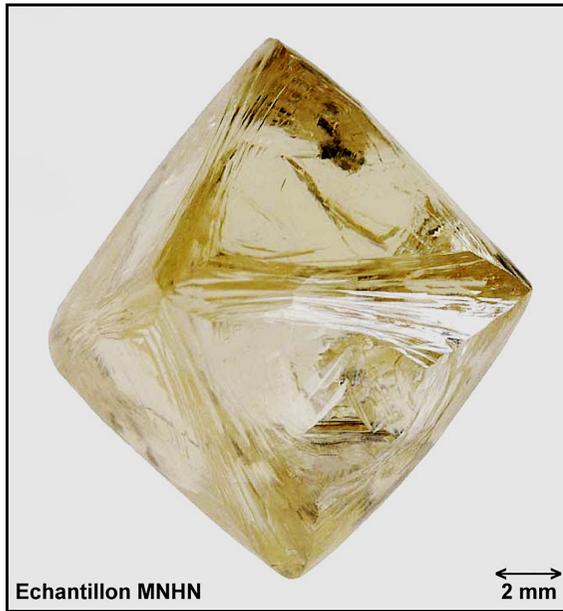


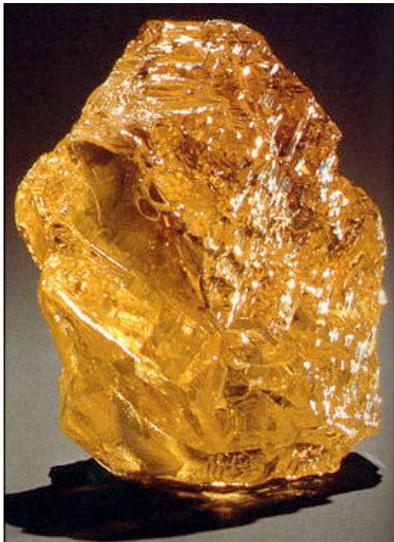
Minerais et minéraux : réalités visibles et invisibles



Quand la couleur compte: les pierres gemmes



1. La couleur des diamants



890 cts

"L'Incomparable"
(55 M\$)



407 cts



Cullinan Heritage (500 cts, 35 M\$)



"Pink Star"
(59.6 cts; 83 M\$)

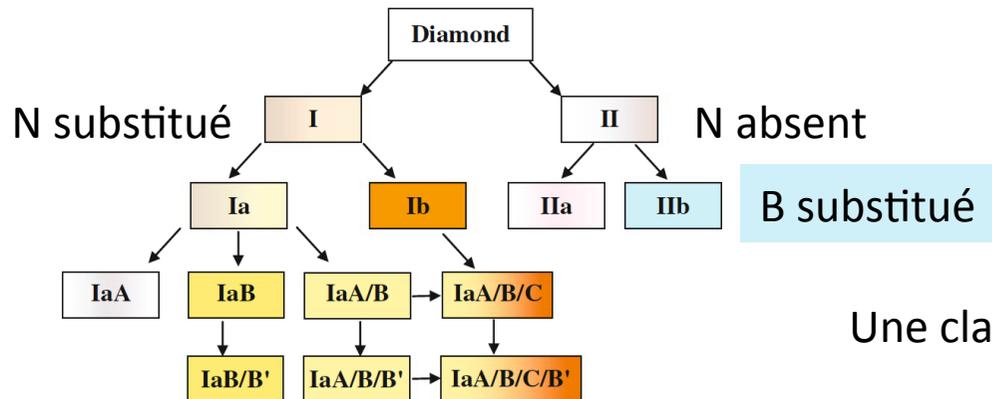
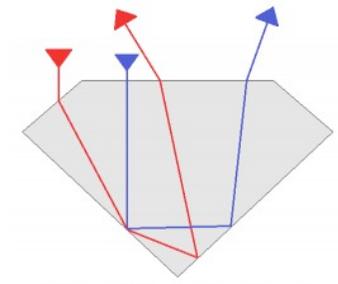


Mine Premier/Cullinan (29,6 cts)

Diamants

La couleur des diamants (2)

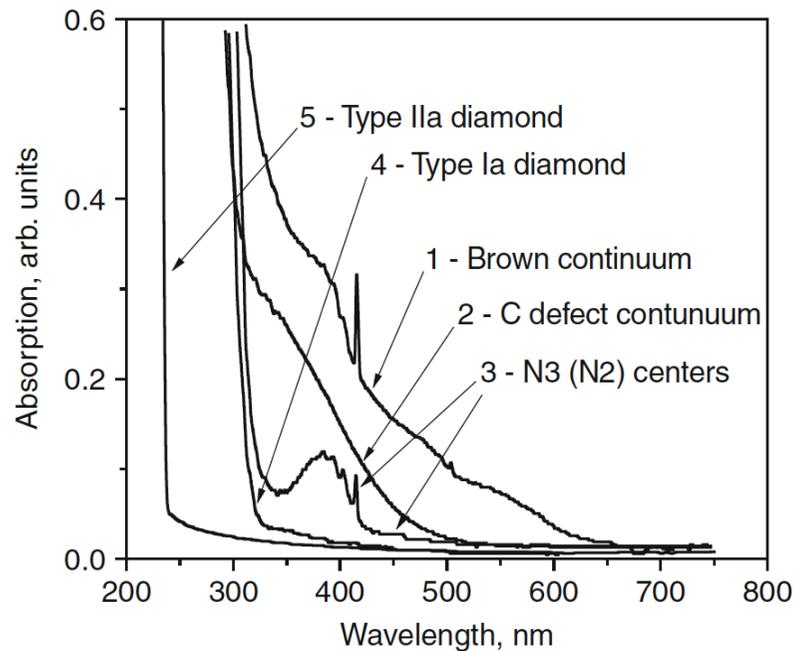
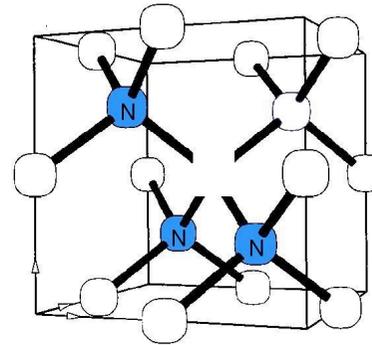
- La couleur est un des quatre paramètres utilisés dans l'estimation d'une gemme
- Classification relative, de blanc exceptionnel (faible proportion, forte demande) à teinté: influence sur le prix des gemmes
- Transitions électroniques liées à des défauts localisés dans la bande interdite



