

Les cristaux de la Terre

Jean-Philippe Perrillat

Université Lyon 1

Centre de Congrès | LYON



Les cristaux, des objets d'émerveillement

Cristal = origine « *krystallos* »



Cristal = minéral qui dans sa croissance aboutit à un solide avec des formes géométriques parfaitement définies de l'espèce.

Minéral = Solide inorganique, naturel, homogène, qui possède une composition chimique définie, et une structure atomique ordonnée (état cristallin)

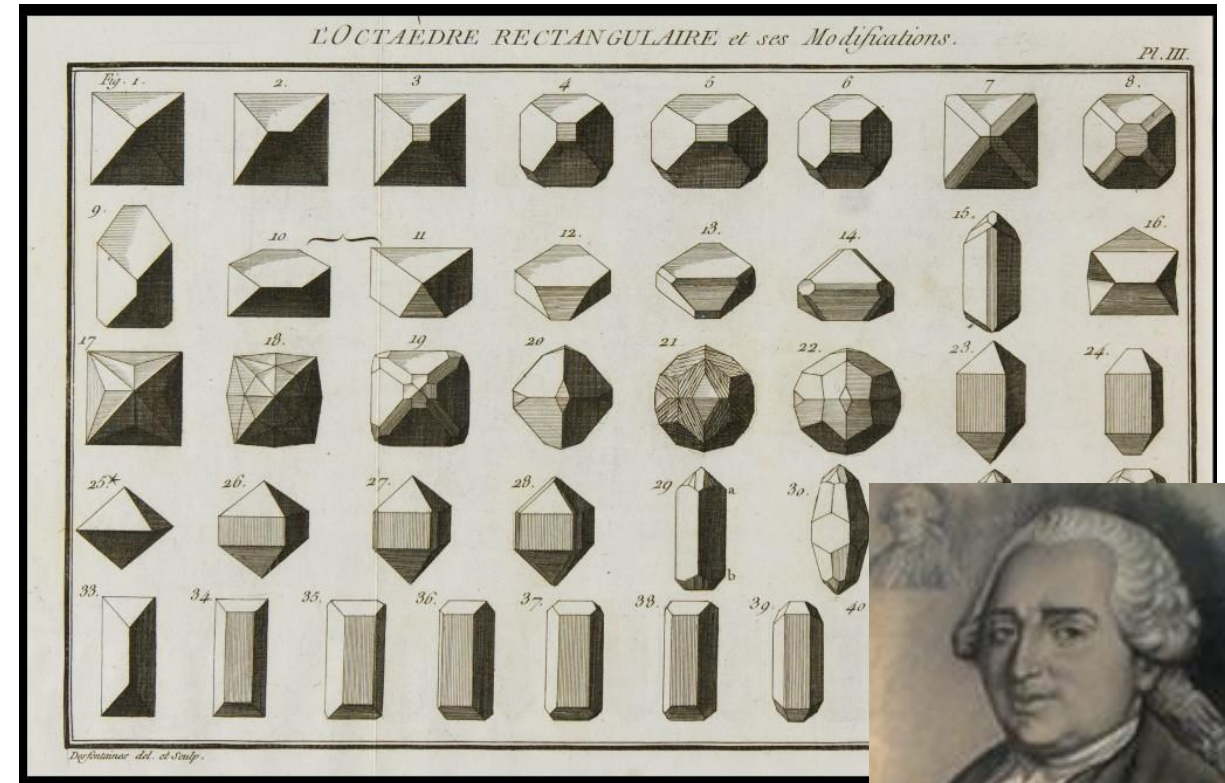
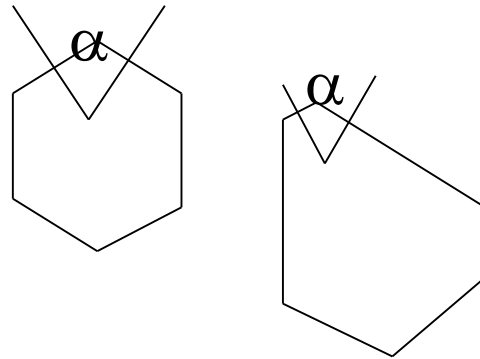


Les cinq solides Platoniciens



= cinq volumes convexes limités par des faces identiques, aux arêtes toutes égales.

Loi de la constance des angles



Essai de cristallographie (1772)

Jean-Baptiste Romé de l'Isle
(1736-1790)

