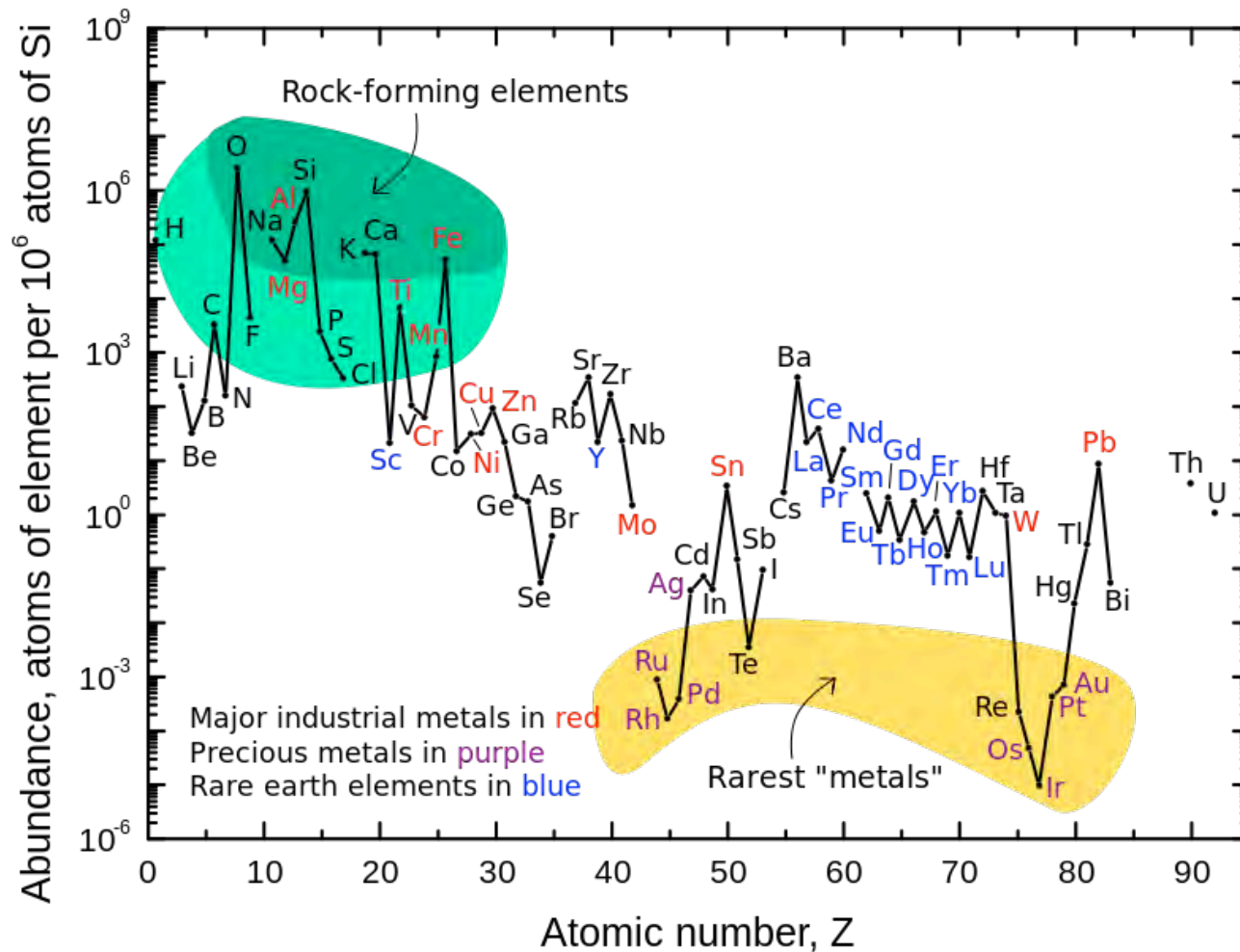


La formation des gisements
minéraux: une vision à l'échelle
moléculaire

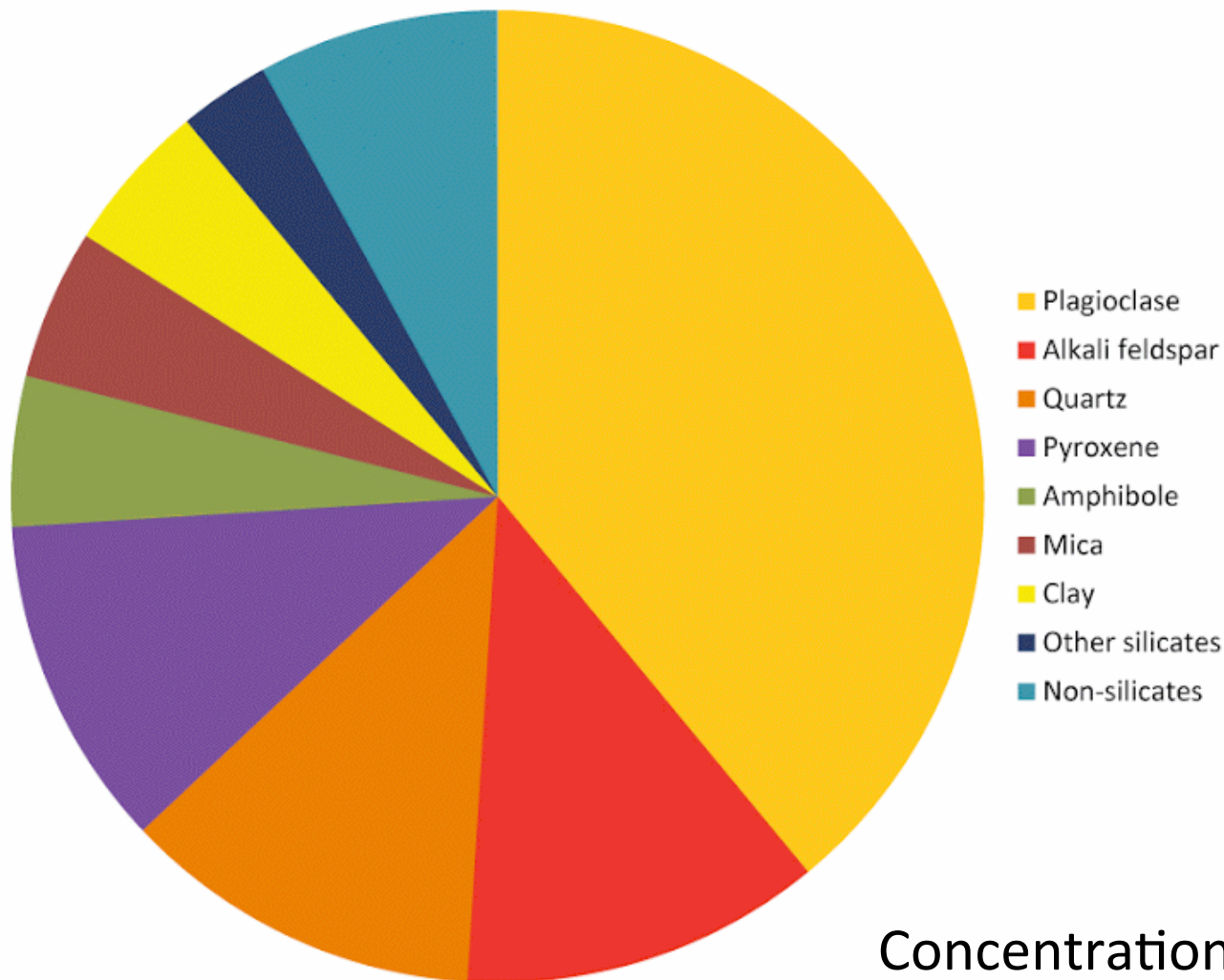
Les ressources minérales (1): les minerais



Comment se concentrent les éléments chimiques?

Mobilisation-transport-dépôt.

Les ressources minérales (2): les minéraux industriels

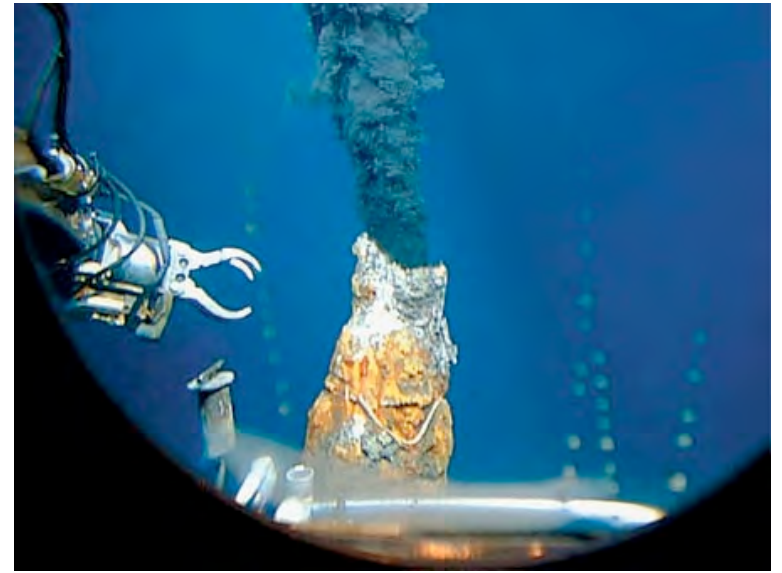


Comment
s'acquiert la
qualité des
minéraux
industriels?

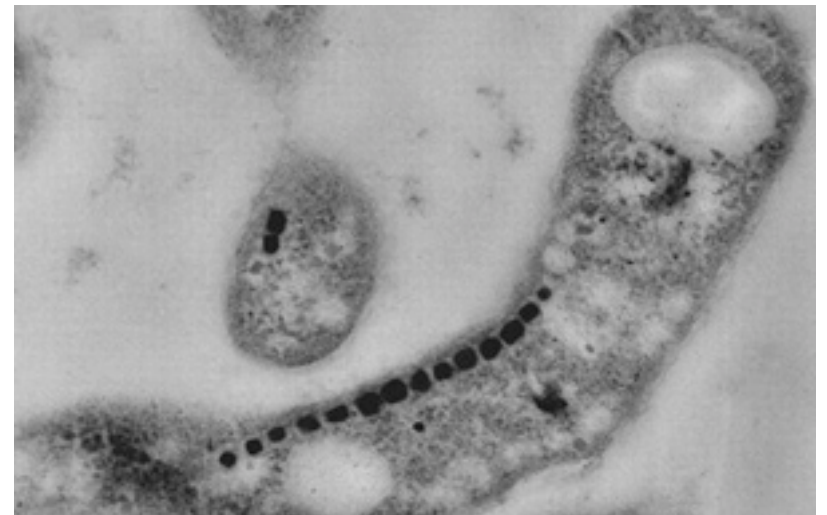
Concentration crustale des minéraux

1. Les minéraux dans leur milieu de formation

- Les milieux de formation du minéral: magmatique, hydrothermal, supergène, biologique...
- Des milieux différents, des phases ubiquistes: magnétite, pyrite, etc...
- Minéraux et milieux de formation: univers séparés ou continuum de situations?

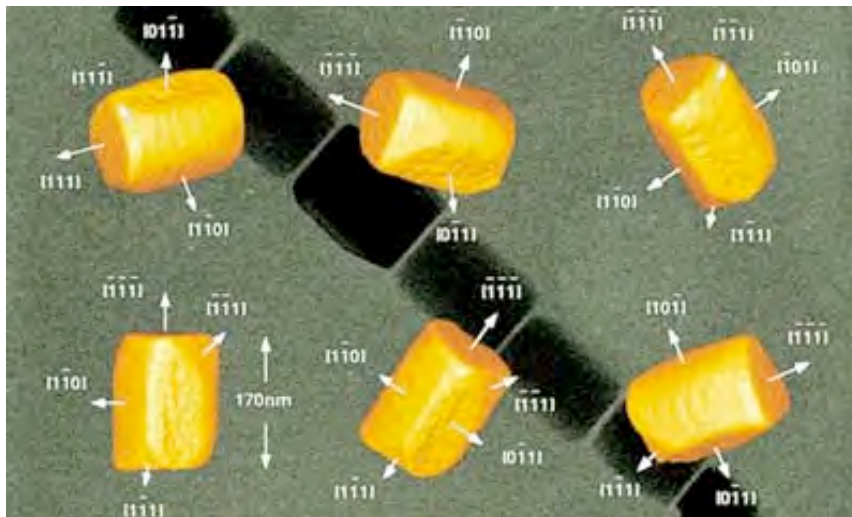


Les milieux de formation: magmas, fluides, sols, milieux biologiques...



Des minéraux ubiquistes

Exemple de la magnétite



Magnétosomes (Buseck et al., 2001)



Main Magnetite Layer, Bushveld,
Afrique du Sud
(Tegner, 2015)

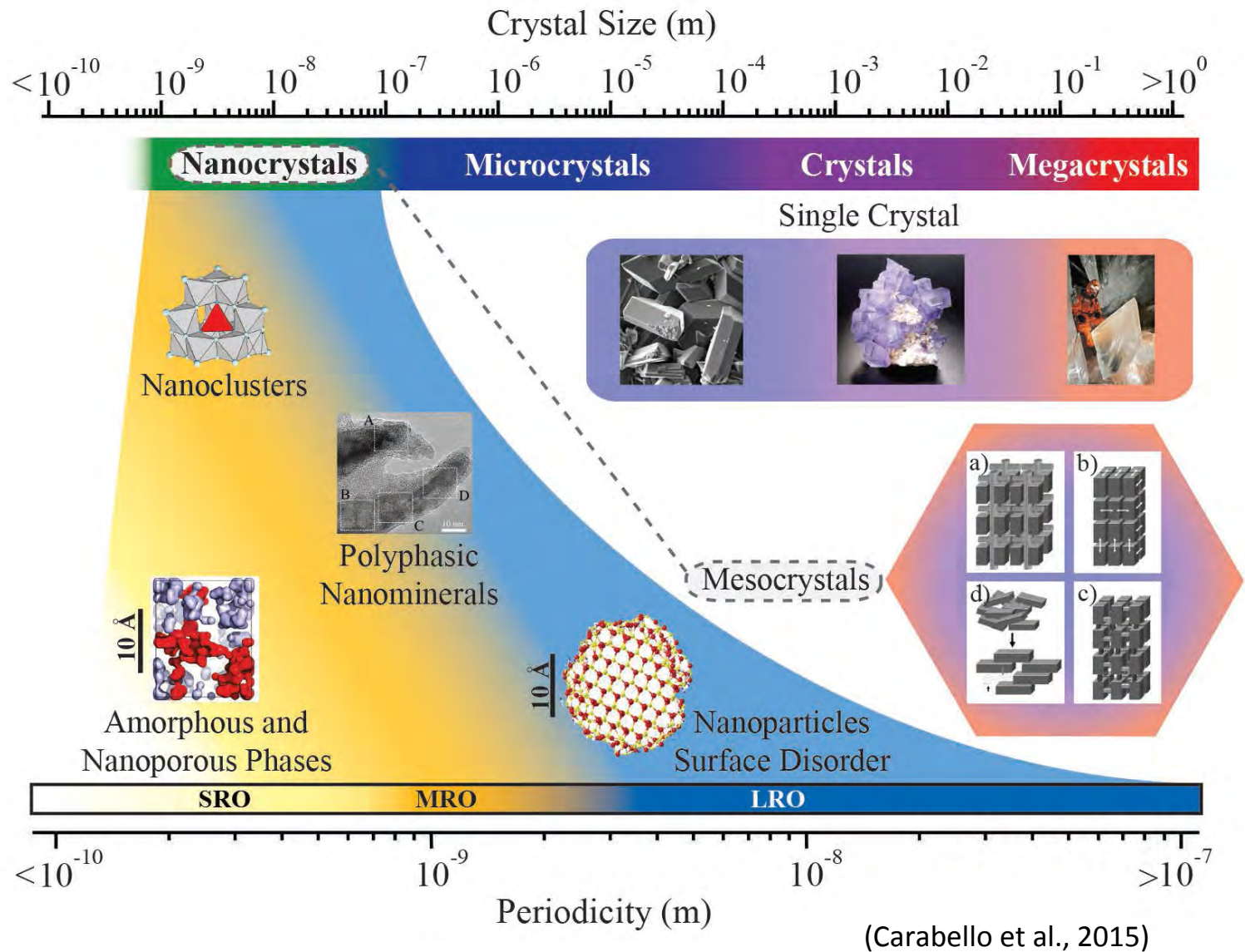
Minéraux et milieux de formation: univers séparés ou continuum de situations?



