.6 Paramètres cristallins des minéraux de Nb de référence. . . . .	50
2.3.7 Distances interatomiques de l'hydropyrochlore telles qu'obtenues par affinement des données de diffraction sur monocristal. . . . .	50
2.3.8 Analyse EPMA des pyrochlores de référence . . . . .	53
2.3.9 Analyse EPMA des oxydes et silicates de Nb de référence. . . . .	54
2.3.10 Standards EPMA CAMPARIS . . . . .	55
2.3.11 Standards utilisés pour l'analyse des oxydes de Nb des échantillons de Morro dos Seis Lagos. . . . .	55
<b>Chapitre 3</b>	<b>71</b>
3.2.1 Informations structurales et chimiques des références minéralogiques étudiées. . . . .	79
3.2.2 Résultats de la déconvolution des spectres XANES de références aux seuils L. . . . .	84
3.2.3 Paramètres des calculs CFM permettant de reproduire les spectres XANES au seuil L <sub>3</sub> du Nb. . . . .	84
3.2.4 Paramètres des calculs LFM permettant de reproduire le spectre d'hématite substitué au Nb. . . . .	88
3.4.1 Informations structurales et chimiques des références minéralogiques étudiées. . . . .	102
3.4.2 Résumé de l'ajustement des pré-seuils. . . . .	108



3.4.3 Résultats de l'ajustement couche par couche des spectres de références des pyrochlores. . . . .	110
3.4.4 Résultats de l'ajustement couche par couche des références minéralogiques niobifères. . . . .	113
3.4.5 Résultats de l'ajustement couche par couche des spectres de référence substituées au Nb. . . . .	115
3.4.6 Comparaison des distances interatomiques Nb–O et Nb–Ti avec les données de la littérature. . . . .	115
3.5.1 Comparaison des informations obtenues sur l'environnement électronique du Nb par les seuils K et L <sub>3</sub> du Nb. . . . .	118
3.5.2 Résultats de l'ajustement des spectres du granite minéralisé de Pitinga et des résidus miniers de Catalão-I aux seuils K et L <sub>3</sub> du Nb. . . . .	119
<b>Chapitre 4</b>	<b>123</b>
4.2.1 Composition chimique des porteurs de Nb dans le granite. . . . .	140
4.2.2 Composition chimique de l'ilménite et de l'anatase dans les horizons latéritiques. . . . .	140
4.2.3 Composition chimique de la goethite enrichie en Nb dans les horizons latéritiques. . . . .	141
4.2.4 Composition chimique de la columbite dans les horizons latéritiques. . . . .	141
4.2.5 Spéciation moyenne qualitative et quantitative du Nb le long du profil. . . . .	145
<b>Chapitre 5</b>	<b>155</b>
5.2.1 Spéciation qualitative du Nb. . . . .	168
5.2.2 Composition chimique des pyrochlores. . . . .	170
5.2.3 Composition chimique des oxydes de Ti. . . . .	173
5.2.4 Composition chimique des oxydes de Fe . . . . .	175
5.2.5 Résultat de l'ajustement couche par couche des oxydes secondaires . . . . .	180
<b>Chapitre 6</b>	<b>189</b>
<b>Perspectives</b>	<b>216</b>
1 Influence de la forme de la fonction modélisation le fond d'absorption sur les résultats des ajustements des spectres XANES au seuil L <sub>3</sub> du Nb. . . . .	228
1 Paramètres des fonctions pseudo-Voigt (PV1, PV2, PV3) utilisés dans la procédure d'ajustement. . . . .	234
1 Crystallographic data and structure refinement of hydropyrochlore sample. . . . .	235
2 Fractional atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). $U_{eq}$ is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalized $U_{IJ}$ tensor. . . . .	236

3	Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : $-2\pi^2[h^2a^*U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+]$ ...	236
4	Bond lengths. . . . .	236
5	Bond angles. . . . .	236
1	Comparaison des concentrations chimiques du granite à biotite présenté Chapitre 4 avec celui du faciès à albite minéralisé de la région de Pitinga. . . . .	240
2	Évolution de l'index de déformation volumétrique $\epsilon$ le long du profil d'altération. . . . .	241
3	Calculs de bilan masse dans le profil d'altération en considérant Th comme élément immobile de référence. . . . .	241
1	Résultats de l'ajustement couche par couche des données EXAFS du rutile micro-focalisé de Morro dos Seis Lagos ajusté en utilisant la structure cristalline de la brookite. . . . .	254