Une classification détaillée

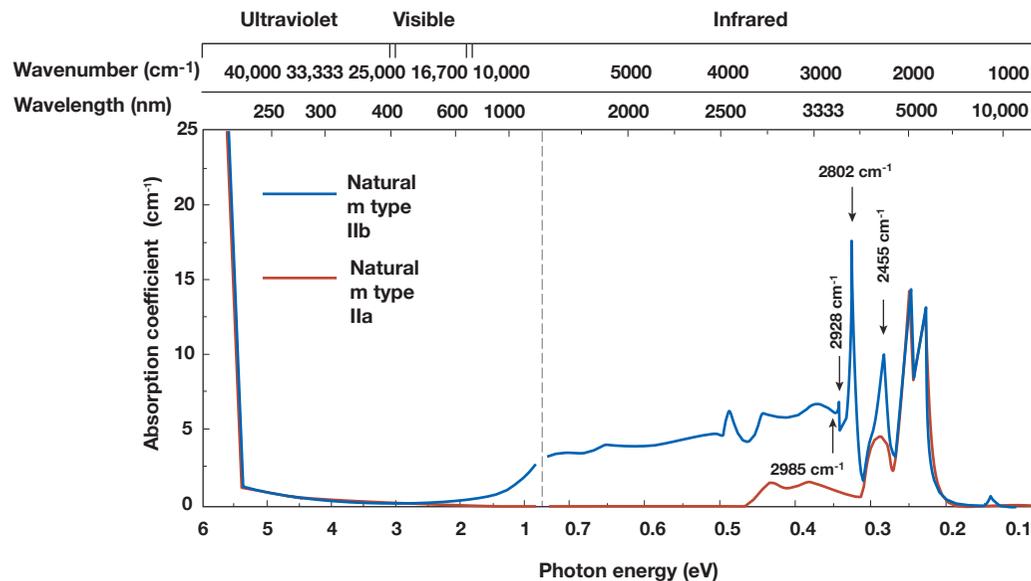
La couleur des diamants (3): les défauts associés à l'azote

Diamants de Type I : jusqu'à 1000 ppm N. Présence d'aggrégats (centres N3, N2) = coloration jaune. Série "Cap", la plus abondante (98% des diamants naturels).



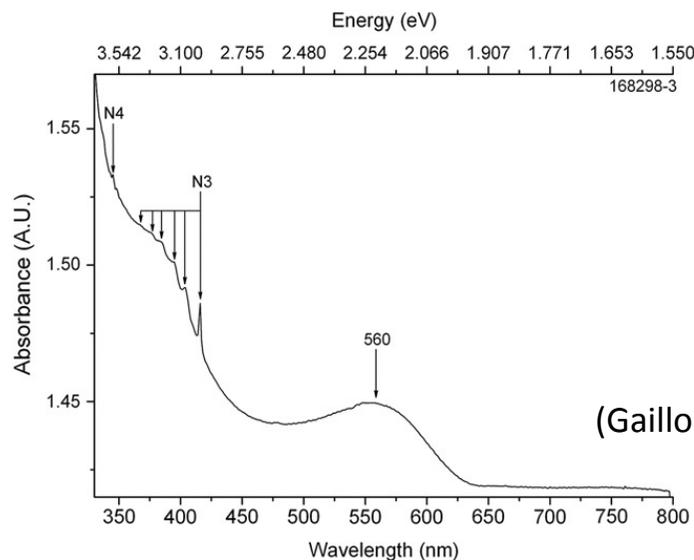
(Dobrinets et al., 2013)

La couleur des diamants (4): autres couleurs



(King et al., 1998)

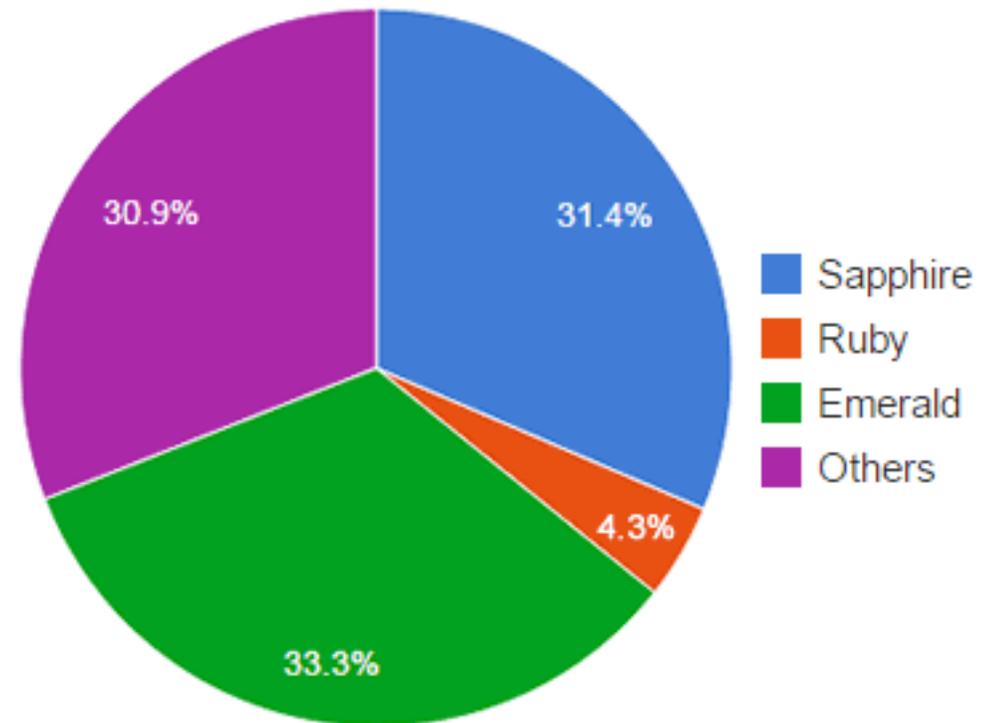
Diamants bleus: présence de bore (qq ppm)= accepteur.
Couleur si non compensé.