195006E39211

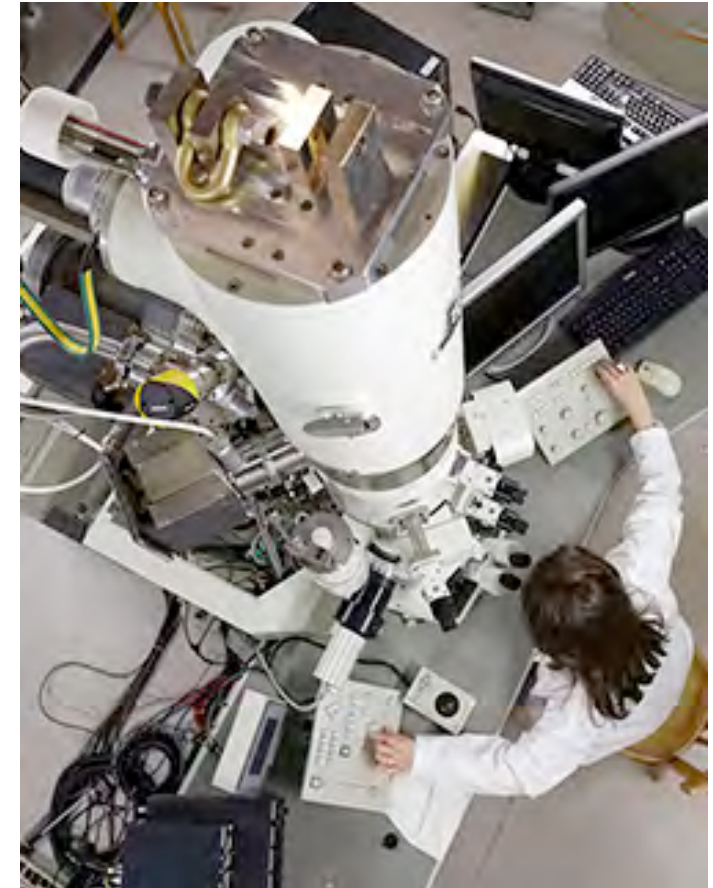
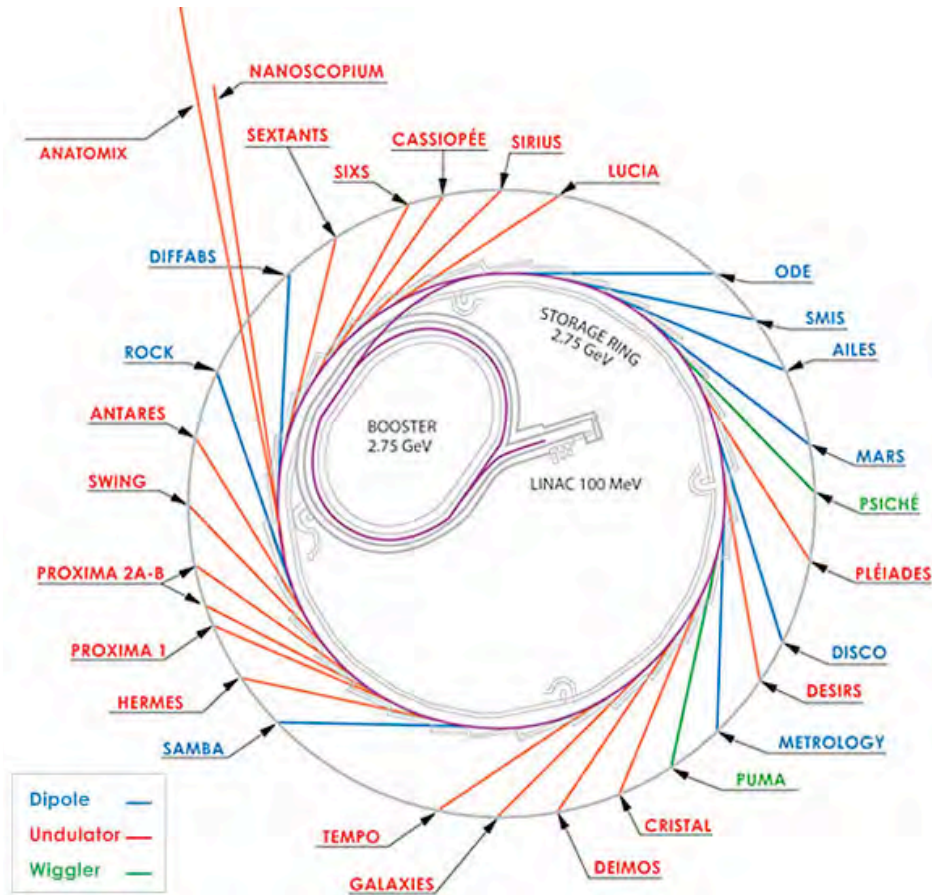
(NASA, 2003)

Cristallisation de NaCl: différence explicite entre un solide cristallisé et un liquide qui ne possède pas d'organisation périodique.



Des milieux de formation aux cristaux, les différences sont liées à différents degrés d'organisation de la matière: courte, moyenne ou longue distance.

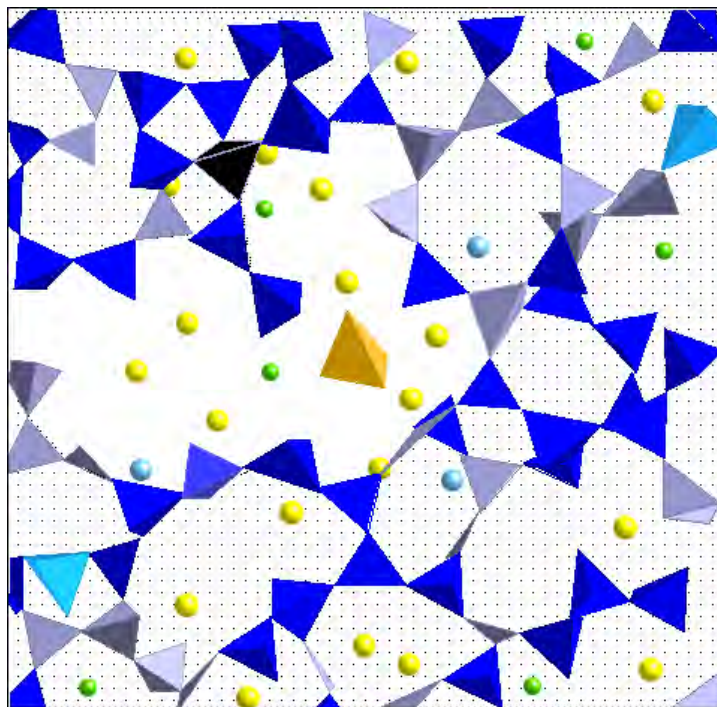
Les outils



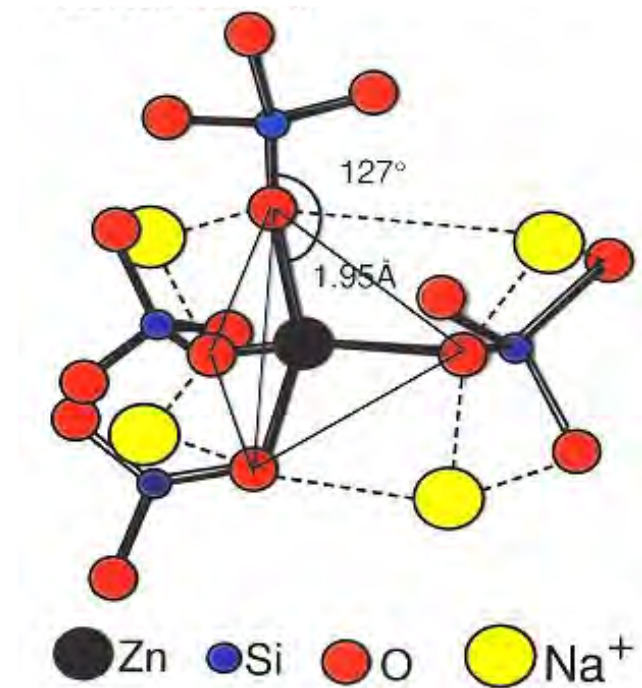
Progrès conceptuels récents : résolution spatiale des méthodes d'observation, recréant souvent des conditions P/T réalistes: rayonnement synchrotron, microscopies électroniques, simulations numériques...

Visualisation d'un continuum de degrés d'ordre structural, des amorphes/liquides aux cristaux.

La structure des liquides magmatiques



Verre silicaté: liaisons par sommet entre tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$, tous liés entre eux par sommets.

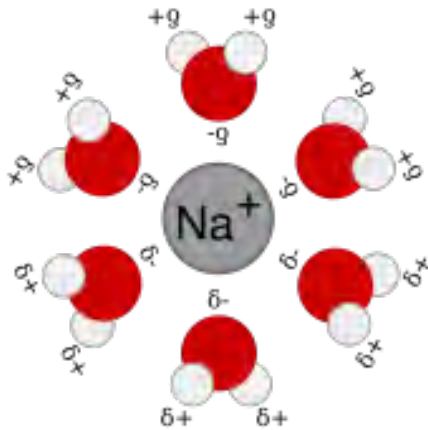


(Galoisy et al., 1999)

Les cations, occupent des sites définis et distribués MAIS connectés avec le réseau silicaté: non individualisés (ligands chargés).

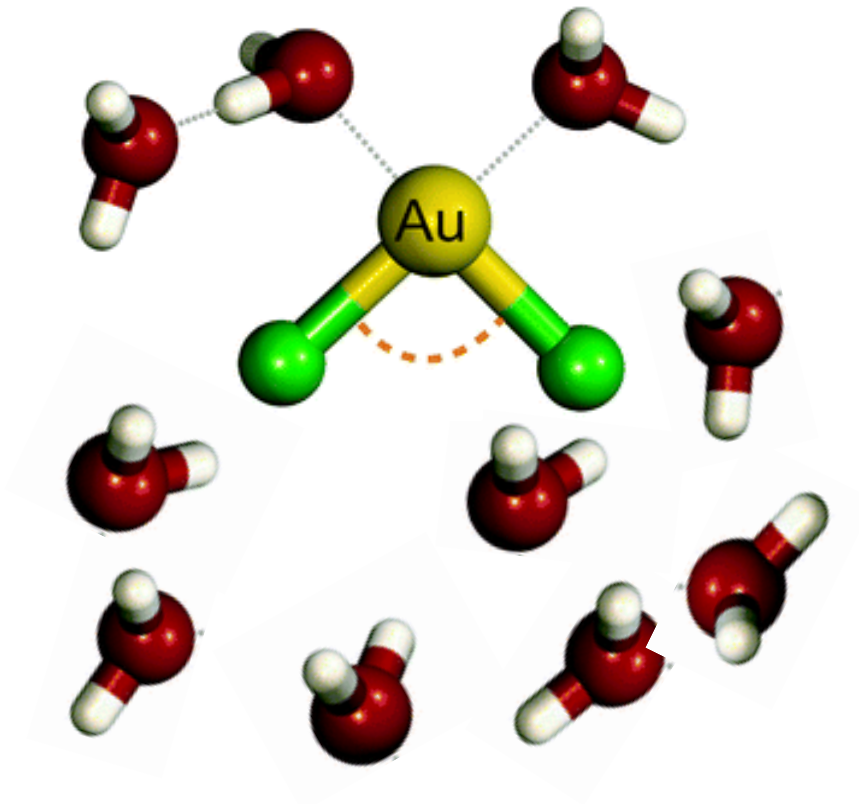
L'organisation structurale dans les fluides