## RÉSUMÉ

Le niobium (Nb) est un métal rare dont le rôle est considéré comme essentiel pour de nombreux pans de l'industrie, comme celle des aciers ou des nouvelles technologies dans lesquelles il permet la conception de superalliages ou de supraconducteurs. La quasi-totalité de la production mondiale provient de deux mines situées au Brésil, faisant de ce métal un matériau critique pour de nombreux états et organisations. Malgré une demande en hausse constante, les processus de concentration du Nb dans les gisements demeurent incertains, rendant l'évaluation de sa criticité imprécise. La complexité des matériaux formant les principaux gisements actuellement exploités, à savoir les latérites, contribue en partie à cette méconnaissance. Les latérites sont des régolithes épais de quelques dizaines à centaines de mètres formés par l'altération des roches dans un climat tropical. Dans ce contexte d'altération dite supergène, les minéraux porteurs de Nb, tels que les pyrochlores, sont considérés comme inaltérables. Ce modèle est néanmoins principalement basé sur des données thermodynamiques anciennes ainsi que sur des observations pétrologiques dans un nombre limité de contextes. Nous proposons dans cette thèse une étude du comportement géochimique du Nb au cours de l'altération afin de déterminer les processus menant à son enrichissement dans les latérites. Pour ce faire, nous avons mis en place une approche multi-échelle, depuis l'échelle du profil latéritique jusqu'aux mécanismes moléculaires de mobilisation et de piégeage du niobium par les phases minérales.

Deux profils d'altération brésiliens de l'état de l'Amazonas, à Pitinga et Morro dos Seis Lagos ont été sélectionnés afin d'étudier le comportement géochimique du Nb lors de l'altération de deux roches mère distinctes. Le premier profil est formé sur un granite modérément enrichi, représentatif de la croûte continentale. Le deuxième est issu de l'altération d'une carbonatite telle que celles à l'origine des gisements de classe-mondiale actuellement exploités. Les profils d'altération ont été étudiés sur toute leur profondeur afin de suivre la spéciation solide du Nb, c'est-à-dire la forme dans laquelle il se trouve dans les phases minérales de la latérite. Une telle approche repose sur l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) basée sur le rayonnement synchrotron. Une étude systématique des spectres d'absorption de phases minérales de référence naturelles et synthétiques met en évidence la sensibilité des spectres XAS à l'environnement local du Nb, démontrant le potentiel de leur application à des échantillons naturels multiphasés. Le comportement géochimique du Nb est examiné dans les profils d'altération en confrontant la spéciation du Nb obtenue par cette technique avec les analyses géochimiques en roche totale, la diffraction des rayons X et les analyses microscopiques des échantillons. Malgré les différences géochimiques et minéralogiques entre ces deux profils, le comportement du Nb suit un modèle similaire. L'altération des phases porteuses de Nb des roches mères entraîne la libération du Nb dans l'environnement. Néanmoins, sa tendance à coprécipiter avec les oxydes de fer et de titane limite sa mobilité à l'échelle du grain. Néanmoins, la mobilité du Nb s'étend à l'échelle du corps magmatique parent en contexte hydrothermal ou à l'échelle du profil dans des conditions physico-chimiques typiques de la zone de battement de la nappe phréatique. En complément, l'altération des pyrochlores de Morro dos Seis Lagos est suivie par des techniques d'analyse à nano-échelle pour comprendre les mécanismes minéralogiques et cristallographiques à l'origine de leur altération. Ce travail de thèse, questionnant l'usage systématique du Nb comme invariant chimique, montre qu'une meilleure compréhension de son comportement géochimique dans les gisements latéritiques permettrait une évaluation plus précise de sa criticité et permettrait d'améliorer les processus de traitement des minerais.

**Mots Clés :** Niobium, latérite, spéciation, granite, carbonatite, spectroscopie d'absorption des rayons X, oxydes de Ti, oxydes de Fe, pyrochlore.