(Gaillou et al., 2010)

Diamants roses: origine encore discutée (déformation plastique du réseau créant des défauts électroniques spécifiques)

2. Les gemmes colorées par impuretés



Data from the USGS Minerals Yearbook, April 2013

Importations de gemmes colorées aux USA= 1 100 M€
(cf 17 400 M€ pour diamants)

Effets de champ cristallin (1)

No Cr



Corundum :
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



Spinel :
 MgAl_2O_4



Grossular :
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$



Beryl :
 $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$

Cr-dilute



Ruby :
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$



Spinel :
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$



Pyrope :
 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$



Grossular :
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$



Emerald :
 $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$

Cr-concentrated



Eskolaïte :
 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$



Magnesiochromite
 MgCr_2O_4

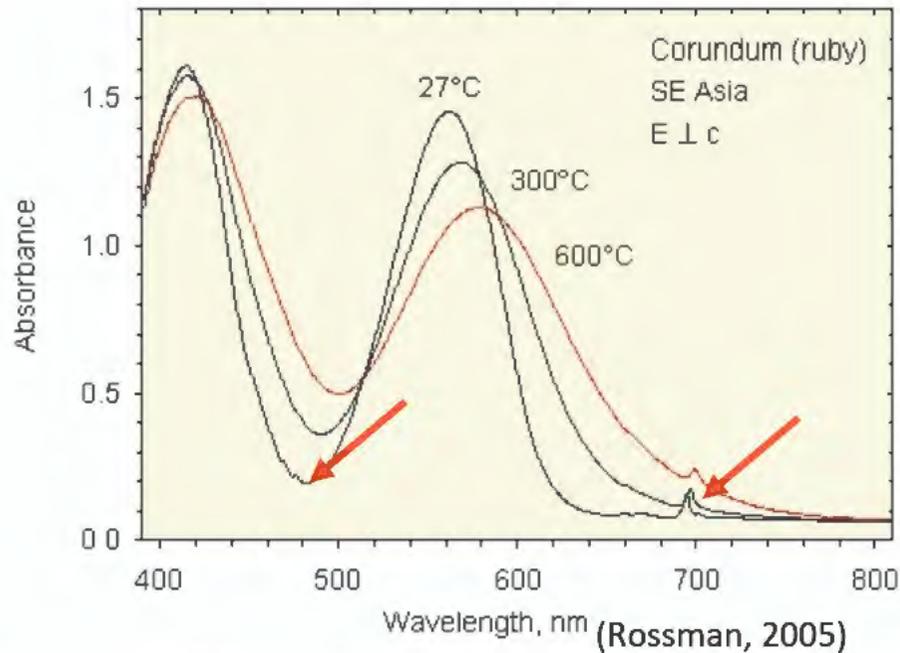


Knorringite:
 $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$



Uvarovite :
 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

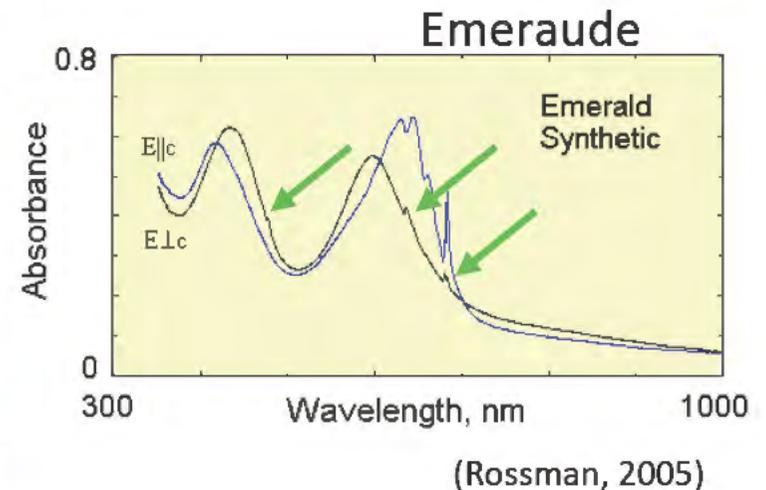
Effets de champ cristallin (2)



- Le rubis et l'émeraude sont tous les deux colorés par la même impureté, Cr^{3+} .
- Transitions intraconfigurationnelles: intensité limitée
- Transitions interdites de spin (intensité faible : ces transitions ne contribuent pas à la coloration, mais donnent une fluorescence rouge)

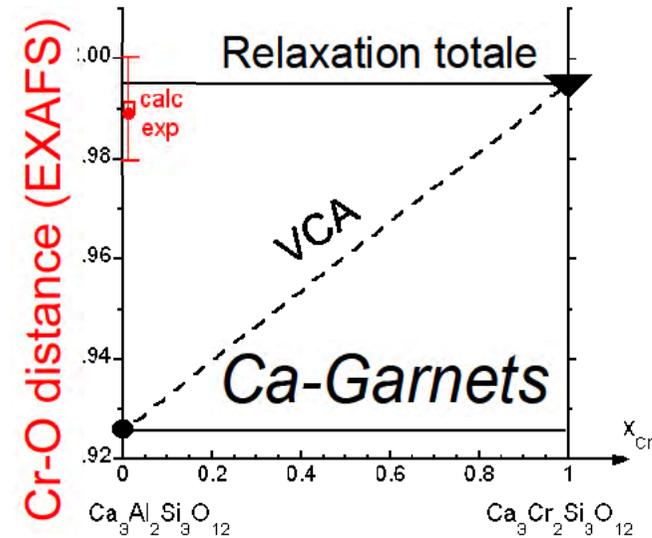
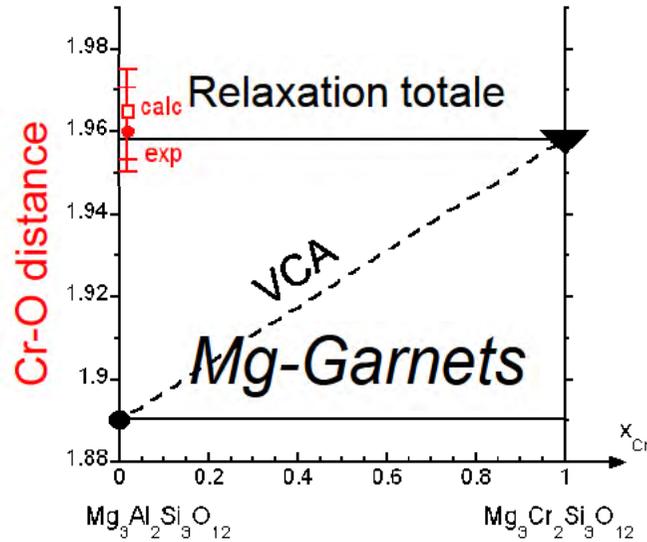