Solvation de Na^+ : $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$

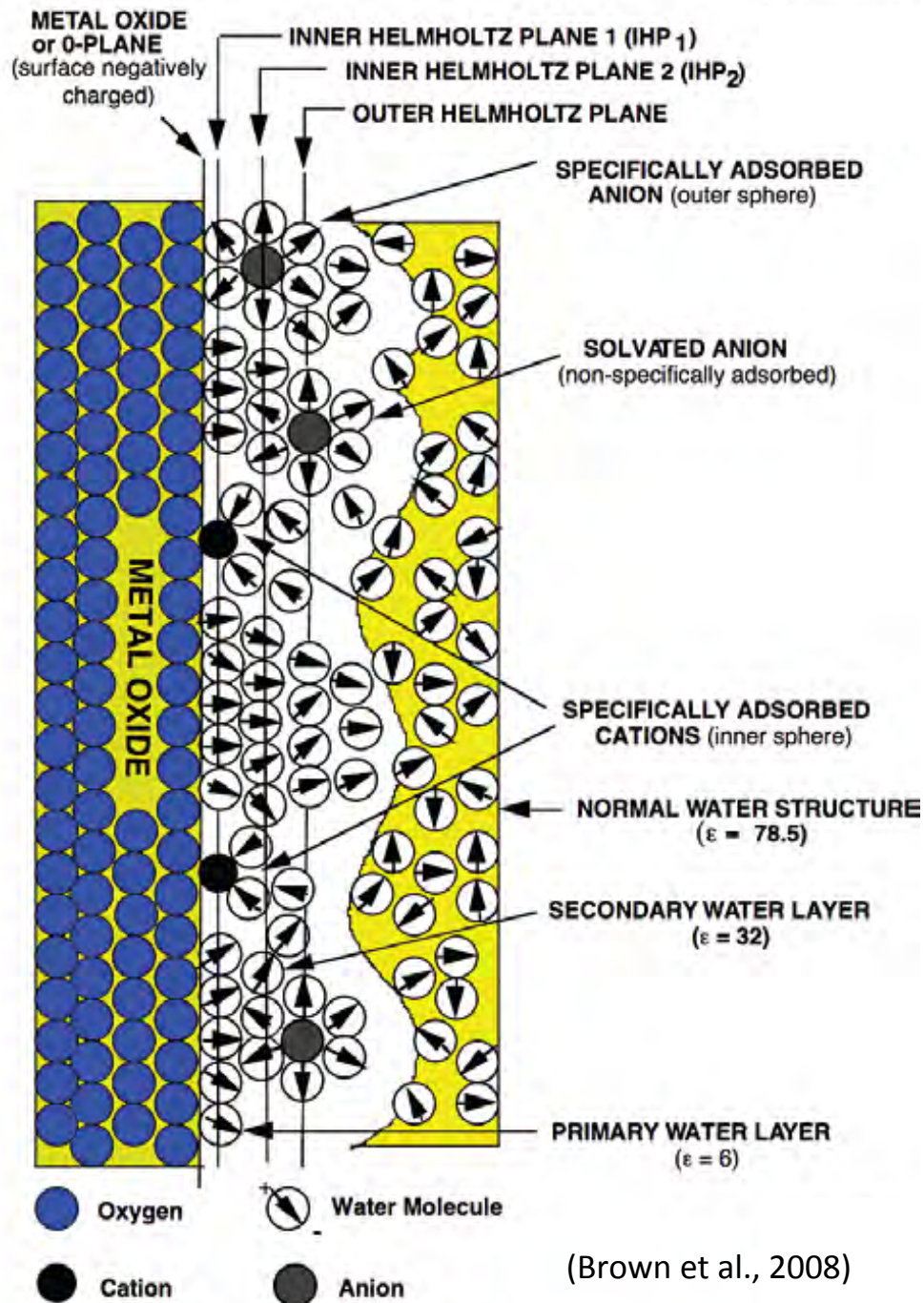


Complexes cationiques individualisés dans l'eau (ligands neutres)

Solvation d'ions complexes



Les interfaces minéral-solution



Organisation progressive des molécules d'eau en fonction de la distance avec l'interface minéral-solution.

(Brown et al., 2008)

Comment former des gisements avec des minéraux peu solubles?



Barytine naturelle

Transport d'éléments dissouts: variation de paramètres (pH, T, P, redox...) ou milieux séparés qui réagissent.

Les éléments/minéraux se concentrent dans un espace restreint: différence avec les roches
Nécessité d'une précipitation locale

2. Les grandes régularités

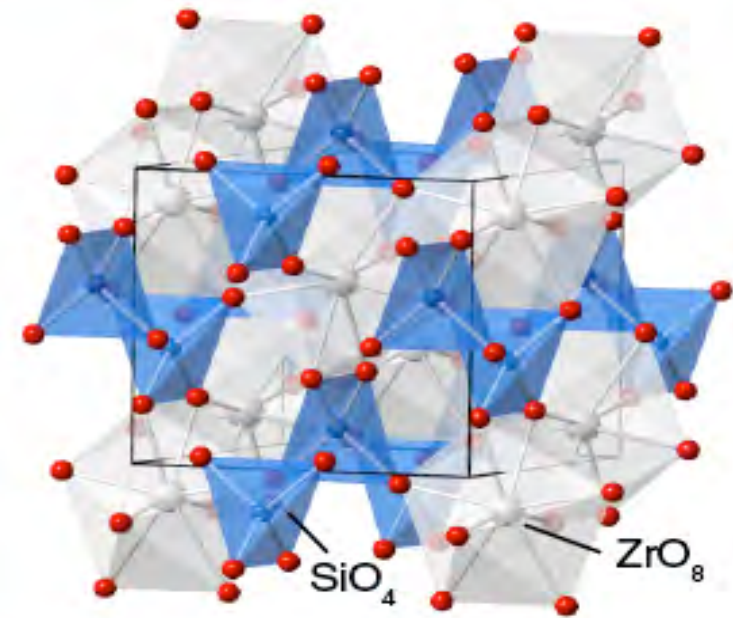
- Les ions: des tailles contrastées
- L'importance de l'iono-covalence des liaisons
- Eléments mineurs/traces dans les minéraux

Les ions: des tailles/sites contrastées

Ionic radii

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
Li ⁺ 0.60	Be ²⁺ 0.31			N ³⁻ 1.71	O ²⁻ 1.40	F ⁻ 1.36	
Na ⁺ 0.95	Mg ²⁺ 0.65	Al ³⁺ 0.50			S ²⁻ 1.84	Cl ⁻ 1.81	
K ⁺ 1.33	Ca ²⁺ 0.99	Ga ³⁺ 0.62			Se ²⁻ 1.98	Br ⁻ 1.85	
Rb ⁺ 1.48	Sr ²⁺ 1.13	In ³⁺ 0.81			Te ²⁻ 2.21	I ⁻ 2.16	
Cs ⁺ 1.69	Ba ²⁺ 1.35	Tl ³⁺ 0.95					

2 Å



Structure du zircon: $ZrSiO_4$
 Zr: coordination 8 (0.84\AA)
 Si: coordination 4 (0.41\AA)

Taille relative cation/anion"= site occupé

L'importance de l'iono-covalence des liaisons

1																	13	14	15	16	17						
H 2.1																	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0						
Li 1.0	Be 1.5																	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0					
Na 0.9	Mg 1.2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12																
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8											
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5											
Cs 0.8	Ba 0.9	La* 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.4	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2											
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac† 1.1	* Lanthanides: 1.1–1.3 † Actinides: 1.3–1.5																								

Echelle d'électronégativité

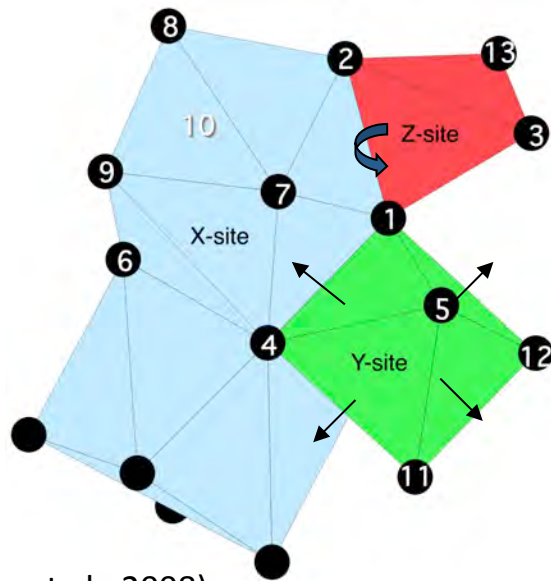
La conséquence: les affinités géochimiques

Goldschmidt classification in the periodic table

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
1	1 H																	2 He			
2	3 Li	4 Be														5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg														13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr			
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe			
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn			
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo			
			*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
			**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Goldschmidt classification: Lithophile (orange), Siderophile (pink), Chalcophile (yellow), Atmophile (light blue), Synthetic (grey)

Éléments mineurs/traces dans les minéraux



(Juhin et al., 2008)

Substitution $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ dans un grenat

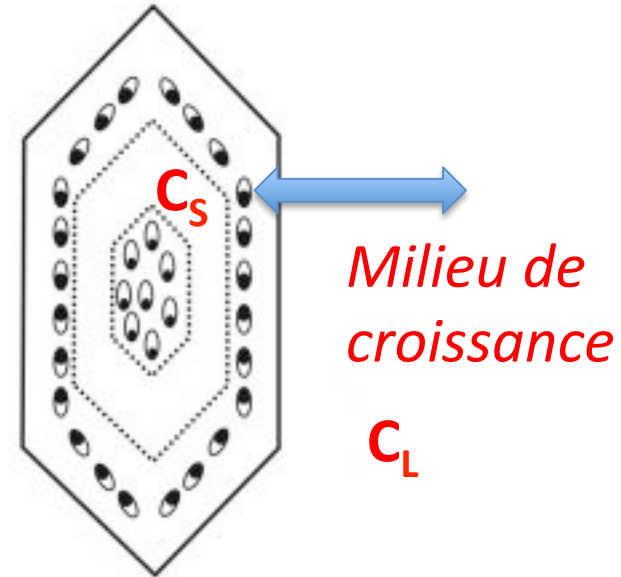
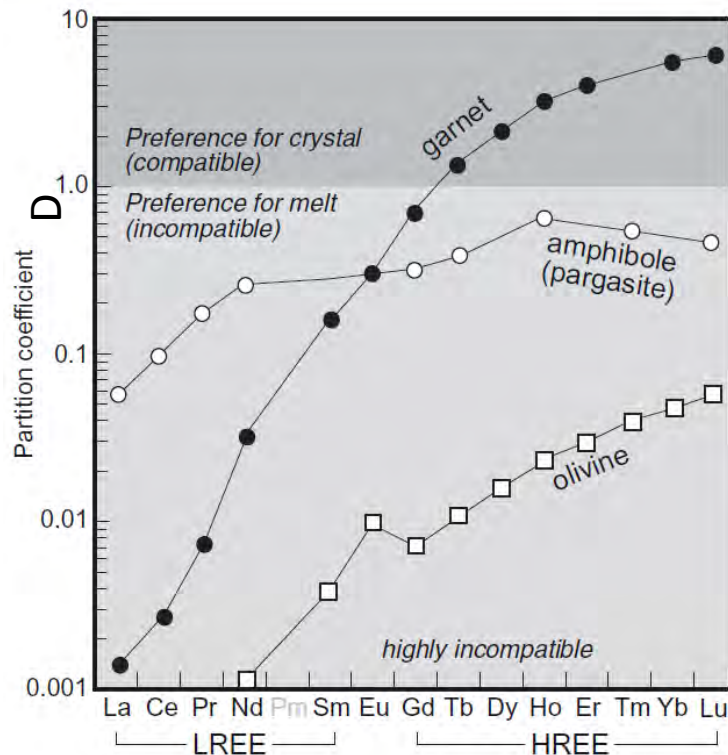
- Relaxation structurale lors de la substitution: limite les taux de substitution car déformation locale du réseau.
- Conséquence: les minéraux majeurs (cf diapo #3) ne peuvent incorporer que peu de cations chimiques différents: a) différenciation chimique au stade magmatique avec l'avance de la cristallisation; b) formation de minéraux propres pour la plupart des cations métalliques ("minerais").
- Différence importante de taille entre les anions (O vs S: 1,4 vs 1,84Å): (a) les minéraux sulfurés et oxydes forment des minerais distincts; (b) les magmas silicatés incorporent une faible $[\text{S}^{2-}]$ (séparation de phases).



3. Les gisements magmatiques

- Le partage des éléments entre minéraux et magmas: sites de départ, sites d'accueil
- Séparation de phase : les gisements sulfurés (Ni, Cu)
- Cristallisation des minerais
- Les pegmatites

Le partage des éléments entre minéraux et magmas



Concentration de l'élément dans le cristal (C_S) et le milieu de croissance (C_L)

Coefficient de partage : $D = C_S / C_L$

$D > 1$: élément compatible

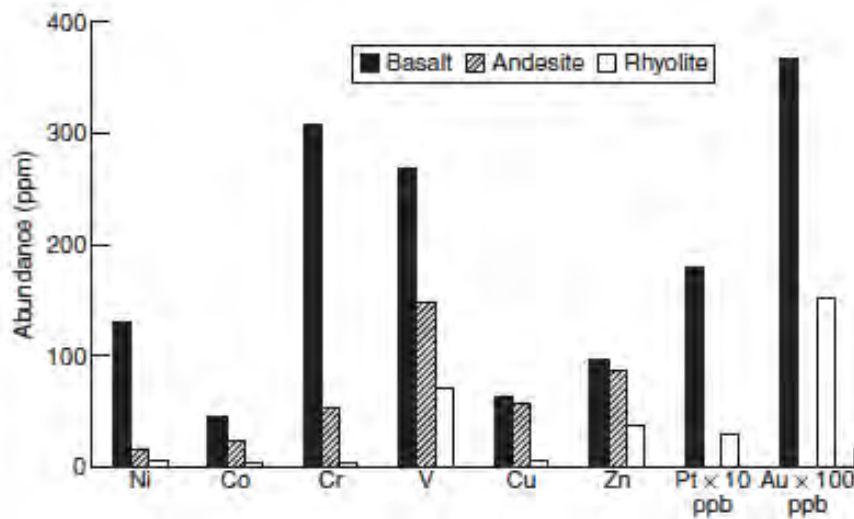
$D < 1$: élément incompatible

Moteur de la différenciation magmatique.