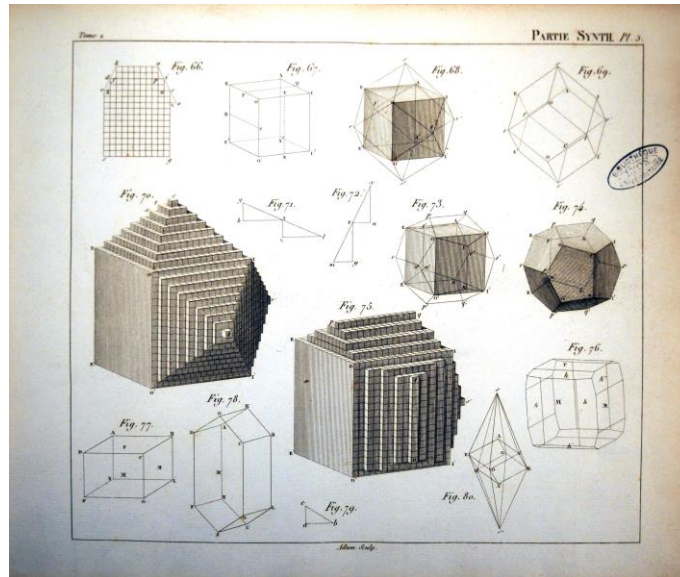
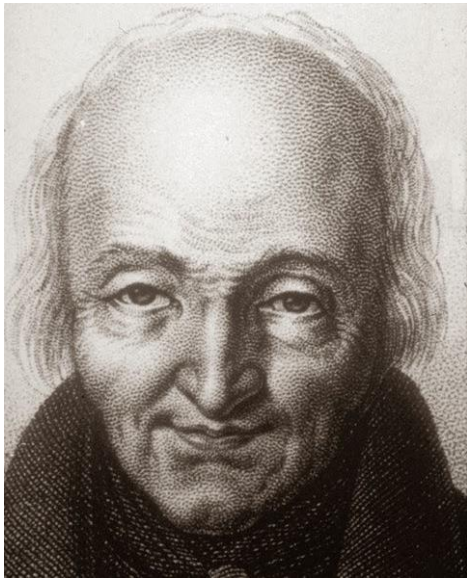


« il est une chose qui ne varie point, et qui reste constamment la même dans chaque espèce ; c'est l'angle d'incidence ou l'inclinaison respective des faces entre elles »

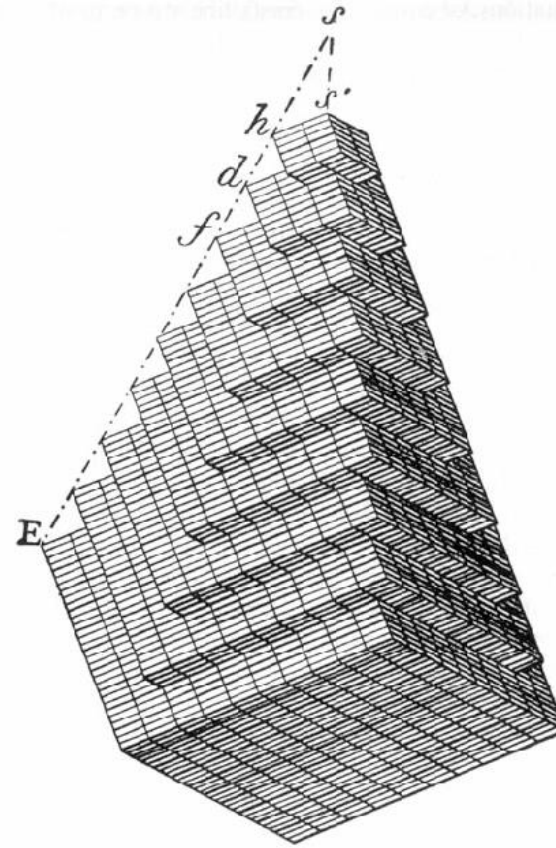
Loi de stratification multiple et « maille intégrante »

« l'espèce minéralogique » : « [...] une collection de corps dont les molécules intégrantes sont semblables par leurs formes et composées des mêmes principes unis entre eux dans le même rapport. »

René Just Haüy (1743-1822)

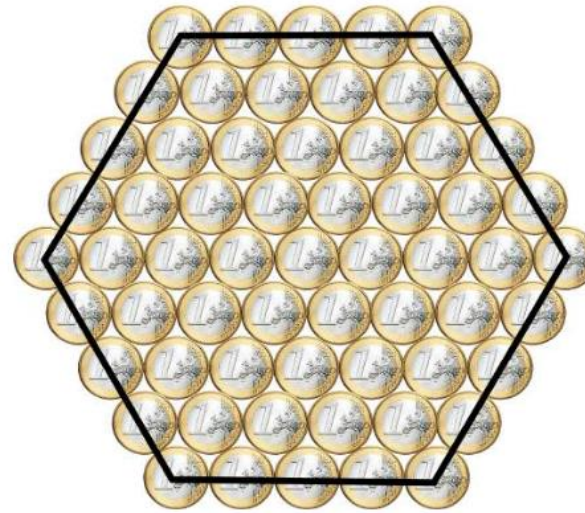


Expériences de clivage de la calcite
Traité de Minéralogie (1801)