Rubis

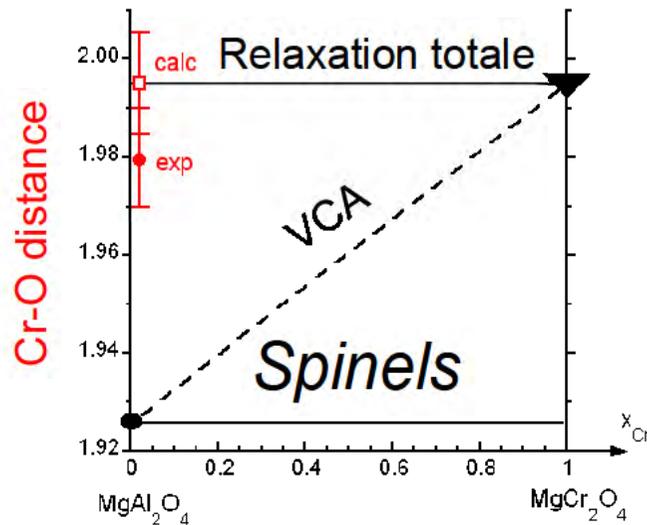


Effets de champ cristallin (4)

Cr- K edge EXAFS : NO site relaxation of the Cr-coordination shell



X-ray data



- Approximation du Cristal Virtuel (ou loi de Vegard)= intégration statistique de paysages microscopiques.

(Juhin et al., 2007).

Effets de champ cristallin (5)

Théorie du champ cristallin (modèle de charges ponctuelles):

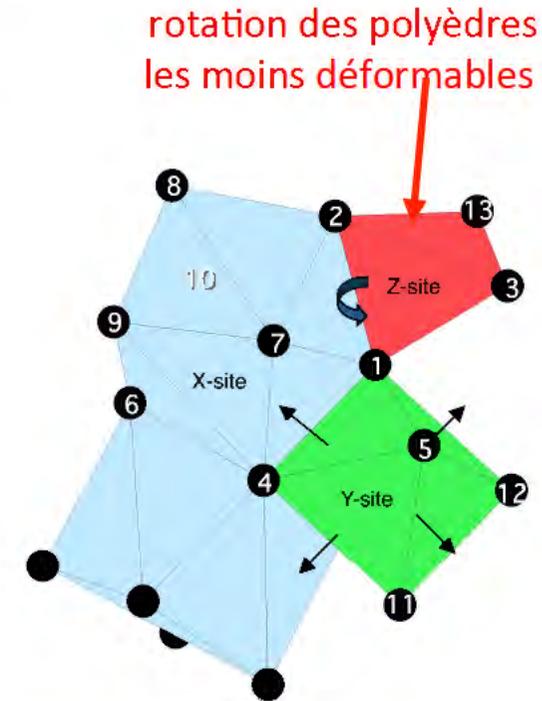
$$\Delta = \frac{5q\langle r^{-4} \rangle}{R^5}$$

q : charge effective des ligands

r : distance électron d -noyau

R : distance Cr-O

Pourtant, R ne change pas de façon significative entre les cristaux verts et rouges.



Spinnelle MgAl₂O₄:Cr³⁺

(Juhin et al., 2008)

Pourquoi retrouve-t-on un champ cristallin plus élevé dans les cristaux rouges ?

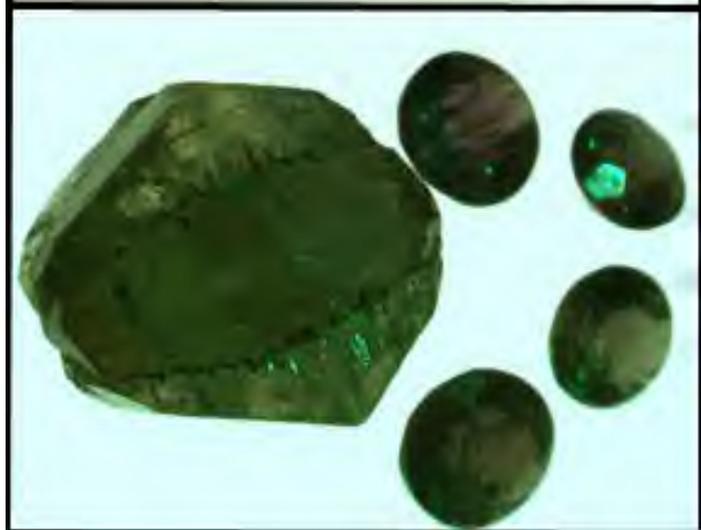
Influence de la covalence de la liaison Cr-O:

- Variations de la charge effective des ligands
- Modification de la localisation électronique (r)

Effets de champ cristallin (6)



Influence de la source lumineuse :
l'effet Alexandrite
Champs cristallins intermédiaires