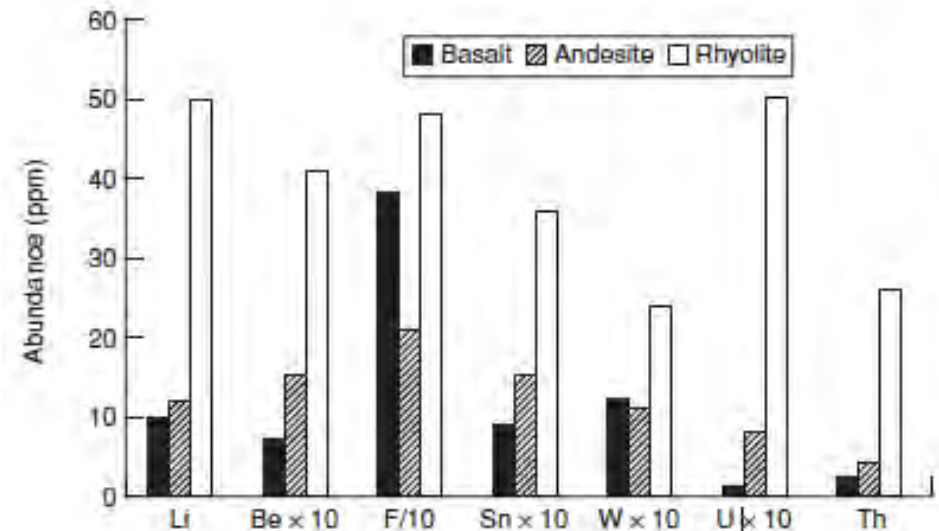
D dépend:

- de la relaxation structurale lors de la substitution dans le minéral
- des sites occupés dans le liquide

Conséquences du partage minéral/ magmas des éléments

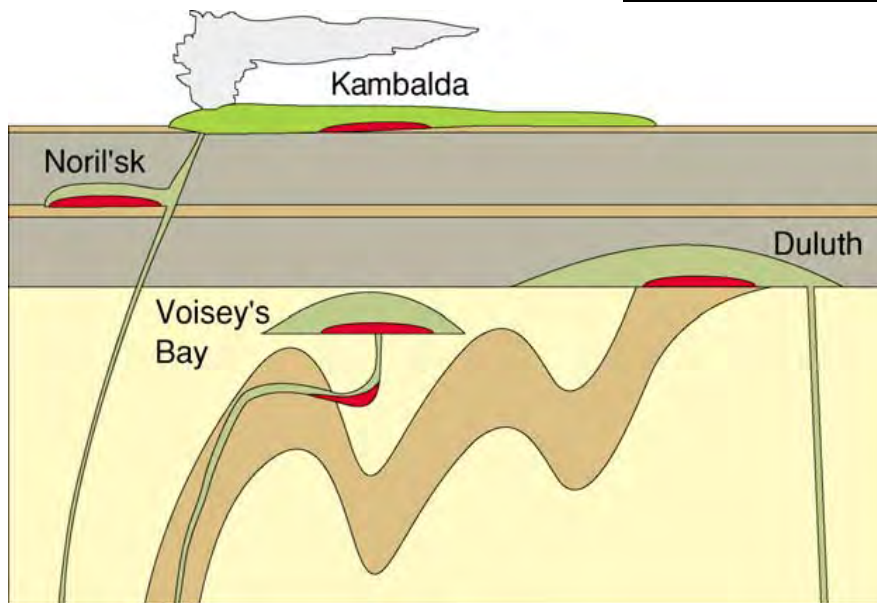


Éléments compatibles:
Se retrouvent dans les roches peu/pas
différentiées

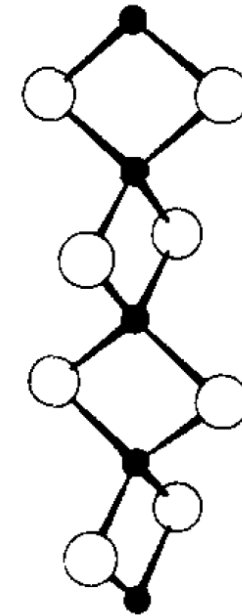


Éléments incompatibles:
Se retrouvent dans les roches différenciées

Séparation de phase : les gisements sulfurés (Ni, Cu)



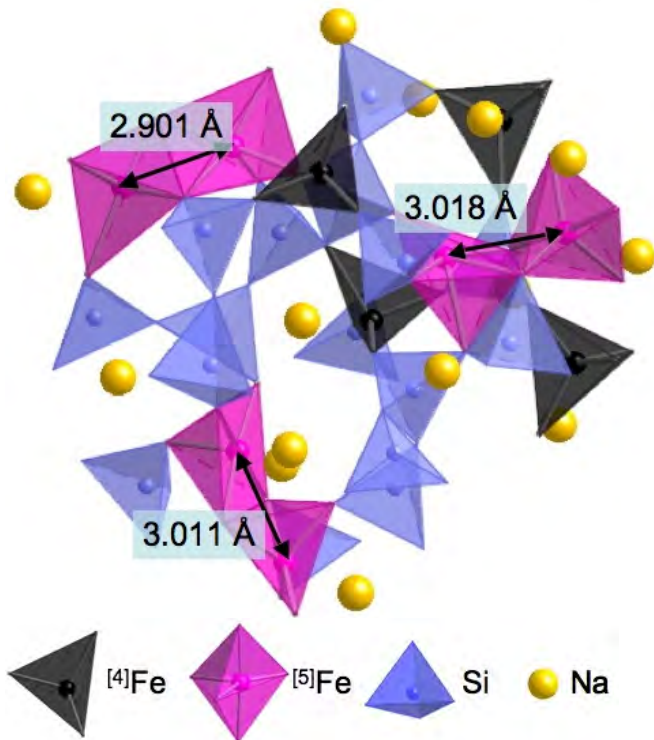
Les liquides sulfurés se séparent des liquides silicatés, moins denses.
Assimilation de soufre crustal (par ex. niveaux de gypse), réduit en sulfures par le magma: incorporation préférentielle de Ni (chalcophile).



SiS₂: liaisons par arêtes, possibles grâce à la grande taille de S²⁻

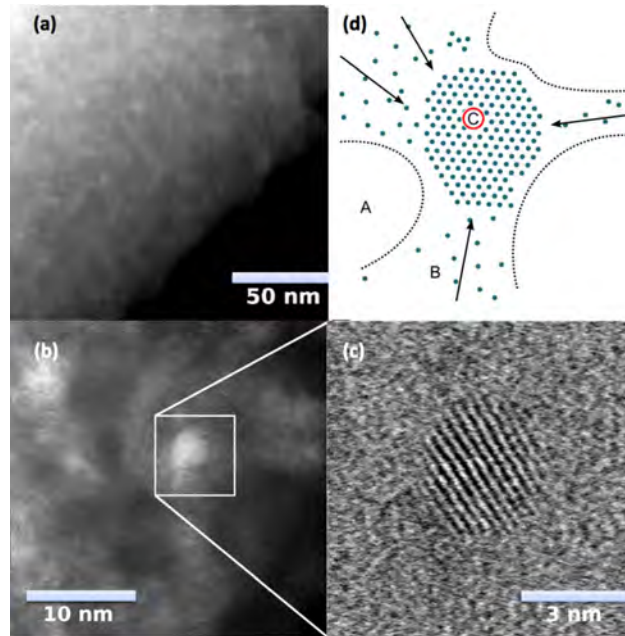
Liquides oxysulfures peu fréquents, solubilité limitée de S²⁻ dans les liquides silicatés.

Cristallisation des minerais



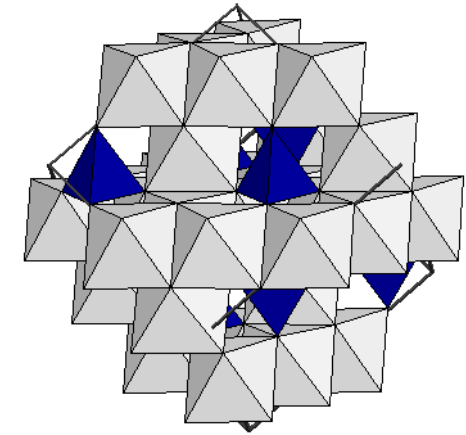
(Weigel et al., 2006)

Distribution hétérogène des cations dans la structure des verres/liquides silicatés.



(Dargaud et al., 2011)

Migration des éléments lors de la nucléation des minéraux

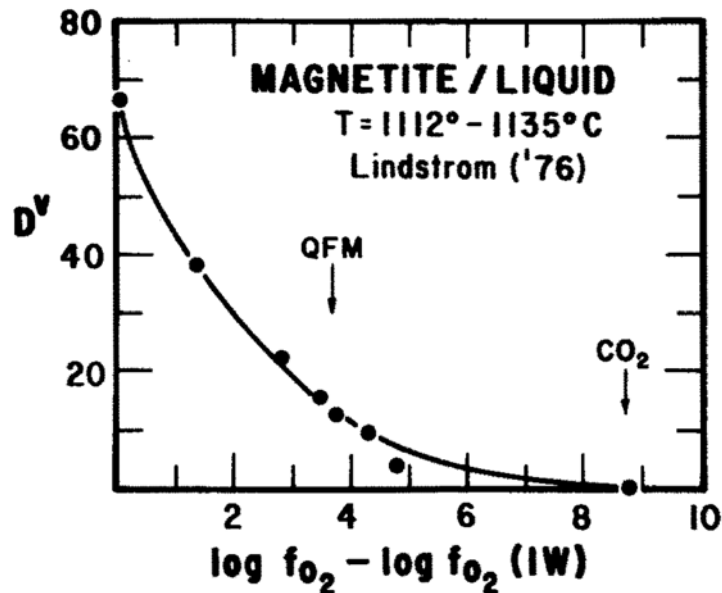


Spinelles: chaînes d'octaèdres (par ex. Cr³⁺)

Acquisition progressive d'un ordre à grande distance



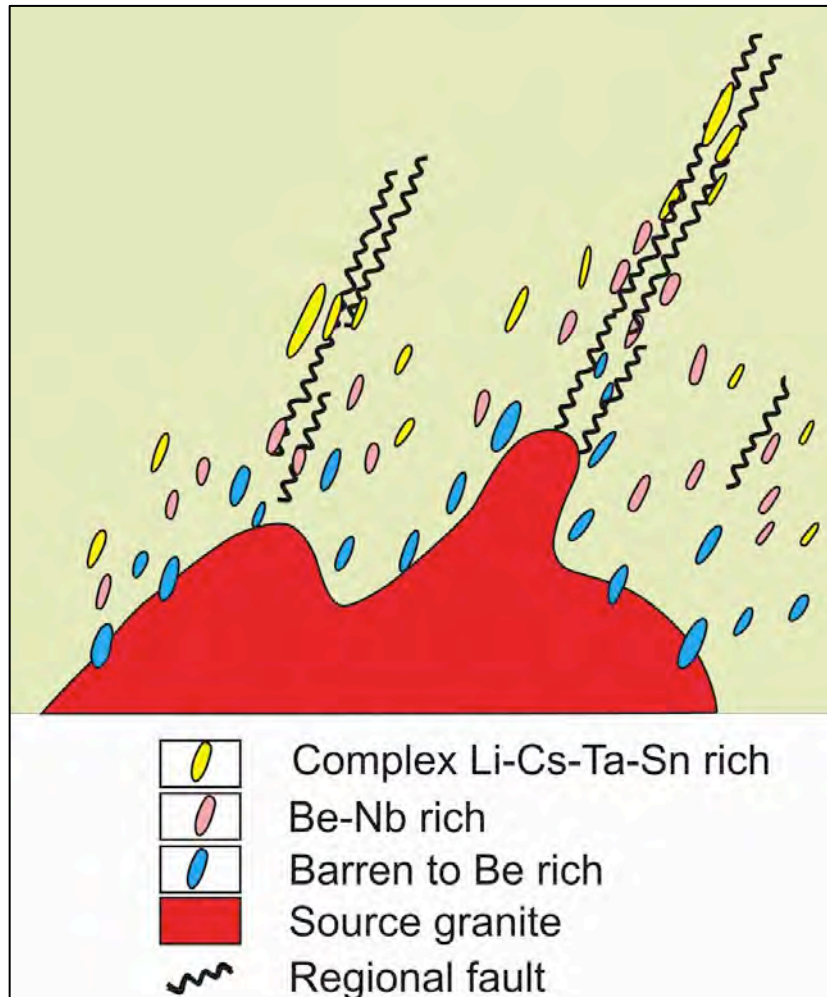
Cristallisation de chromite (FeCr_2O_4) magmatique (Bushveld, Afrique du Sud).
 Rôle du champ cristallin : favorise la coordinence octaédrique de Cr^{3+} dans le liquide, préfiguration de son environnement dans le cristal.



Le vanadium se concentre préférentiellement dans les spinelles (ici magnétite : Fe_3O_4) en conditions réductrices: V^{3+} compatible. En conditions plus oxydantes, V^{4+} reste dans le liquide (incompatible) : formation de complexes (liquide) et charge élevée (cristal).

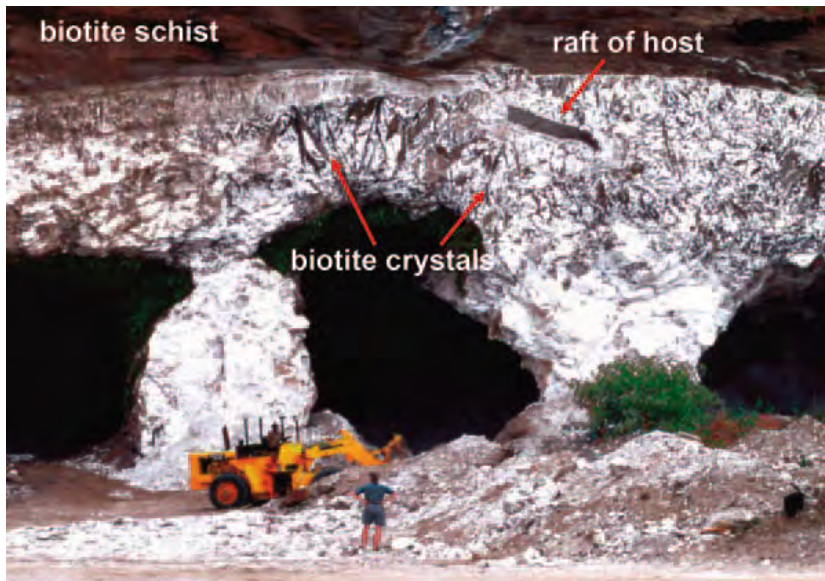
Conséquence : les grands gisements de vanadium (Afrique du Sud, Zimbabwe) sont constitués de magnétite magmatique vanadifère.

Les pegmatites



- Fin de mise en place d'un granite: fluides supercritiques
- Fluides concentrés en éléments incompatibles, souvent métaux critiques/stratégiques : Li, Cs, Sn, W, Nb, Ta...

Pegmatites (2)



Des minéraux souvent exotiques.