La conjecture de Kepler

« Le grand livre de l'univers est écrit en langage mathématique » Galilée

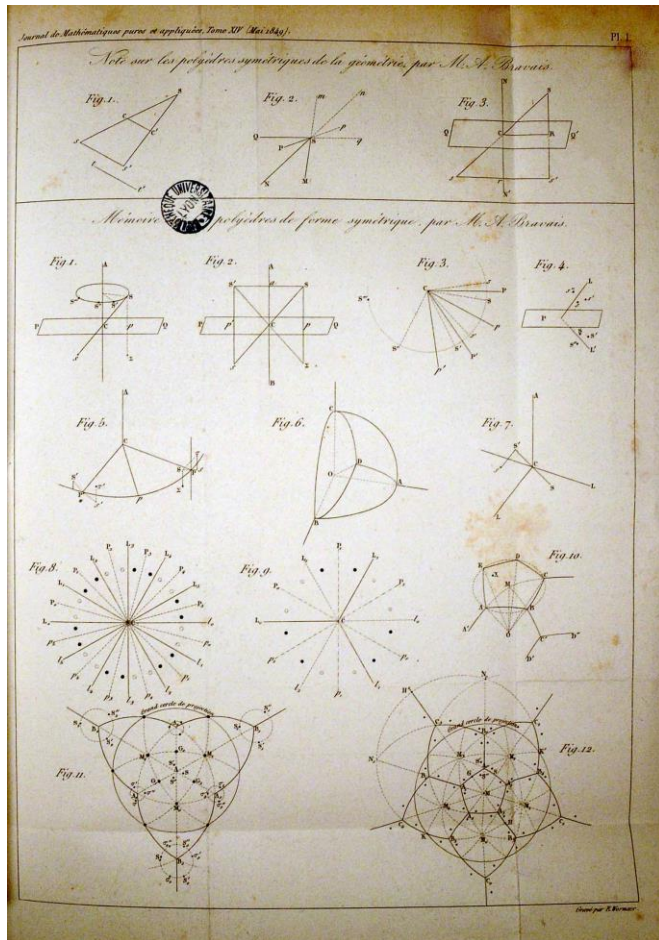


Johannes Kepler (1571-1630) *L'Étrenne ou la neige sexangulaire* (1611)

« Pour un empilement de sphères identiques, la compacité maximale [taux d'occupation de l'espace] est de $\pi / 3\sqrt{2} \approx 0,74$ »

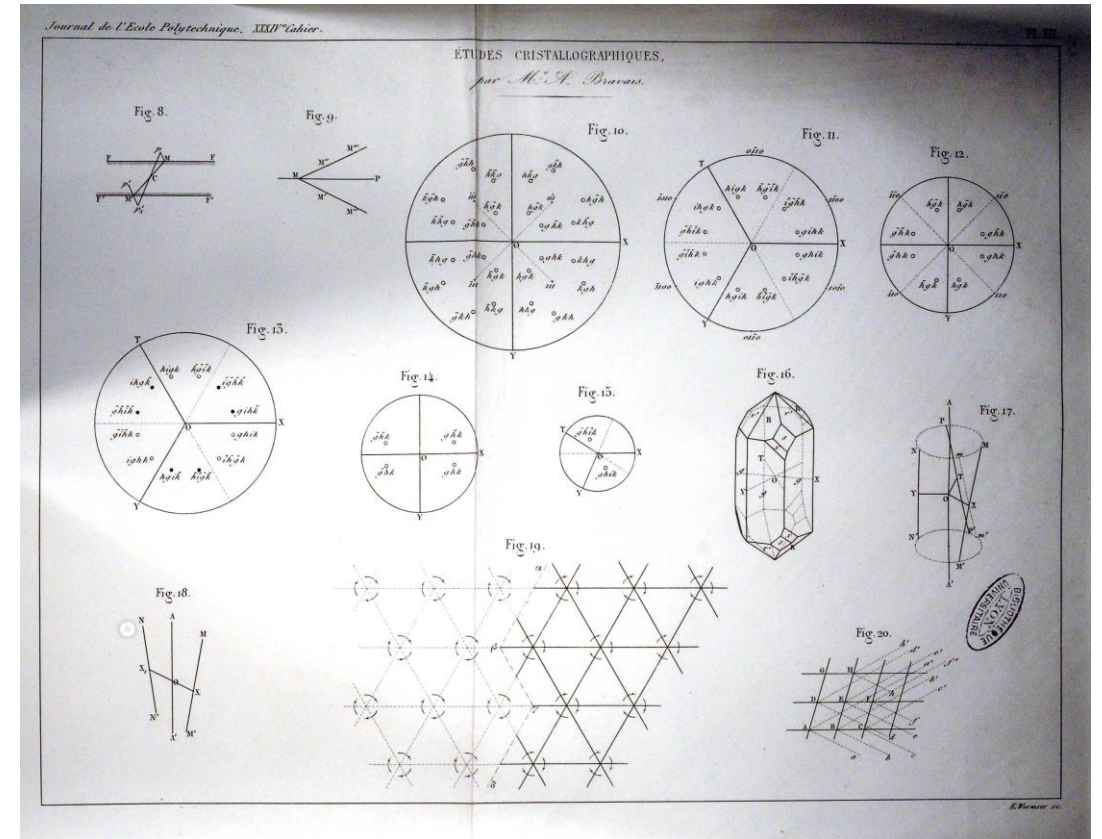
Cette conjecture ne sera démontrée formellement qu'en 1998 par Thomas Hales pour un espace tridimensionnel, et en 2016, par Maryna Viazovska et al. pour des espaces à 8 et 24 dimensions...