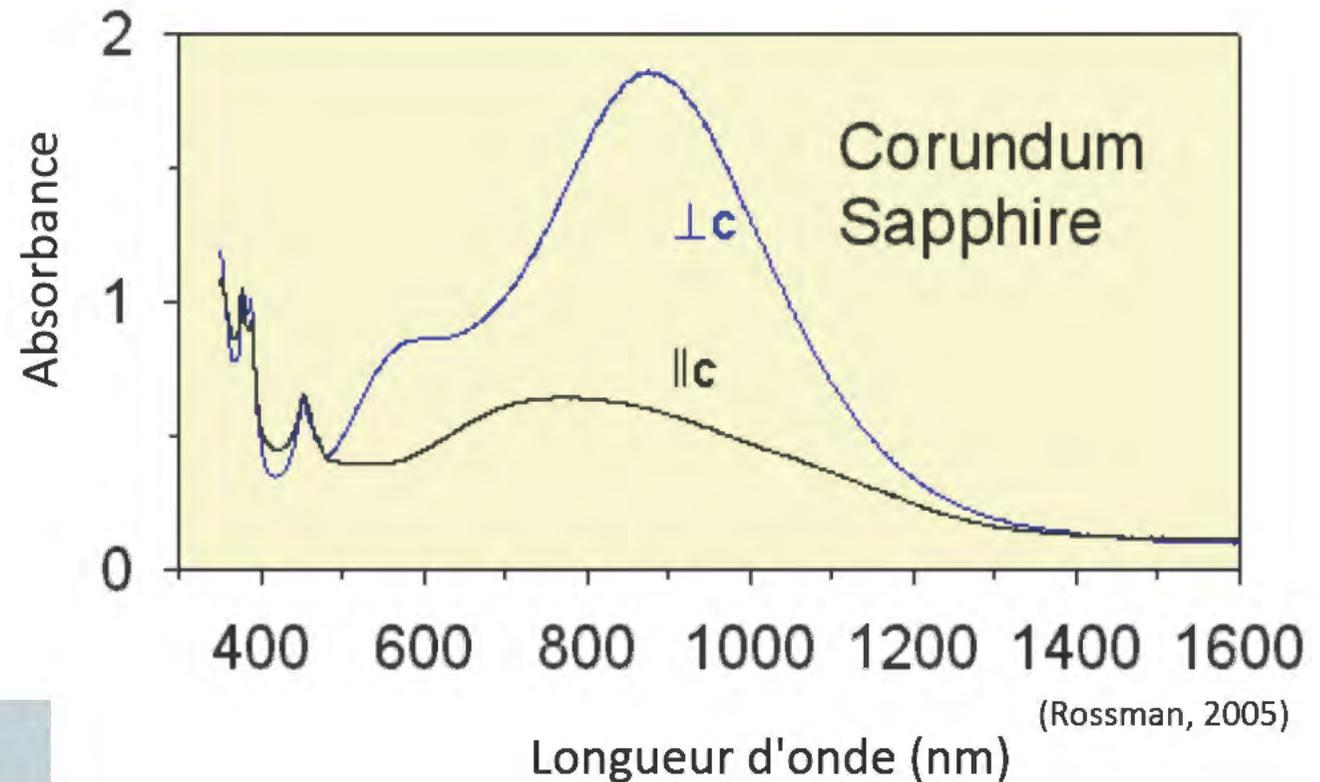
Transferts de charge électronique (1)

Variétés de béryl :

- aigue-marine (transfert électronique Fe^{2+} - Fe^{3+});
- héliodore (transfert électronique O^{2-} - Fe^{3+})



Transferts de charge électronique (2)



Le saphir (variété de corindon : Al_2O_3) : substitution couplée $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$, remplaçant 2Al^{3+}

Transfert électronique donneur-accepteur : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$

3. Les gemmes colorées par irradiation

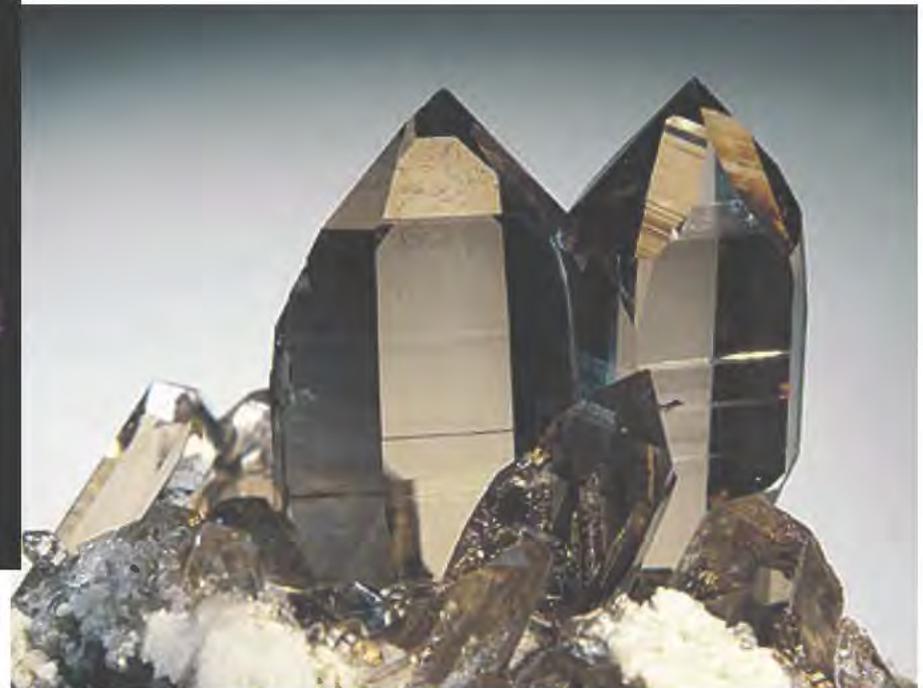
Etats métastables recréant une charge 4+ sur le cation dans la structure du quartz.

Transitions autorisées: concentrations faibles (<ppm) visibles



Améthyste: centre $[\text{FeO}_4]^{0-}$

Quartz fumé: $[\text{AlO}_4]^{0-}$



Les constituants "invisibles" exploités dans les minerais



Les minerais de cobalt de Nlle-Calédonie (1)



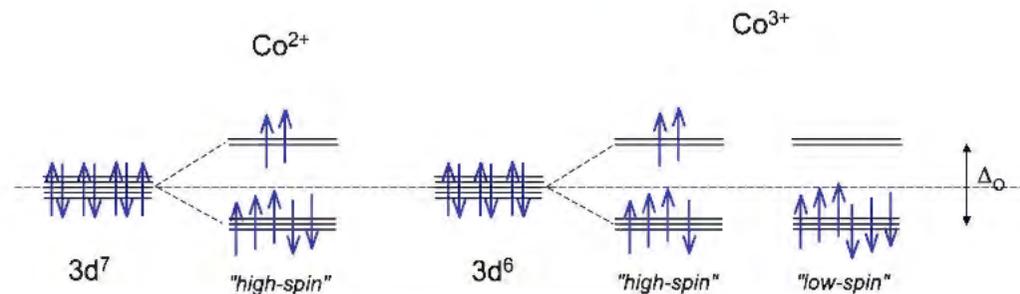
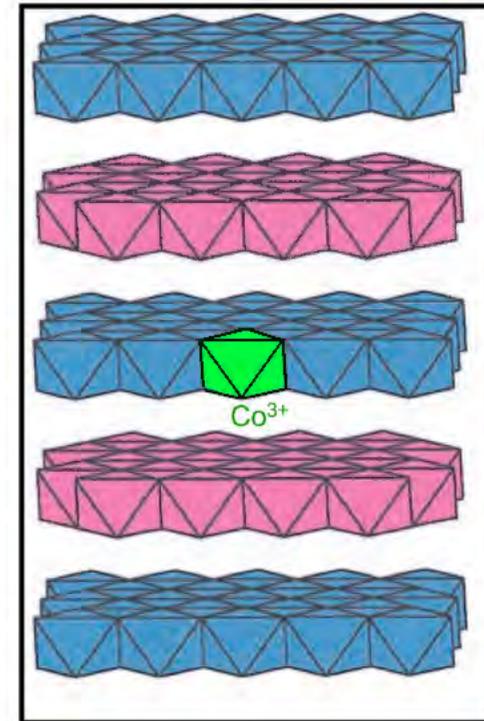
- Cobalt associé aux oxydes Mn dans les latérites