Quartz (fumé)

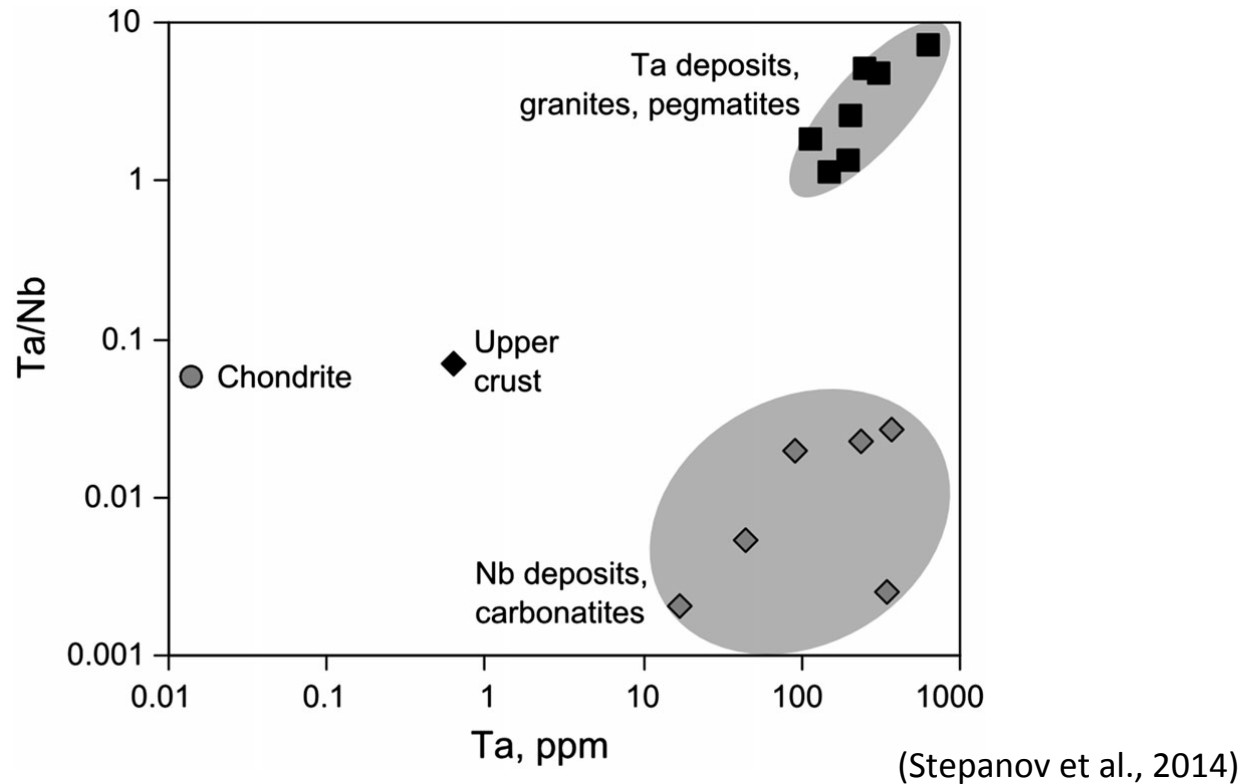
Béryl (Be)

Spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)

Tourmaline (B) ...



Le rôle indirect des minéraux: les gisements de Ta



Tantale: un métal stratégique

Ta remplace Ti dans minéraux de Ti (TiO_2 , sphène...): dilution du Ta

Ti piégé dans les micas lors de la cristallisation du magma: concentration du Ta (phases propres)



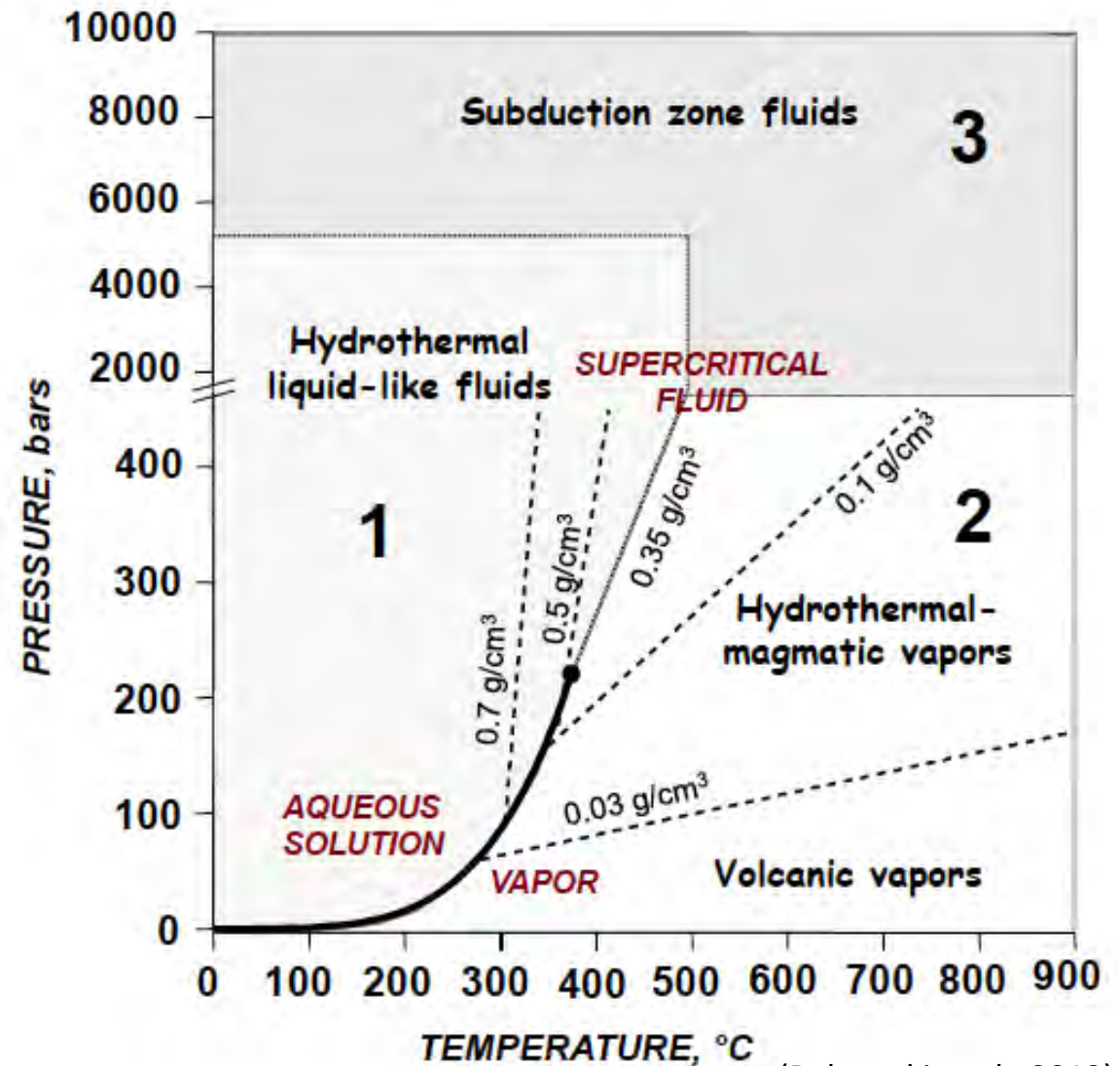
4. Gisements hydrothermaux

- L'eau à haute T/P
- Approche directe : inclusions fluides
- Spéciation et transport des cations
- La formation des minerais: qq concepts

L'eau à haute T/P

Évolution de la densité: les grands types de fluides aqueux.

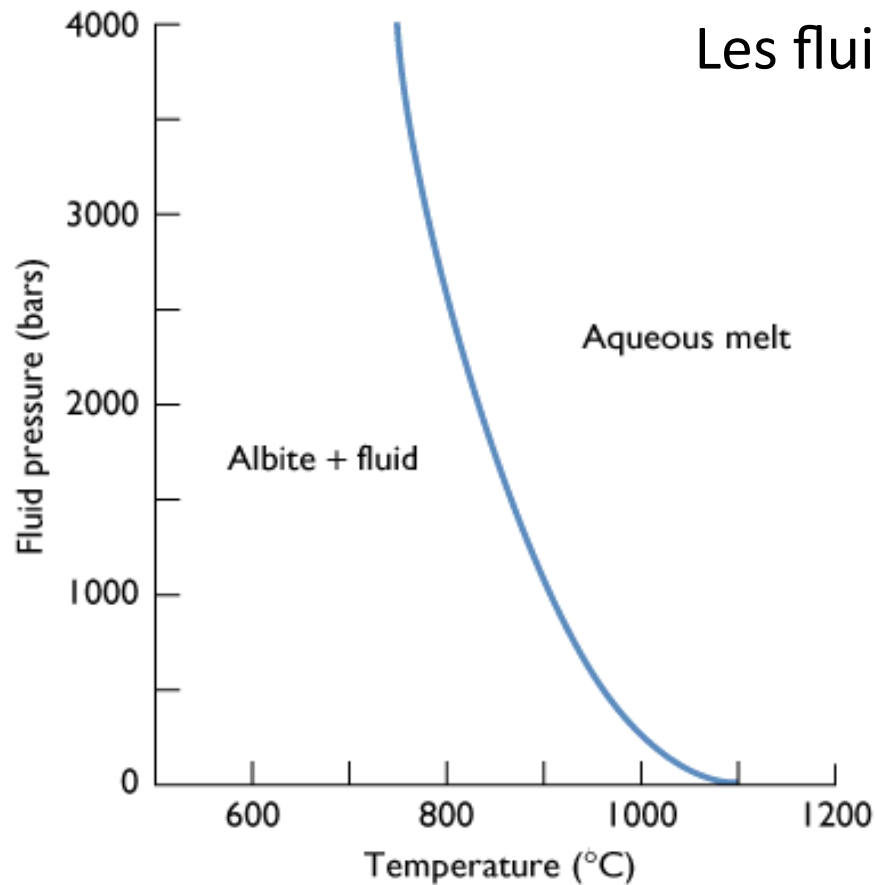
Isochores= courbes d'isodensité dans un espace P-T



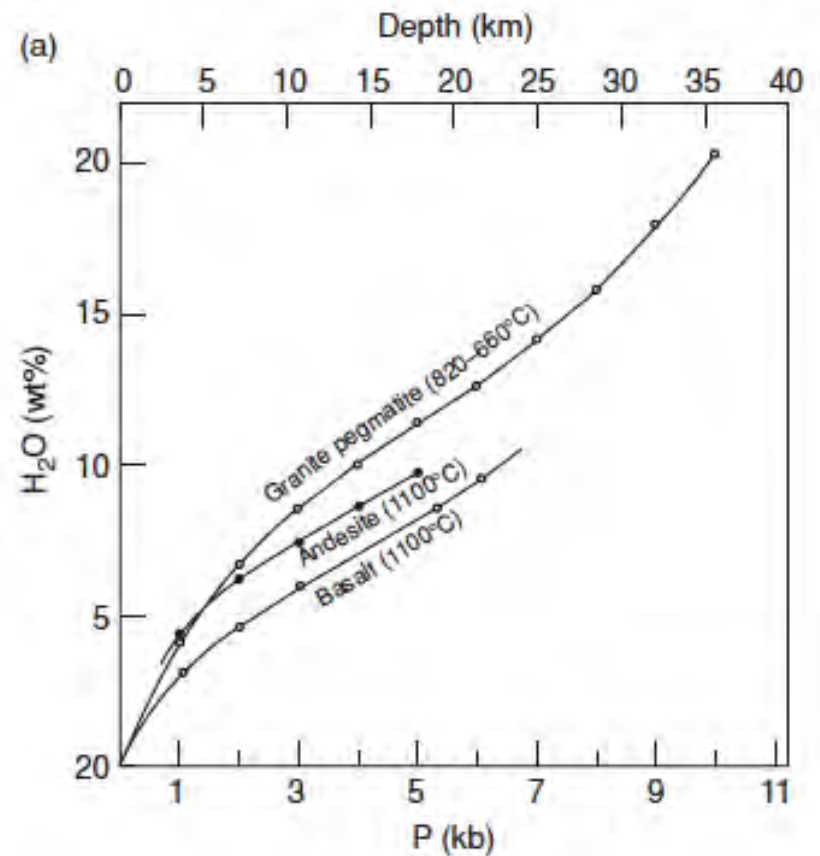
(Pokrovski et al., 2013)

Des sources d'eau variées (1)

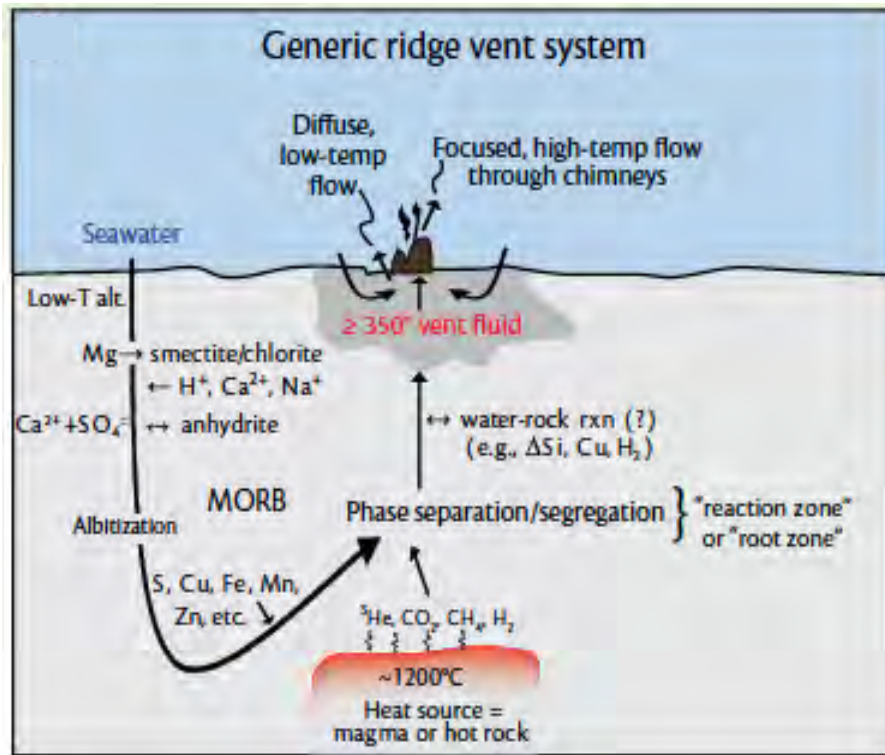
Les fluides magmatiques



Fusion hydratée d'un feldspath: départ de l'eau lorsque P baisse (les granites se mettent en place en profondeur).