La symétrie dans les cristaux



Auguste Bravais (1811-1863)

Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace (1848)



« dans les corps cristallisés les molécules sont disposées en files rectilignes et que les centres de figures sont équidistants entre eux sur chacune de ces files [...] on obtient ce que j'ai appelé un assemblage de points ou système réticulaire. Ces assemblages sont régis par des lois de symétrie spatiales. »

La symétrie dans les cristaux

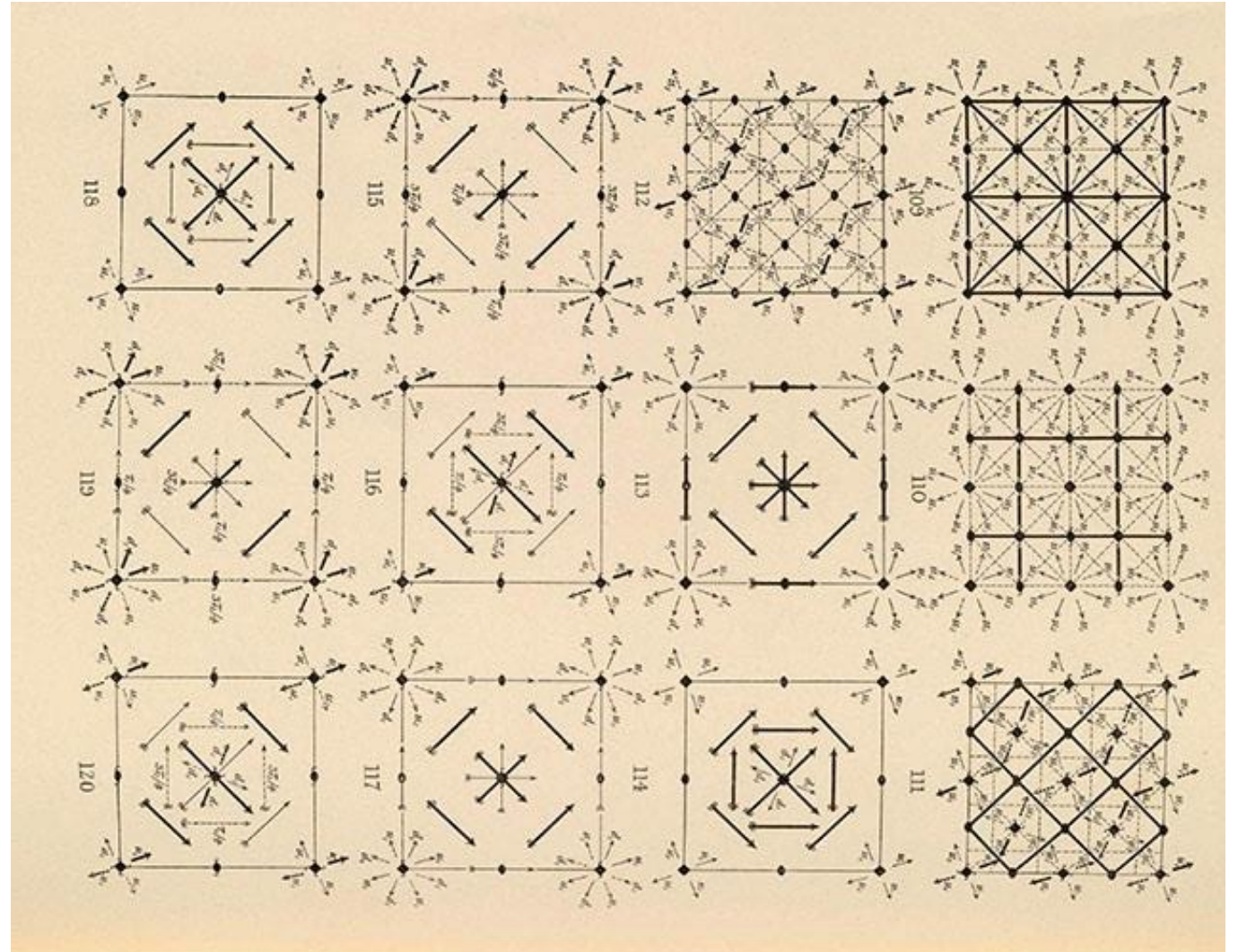


Evgraf Fedorov
(1853-1919)

La symétrie des groupes réguliers
(1890)

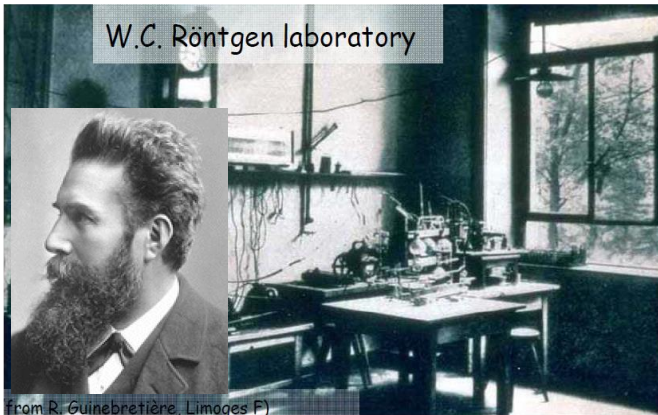
Théorie mathématique
des groupes

*défini 230 groupes d'espace,
i.e. les 230 façons d'empiler la matière de
façon périodique dans l'espace*