Les minerais de cobalt de Nlle-Calédonie (2)

Phylломanganates (asbolane and lithiophorite)
Structure 2D : feuillets d'octaèdres

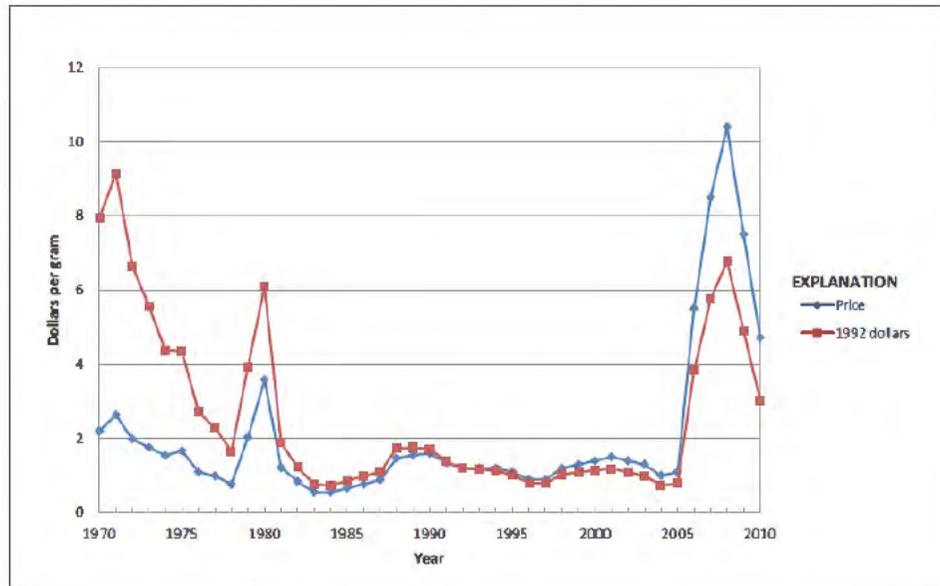
Une spéciation exceptionnelle du Co:

- Co substitué à Mn:
- $Mn^{3+} + Co^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Co^{3+}$
- Co sous forme peu soluble : Co^{3+} bas-spin, favorable énergétiquement (champ cristallin)
- Stabilisé en conditions oxydantes



(Manceau et al., 1987)

Un coproduit caractéristique: le rhénium (1)

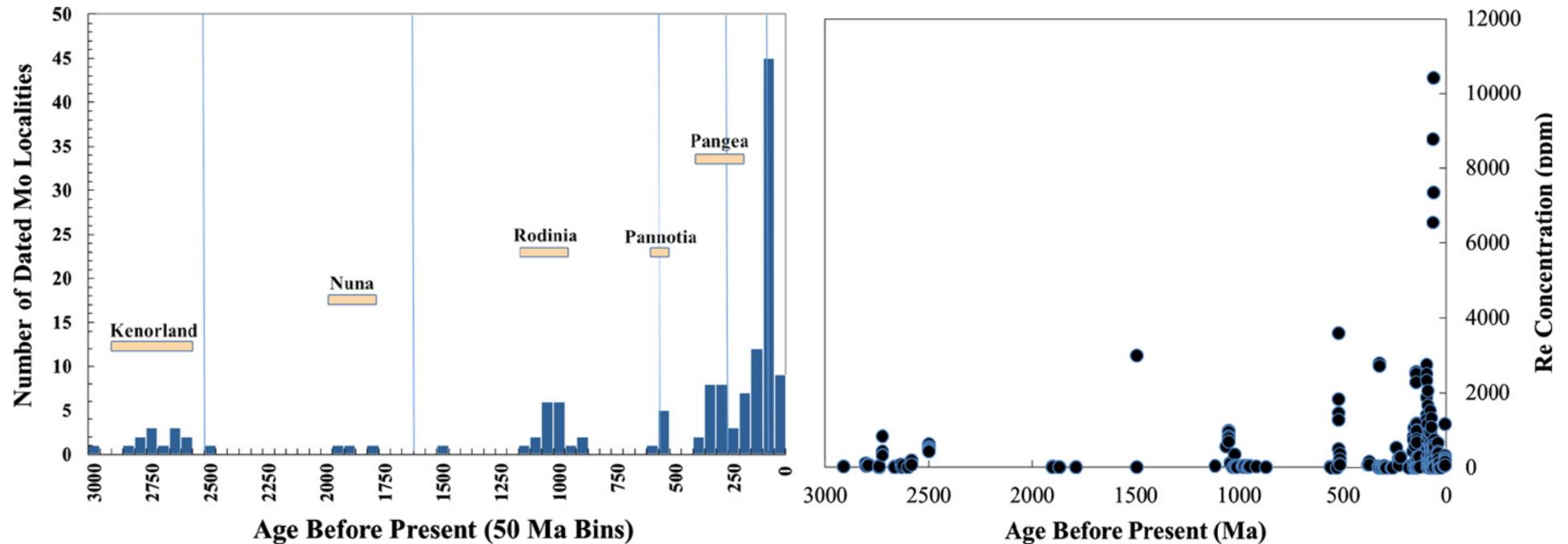


Chuquicamata (Chili)

- Le rhénium, un métal rare mais assez exceptionnel
- Porphyres Cu: coproduit fréquent = Mo
- Traitement des concentrés Mo= Re (Réserves = Chili: 1300 t: 3^{ème} producteur de Mo: 4,3 Mt et 1^{er} producteur de Cu: 190 Mt)
- Chine?