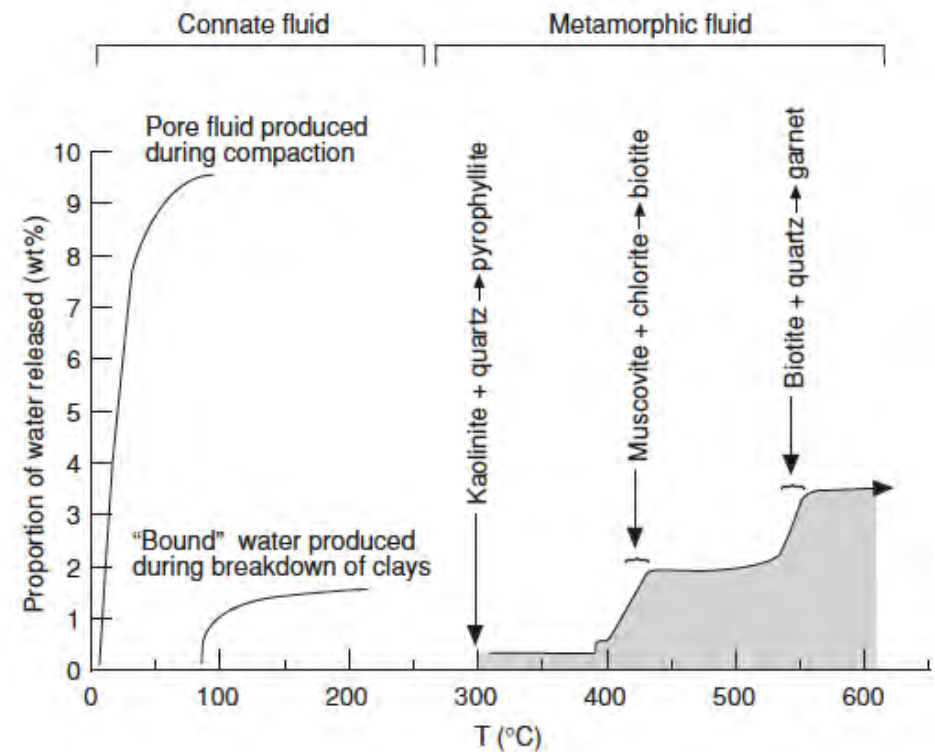


Des sources d'eau variées (2)



Recyclage des eaux de surface:
ride médio-océanique

Diagenèse et métamorphisme libèrent des quantités considérables d'eau.

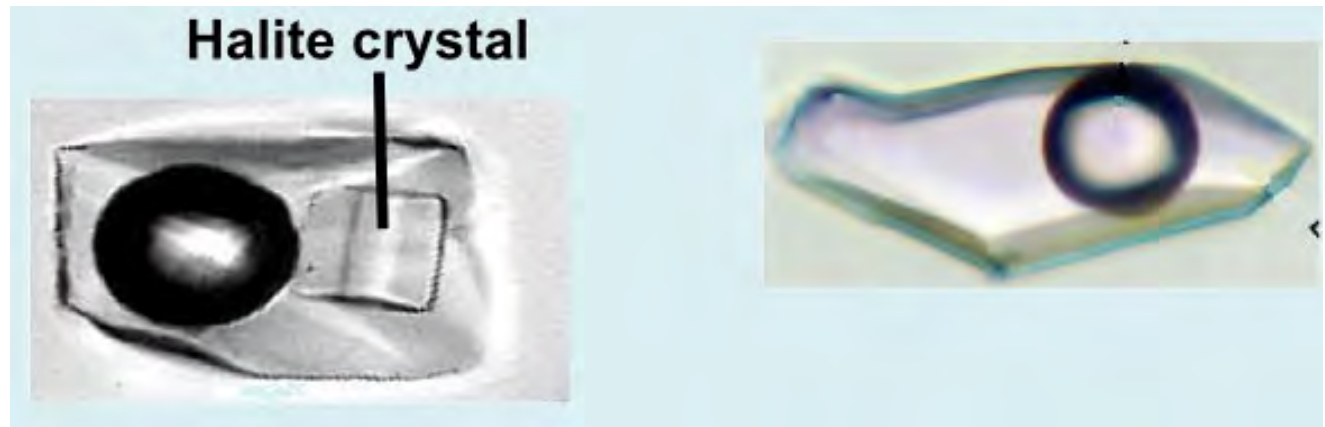


L'approche directe des fluides hydrothermaux : les inclusions fluides

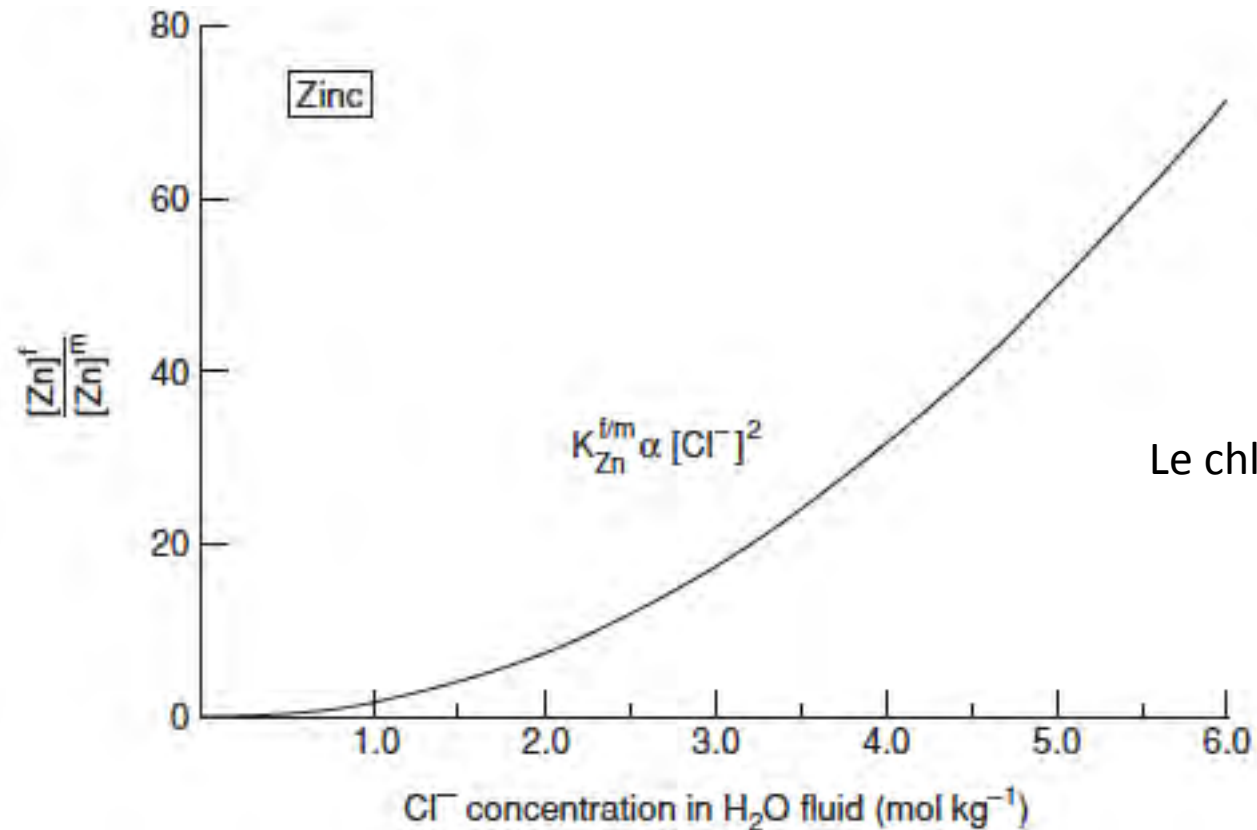


Quartz laiteux (typiquement 10^9 inclusions/g)

Fluides piégés pendant la croissance du minéral (sursaturation pour $[\text{NaCl}] > 26\%$)



Transport des éléments métalliques dans les fluides hydrothermaux

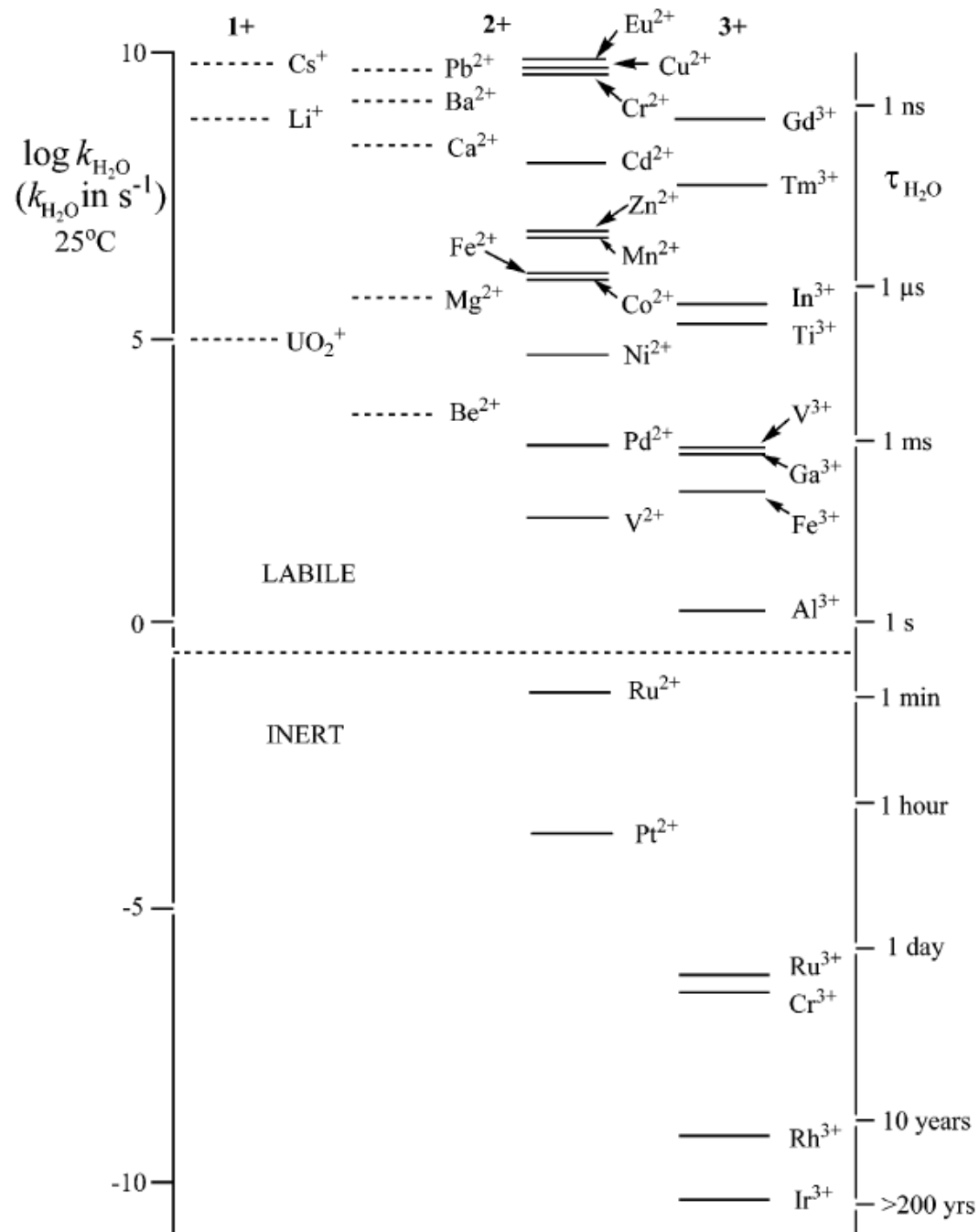


Le chlore est lui-même concentré dans la phase fluide.

La solubilité de nombreux métaux dépend de la concentration en Cl : ils sont alors enrichis dans la phase fluide. La solubilité augmente également avec T.

Le transport des métaux en solutions

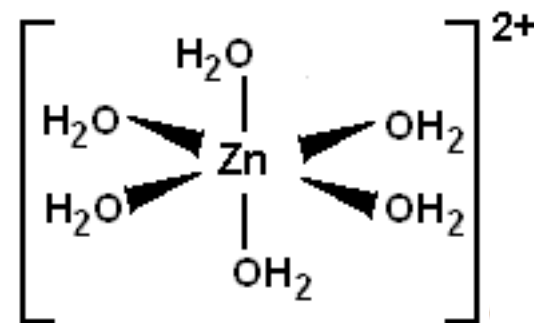
- Cations fortement chargés (W, Mo, U...): il se retrouvent sous forme de complexes oxydes, carbonates...
- Cations aisément réductibles (Hg, Ag, Au, Cu...)= chalcophiles.
- Complexes sulfures ou chlorures. Zn et Pb ont un comportement similaire.



(Richens, 2005)

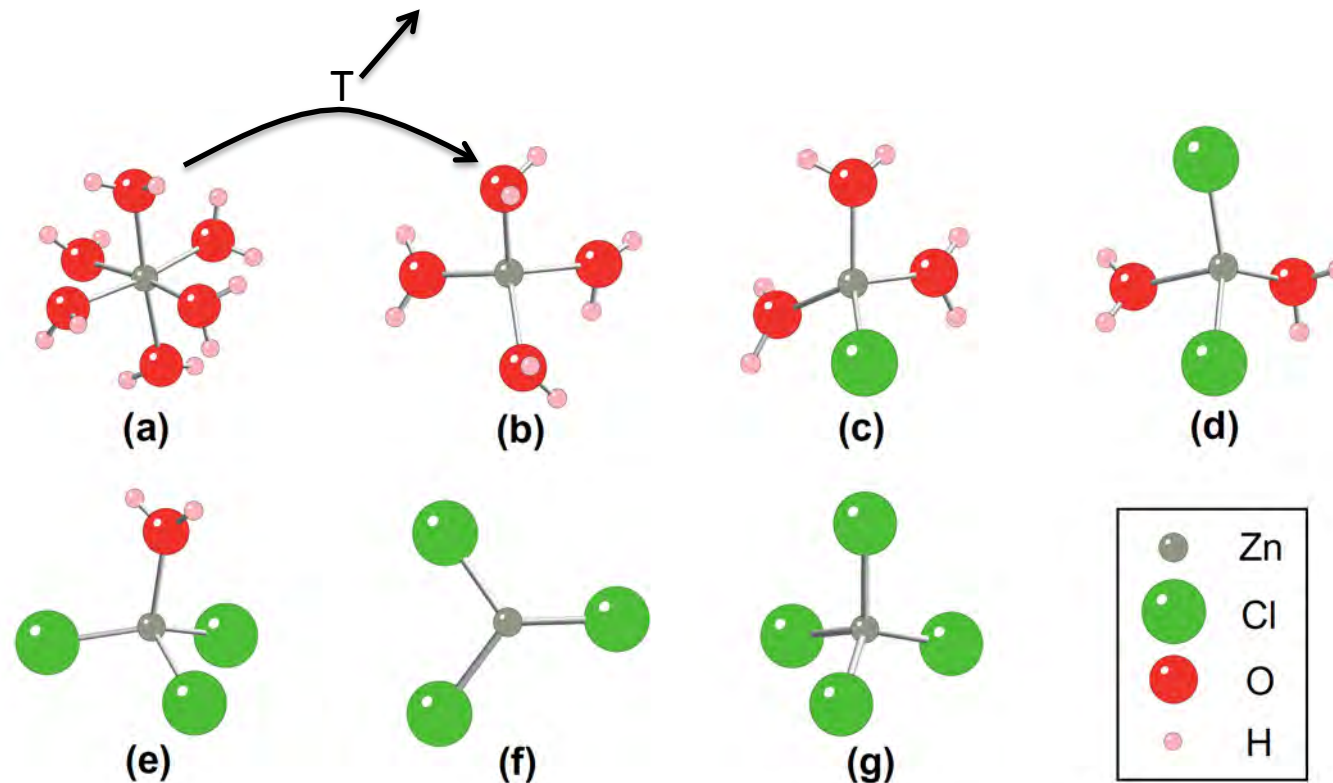
La dynamique de la couche de coordination

Fréquence d'échange très différente selon les ions.