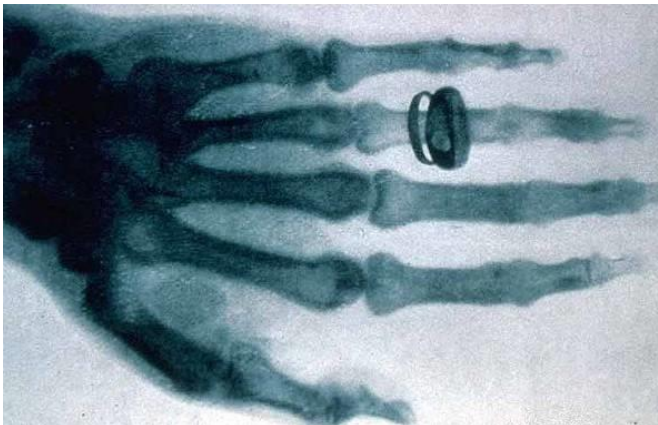


Et la lumière fut ... rayons X et diffraction

1895 – Découverte des rayons X



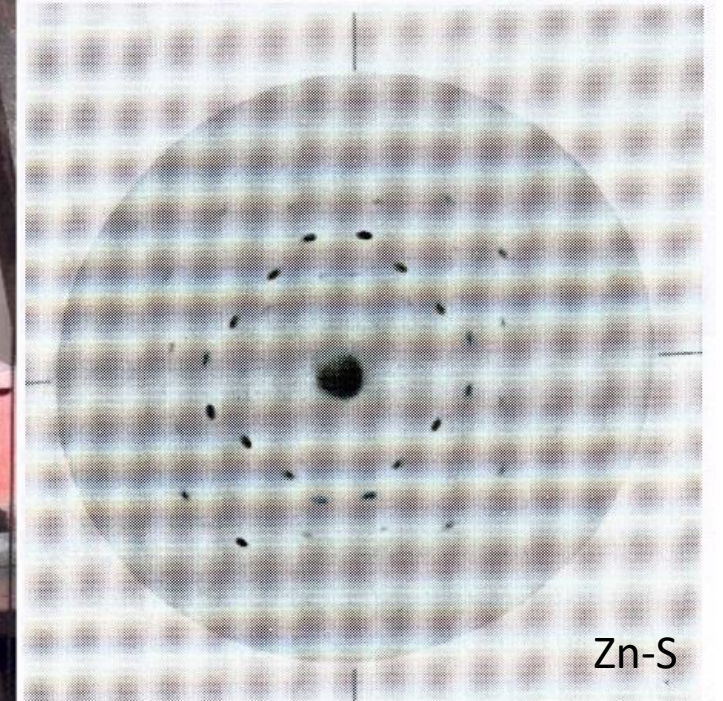
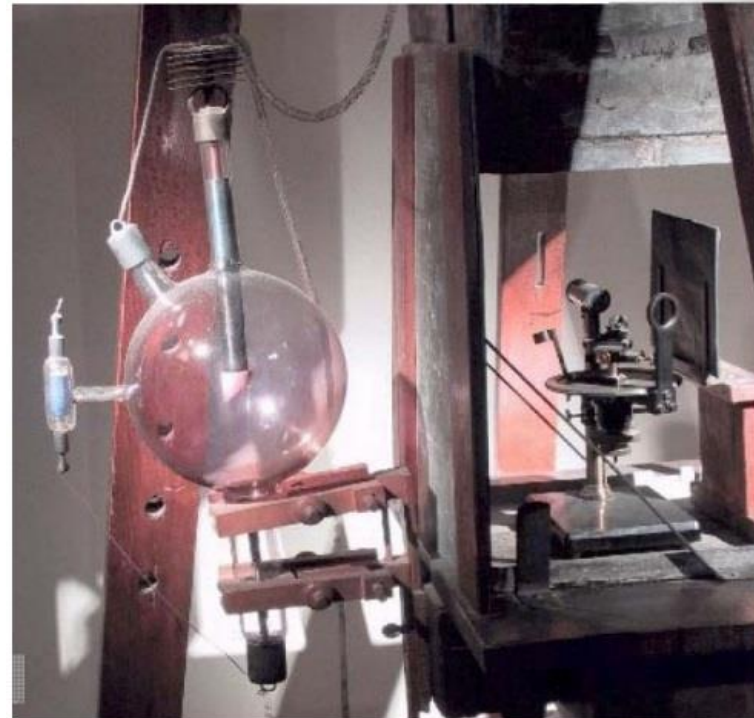
Wilhelm Röntgen (1845-1923)



Première radiographie (la main de Mme Röntgen)

enfin une preuve physique de la structure périodique des cristaux !