Un coproduit caractéristique: le rhénium (2)

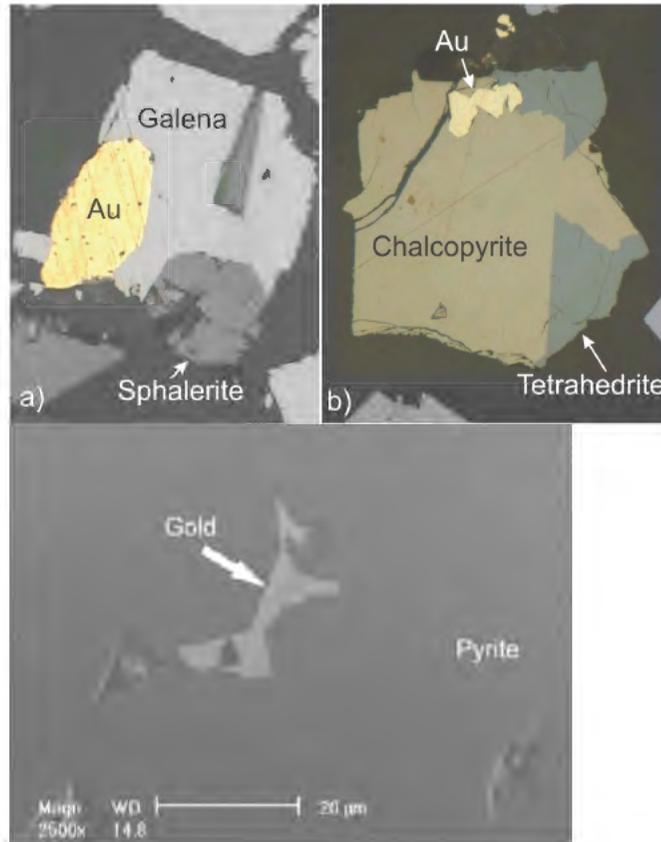
Une cyclicité de l'âge des gisements: lors de la formation des supercontinents.



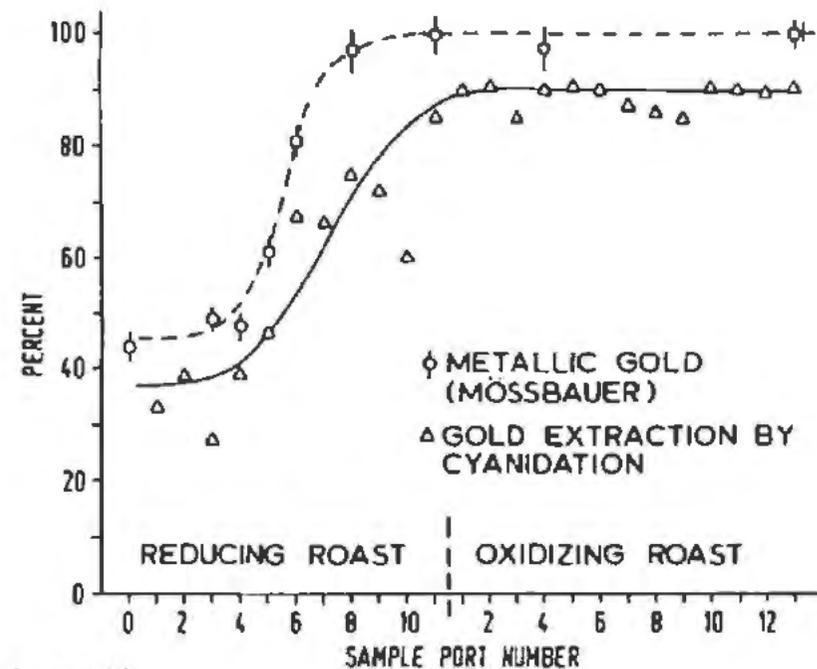
(Golden et al., 2013)

- Une remarquable régularité dans la variation de [Re] avec l'âge du gisement : traduirait l'influence d'une atmosphère progressivement oxydée.
- Cohérent avec données spectrométriques (XANES): Re s'oxyde rapidement en surface lors de l'altération de la molybdénite (MoS_2).

L'or, visible ou invisible (1)



- Spéciation de l'or dans les minerais: spectrométrie Mössbauer (^{197}Au) et spectrométrie d'absorption X.
- Caractère réfractaire lié à l'état chimique de Au et non à la présence de phases Au^0 trop petites pour être libérées par le broyage (rendement de récupération de Au passant de 35 % à 90 % après grillage du minerai).

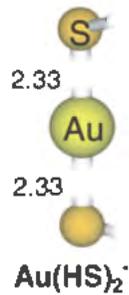


(Wagner et al., 1989)

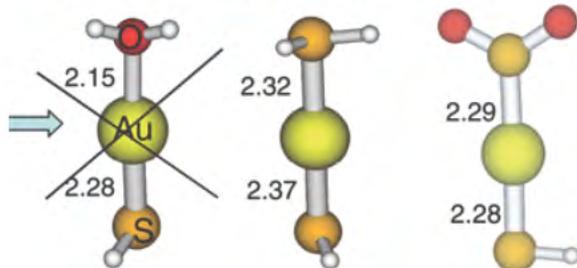
L'or, visible ou invisible (2)

Association Au-As dans des minerais hydrothermaux

Neutral fluid: 2.2 ± 0.2 S atoms at 2.29 ± 0.01 Å



Acid fluid: 2.2 ± 0.3 S atoms at 2.29 ± 0.01 Å



$\text{Au(H}_2\text{O)HS}^0$
($=\text{AuHS}^0$)