Aquo-complexe $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Complexes chlorurés du zinc dans les fluides hydrothermaux



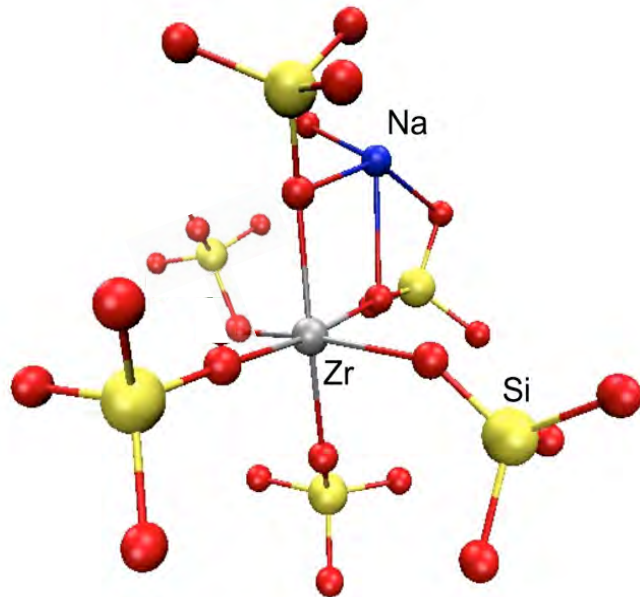
(Mei et al. 2015)

Simulation numérique + approche spectroscopique

Complexation par Cl⁻ : la structure change d'une configuration octaédrique à une configuration tétraédrique en quelques ps

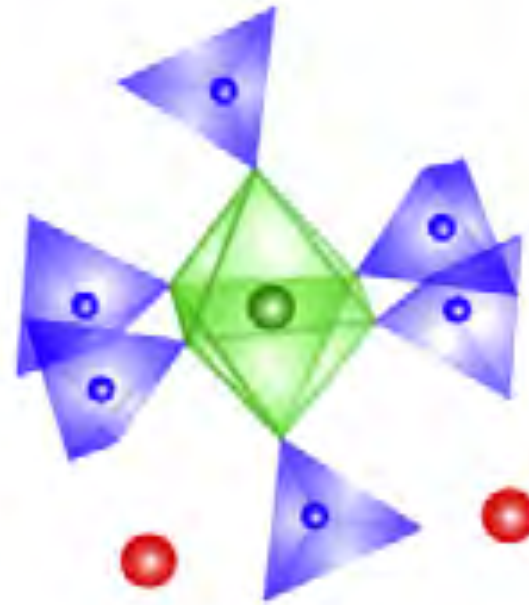
Importance des répulsions entre Cl⁻

Les complexes de Zr en solution hydrothermale



(Ferlat et al., 2006)

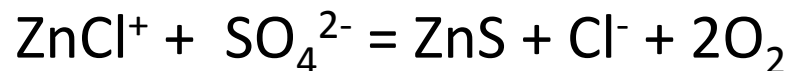
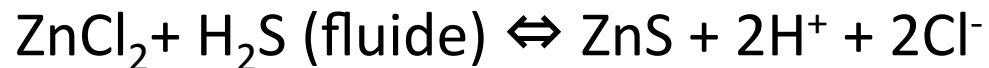
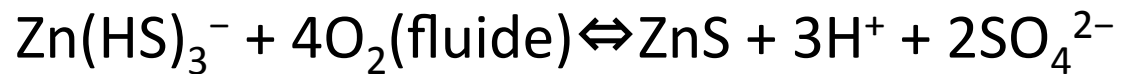
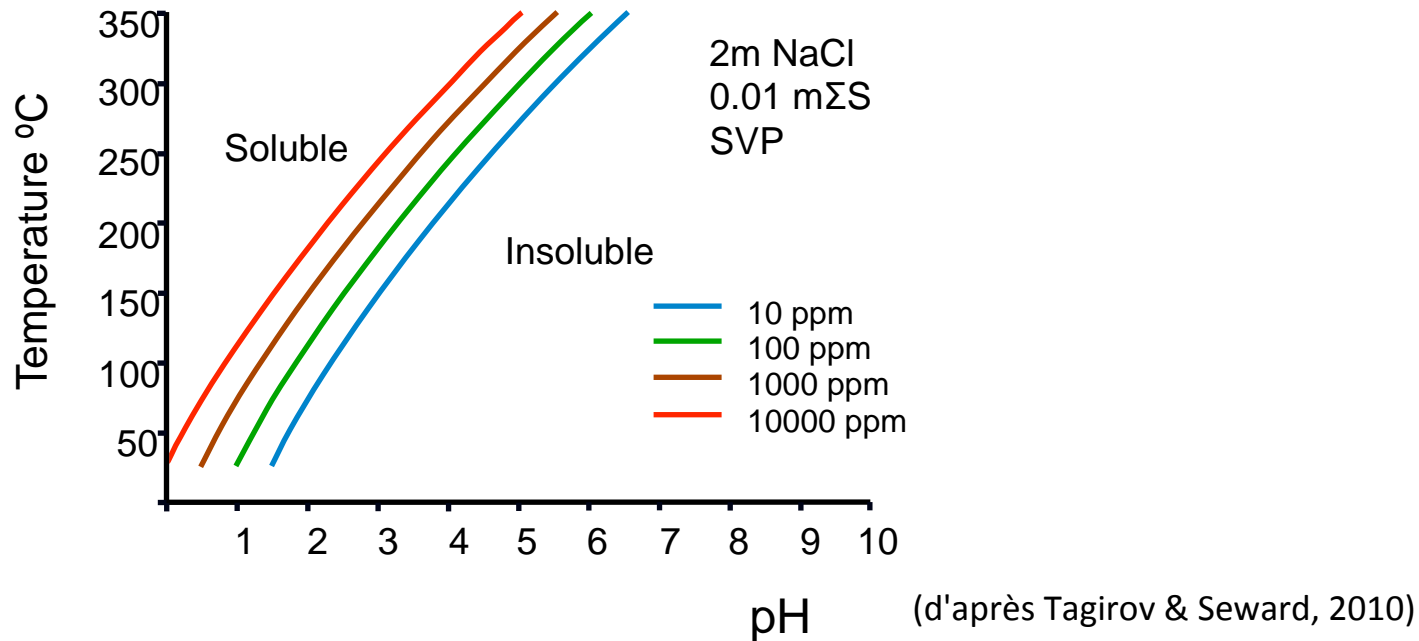
Environnement de Zr dans un verre/liquide silicaté: configuration inhabituelle qui favorise la solubilité de Zr.



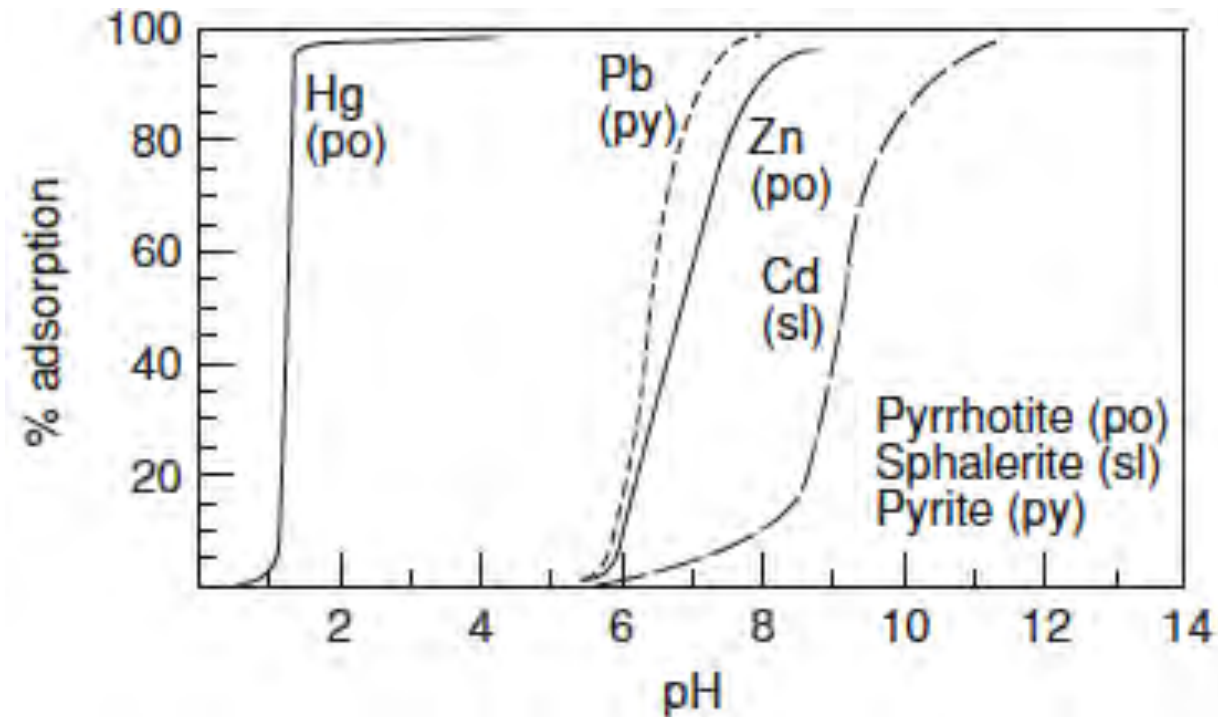
(Louvel et al., 2013)

Environnement de Zr dans un fluide hypercritique: espèce soluble, qui permet la mobilisation de Zr dans des conditions de haute P (zones de subduction)

La formation de ZnS



Les processus d'adsorption



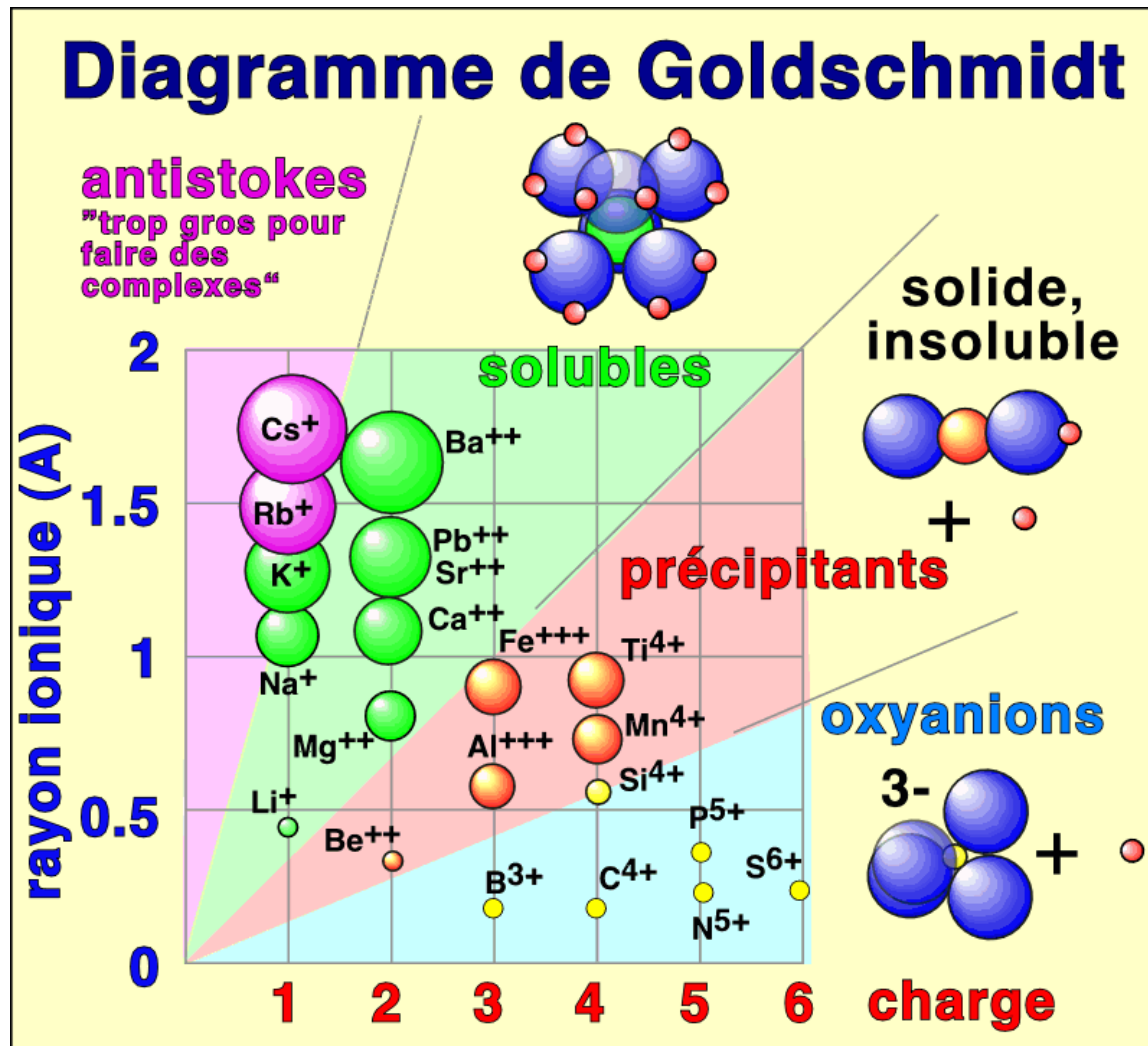
L'adsorption des cations est très efficace en pH neutre ou basique ou dans la majeure partie du domaine pH pour Hg^{2+} .