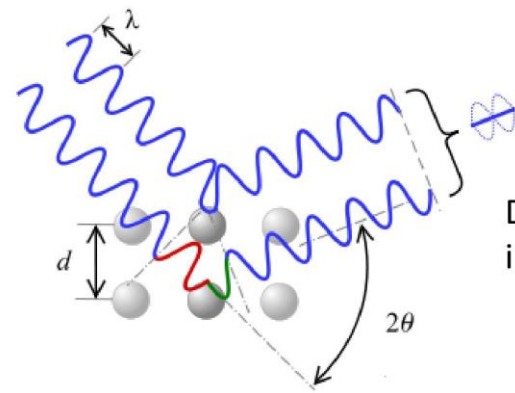
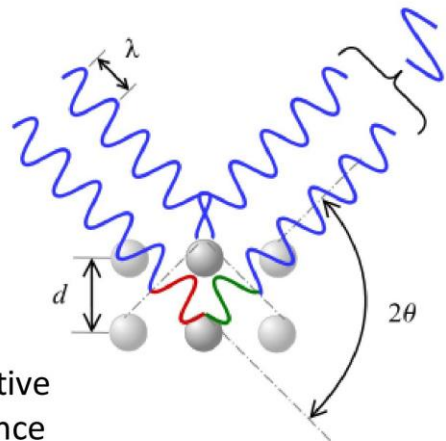
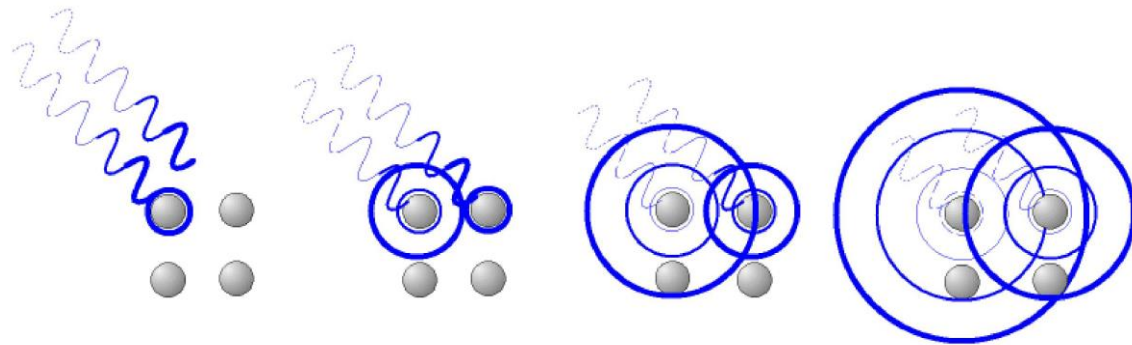
1913 – Premières expériences de diffraction



Max von Laue
(1879-1960)



Et la lumière fut ... rayons X et diffraction



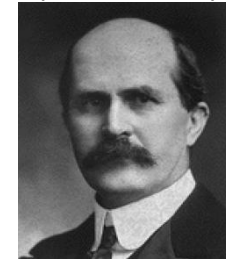
Destructive interference

Constructive interference

Loi de Bragg

$$2 d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

W.H. Bragg
(1862-1942)



W.L. Bragg
(1890-1971)



à partir de l'angle de diffraction il est possible de remonter aux distances entre plans atomiques

Et la lumière fut ... rayons X et diffraction

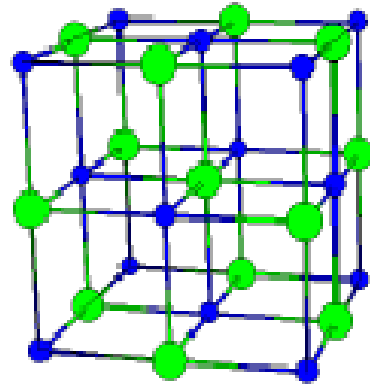
« If we know the nature of the periodic variation of the density of the medium we can analyse it by Fourier's method into a series of harmonic terms » W.H. Bragg, 1925.