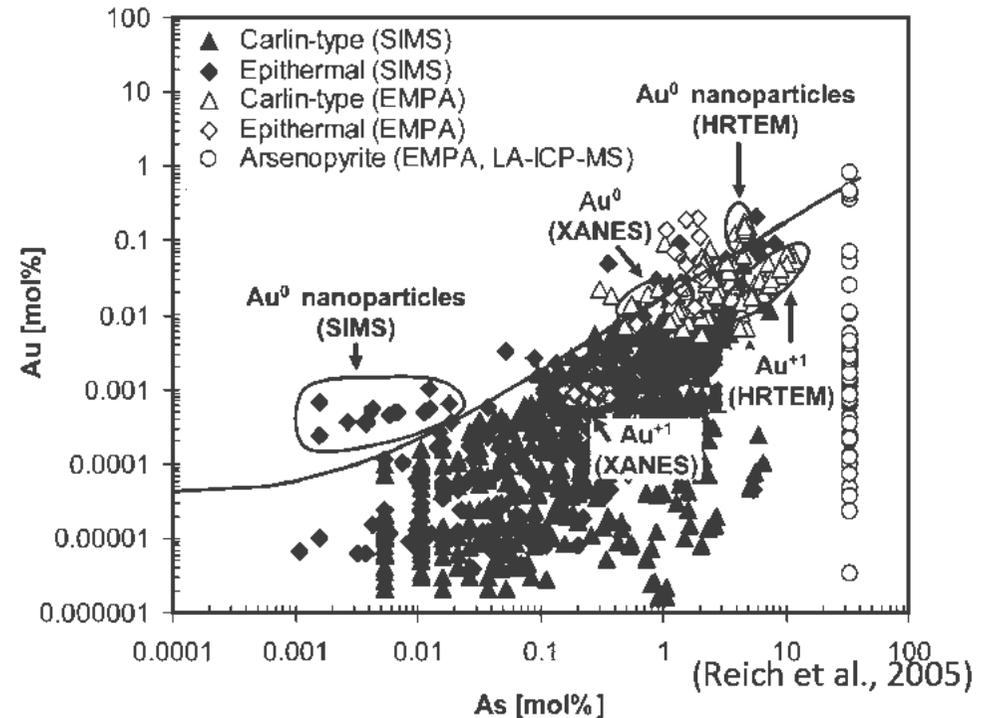
$\text{Au(H}_2\text{S)HS}^0$

$\text{Au(SO}_2\text{)HS}^0$

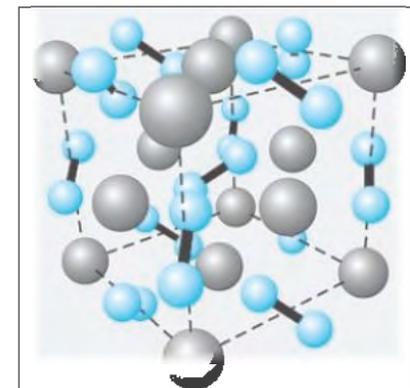
(Pokrovski et al., 2014)

\pm polysulfides, thiosulfates [-S-S-Au-S-S-]

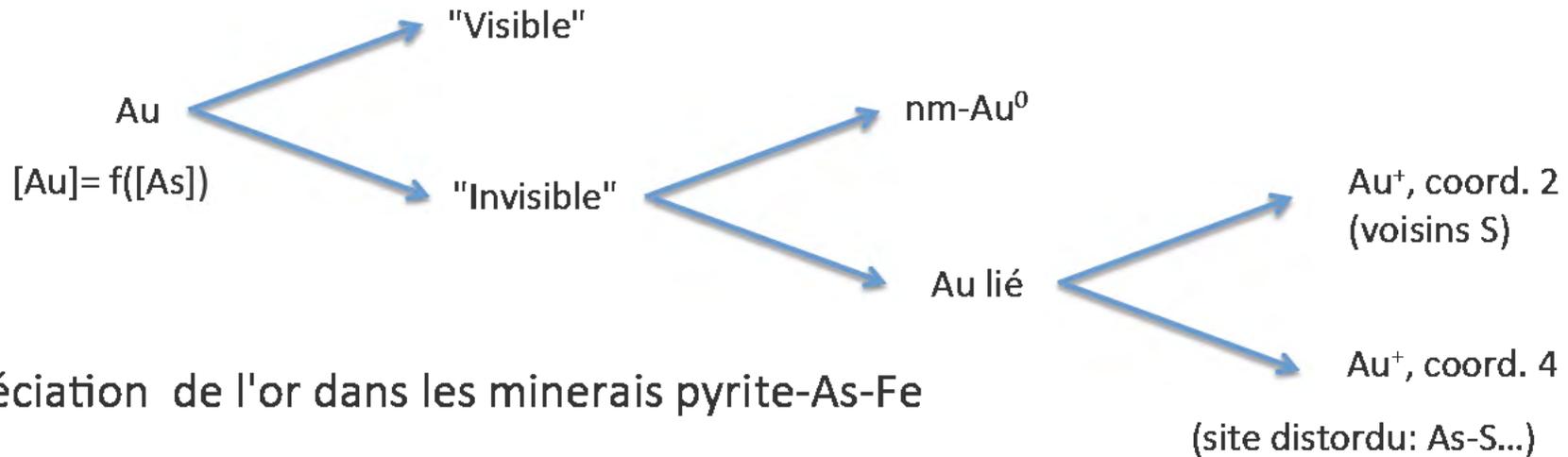
Spéciation de Au^+ en conditions hydrothermales



Structure de la pyrite

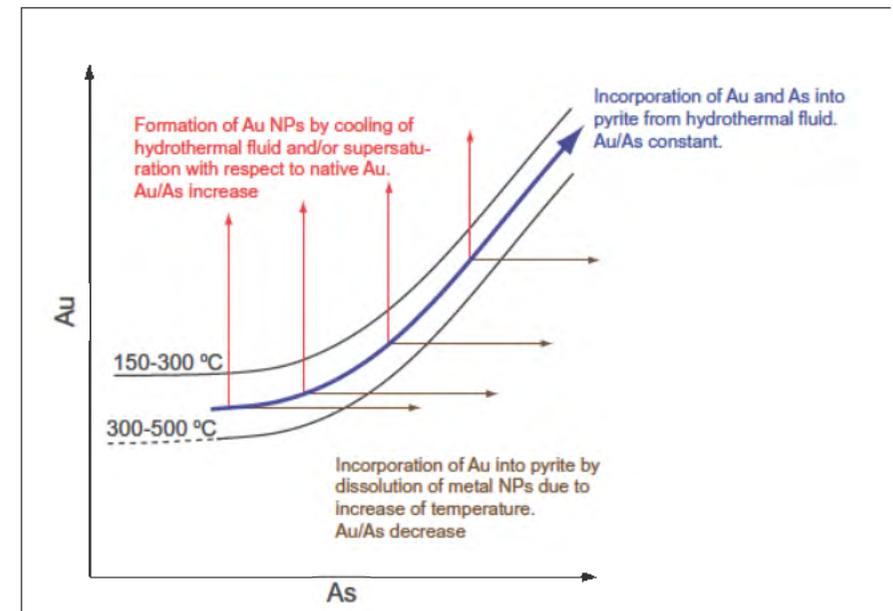


L'or, visible ou invisible (3)



Spéciation de l'or dans les minerais pyrite-As-Fe

- Spéciation en solution
- Réactions aux interfaces pyrite-solution
- Réactions secondaires possibles (redissolution surfacique, réactions à basse T)



(Deditius et al., 2014)