4. Processus de surface

- Processus d'altération: contrôle à l'échelle moléculaire
- Processus biologiques: les BIFs (Banded Iron Formations)

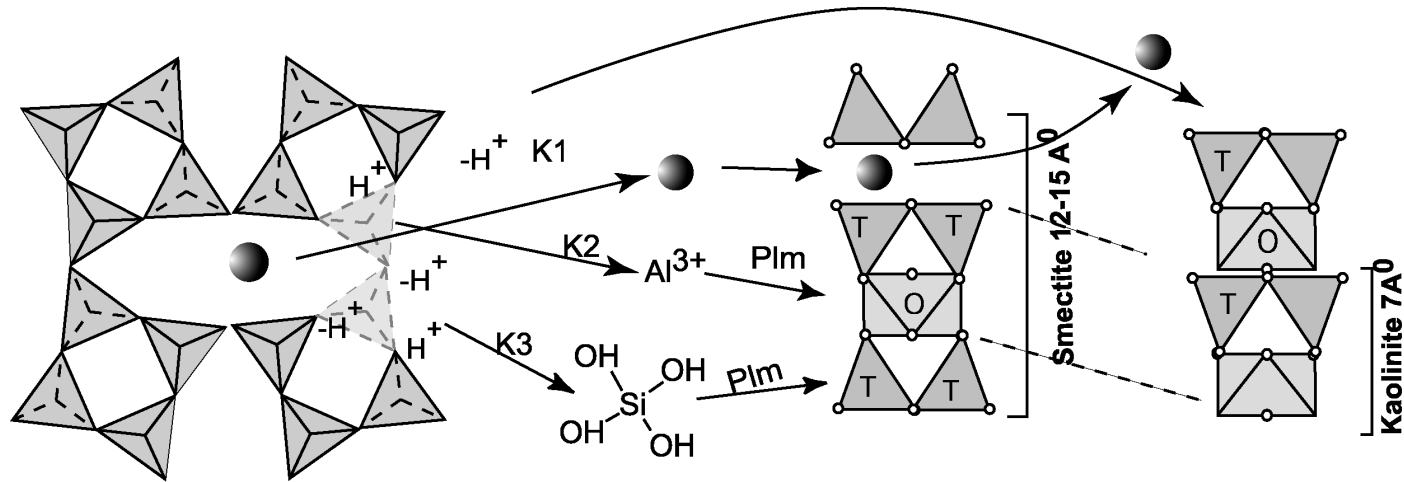
La mobilité des éléments



Cations de faible charge (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) et ions complexes (carbonates, nitrates..) solubilisés.

Al, Si et Fe³⁺ sont concentrés dans les sols.

La formation des kaolinites



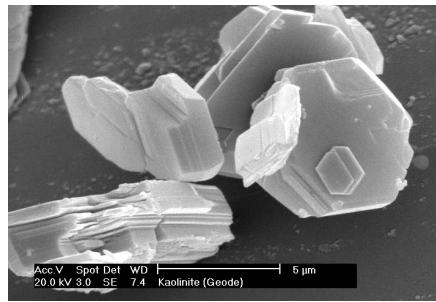
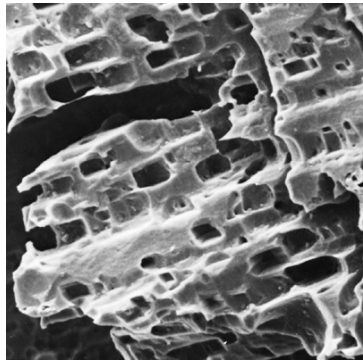
Plm Polymerisation

K1 - reaction for disassociation of cation (ligand exchange)
 K2 - reaction for Al-O tetrahedra protonation (hydrolysis)
 K3 - reaction for Si-O tetrahedra protonation (hydrolysis)

● Ca/Na/K

▵ Tetrahedra memory

▴ Tetrahedra in structure



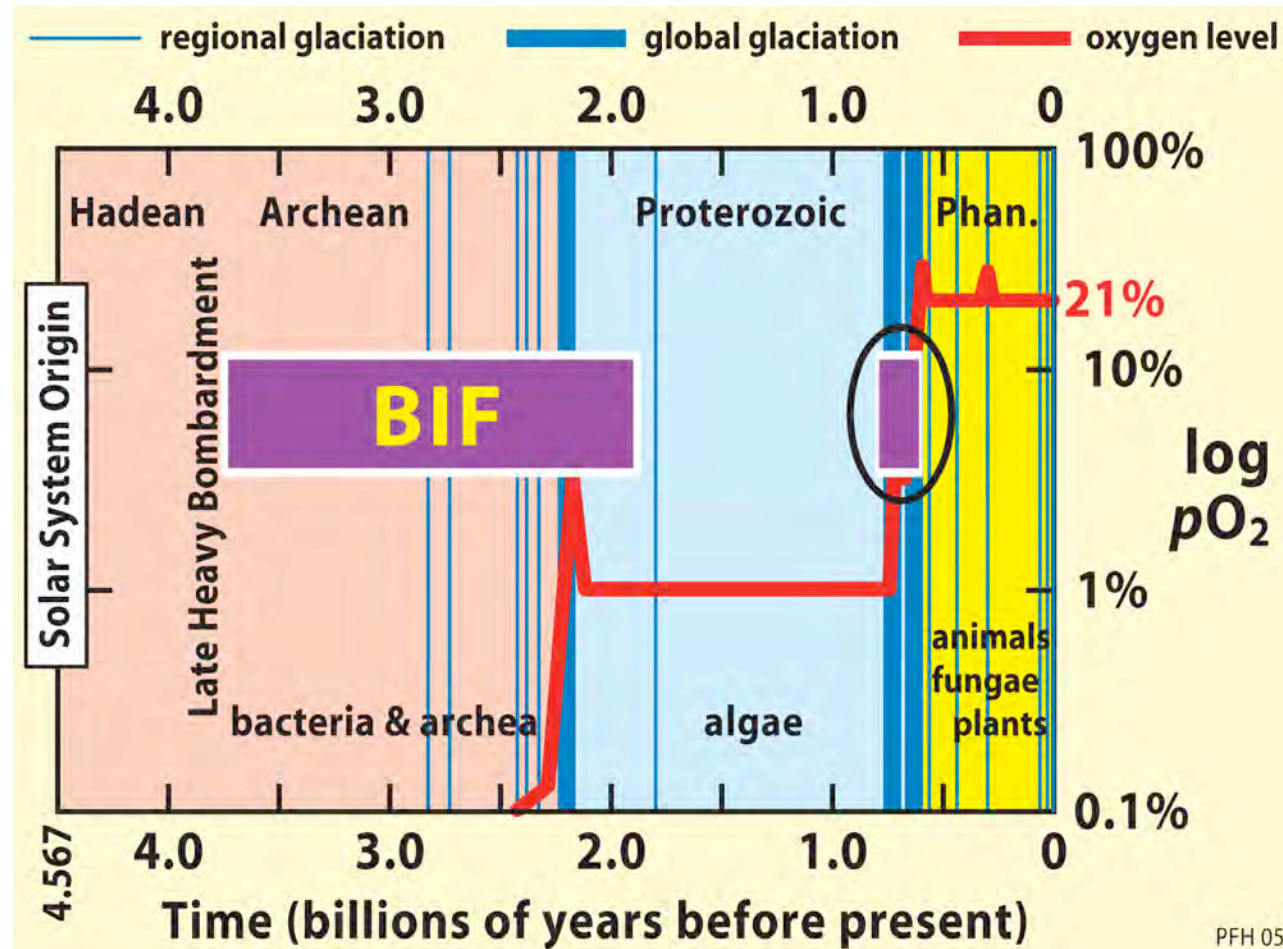
feldspath: orthose
 argile: kaolinite



La coordinance des cations tend à augmenter dans les phases d'altération.

Banded Iron Formations: BIFs (1)

Gisements de fer rubanés: 3,5-2 Ga

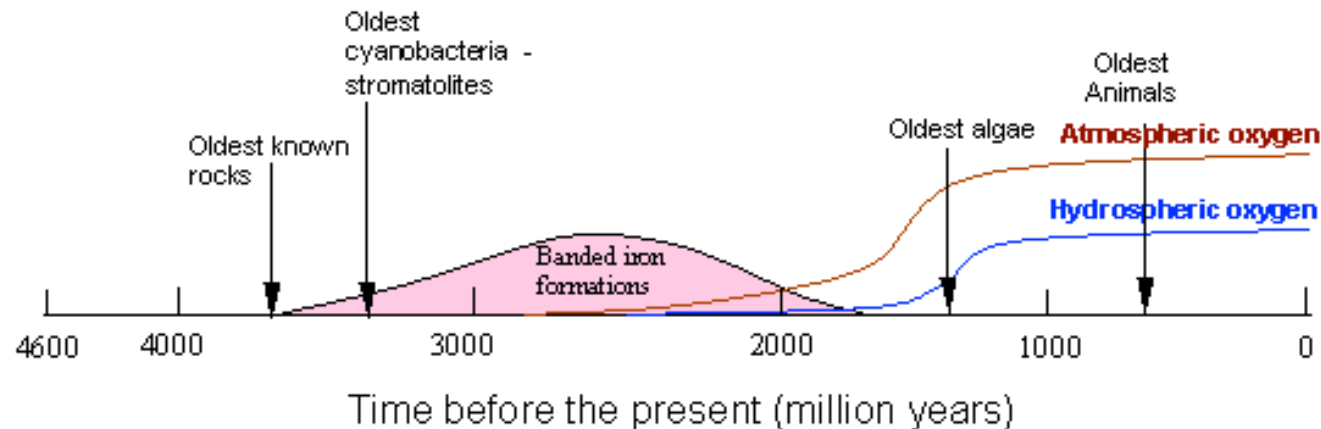


Oxydation de Fe^{2+} , soluble, en Fe^{3+} , peu soluble en pH neutre, lors de la montée en puissance de l'activité phototrophe dans les océans.

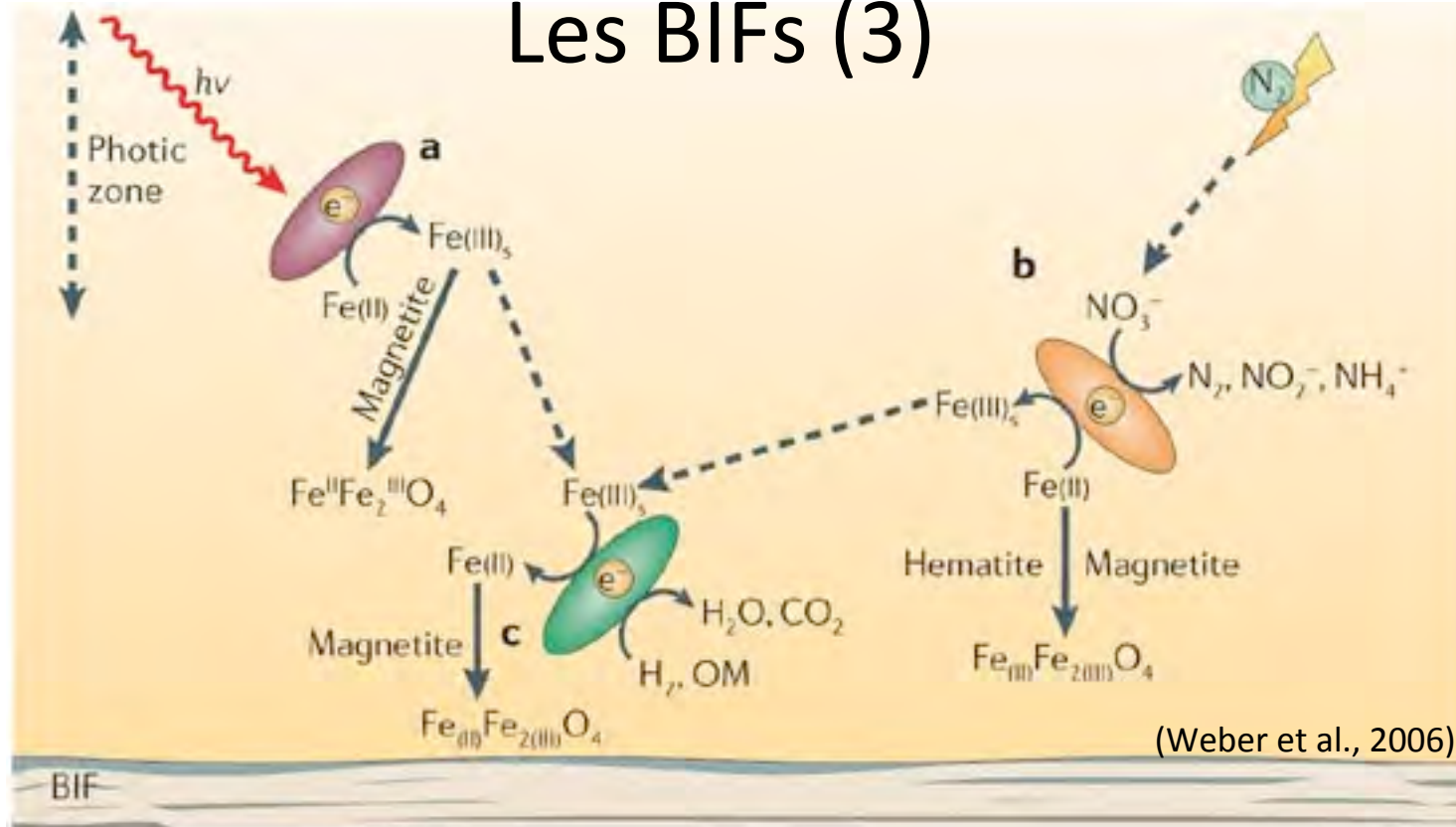
Les BIFs (2)

Activité biologique responsable de l'oxydation du Fe^{2+} libéré par l'altération, en conditions d'anoxie, des minéraux ferro-magnésiens ainsi que des phases réduites (notamment vitreuses) associées à l'activité volcanique.

Formation des Banded iron formations (BIFs), en anticipation de l'apparition du dioxygène dans l'atmosphère terrestre.



Les BIFs (3)



Protéobactéries phototrophes

Source d'électrons: oxydation de Fe²⁺ (soluble) en Fe³⁺ (peu soluble)

Réduisent le CO₂ :



(CH₂O : biomasse)

Absence d'oxygène moléculaire ainsi que d'une source alternative oxydée, donneuse d'e⁻.