Halite

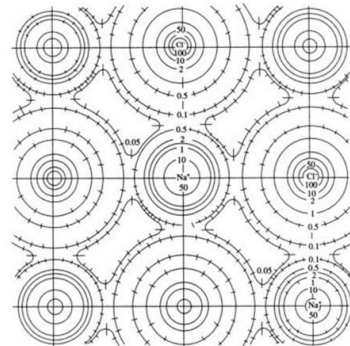


Espace réel

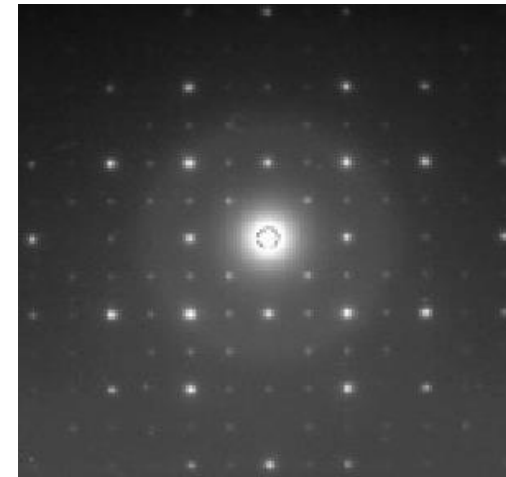
Structure NaCl



Densité électronique



Transformée
de Fourier



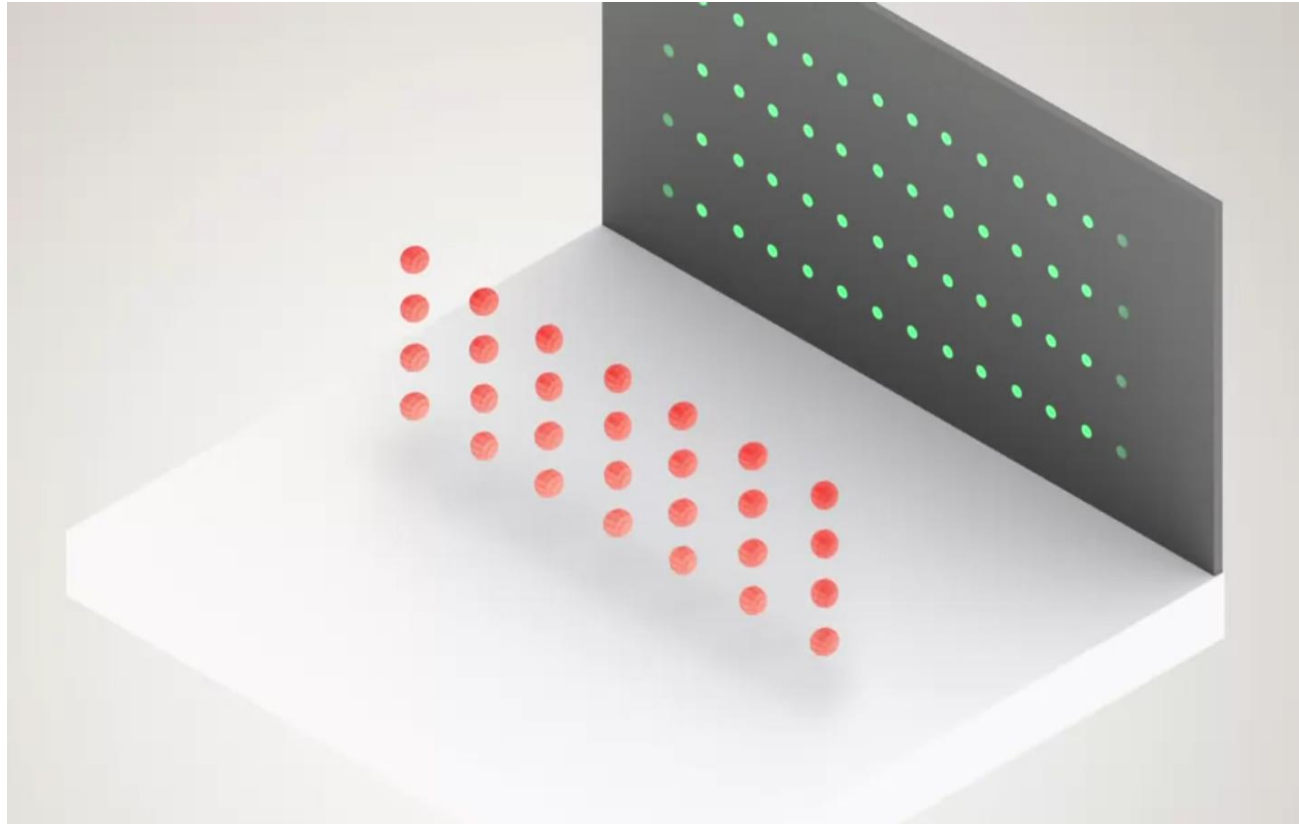
Espace réciproque



Joseph Fourier
(1768-1830)

la diffraction réalise une Transformée de Fourier de la densité électronique du cristal

Et la lumière fut ... rayons X et diffraction

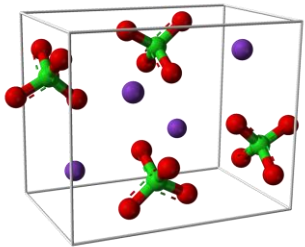


https://www.youtube.com/watch?v=KOfJhj_IF0Y

La diffraction de rayons X, de 1913 à nos jours

Du tube à rayons X ...

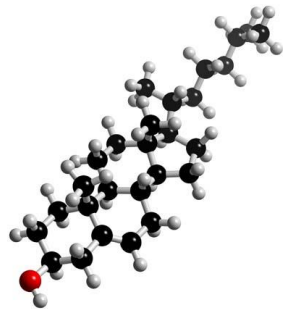
... aux sources synchrotron



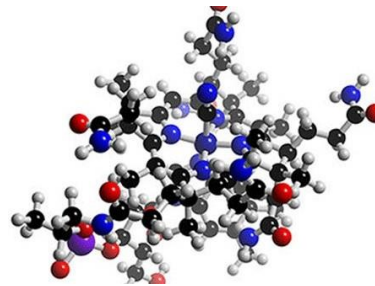
1929
Chlorate de potassium
W.H. Zachariasen



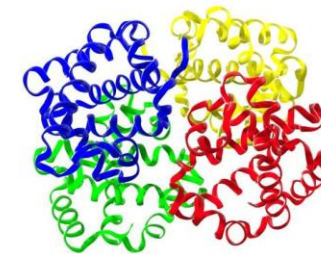
1935
Phthalocyanine
John M. Robertson



1945
Cholestérol
Dorothy Hodgkin



1954
Vitamine B12
Dorothy Hodgkin



1959
Hémoglobine
Max Perutz



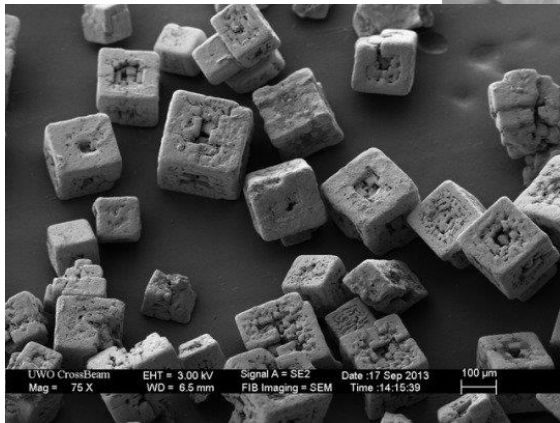
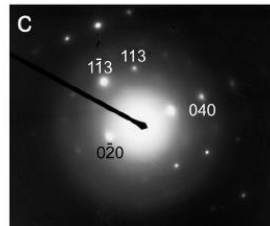
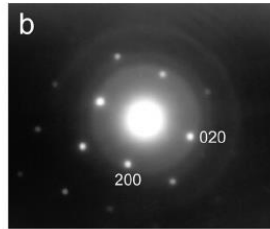
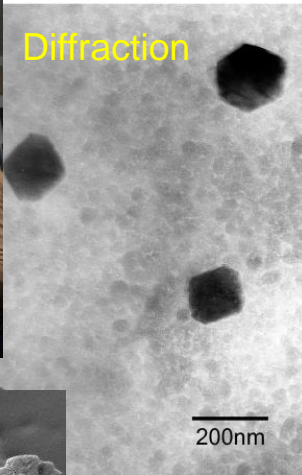
2000
Ribosome
Ramakrishnan, Steitz, Yonath

Une diversité d'instruments pour observer et comprendre les cristaux



Microscopie électronique

Diffraction

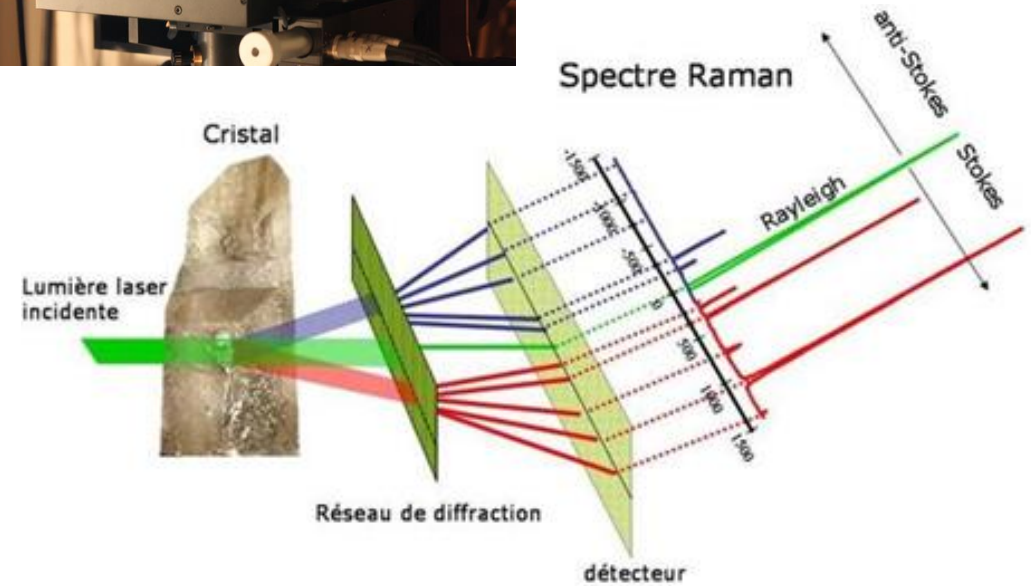
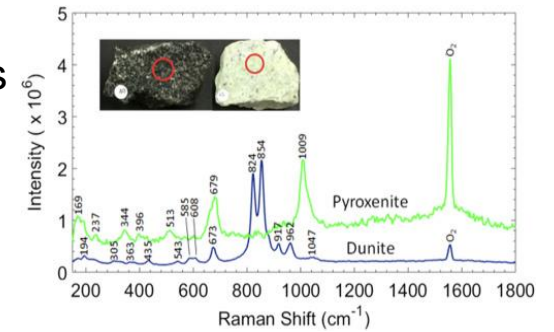
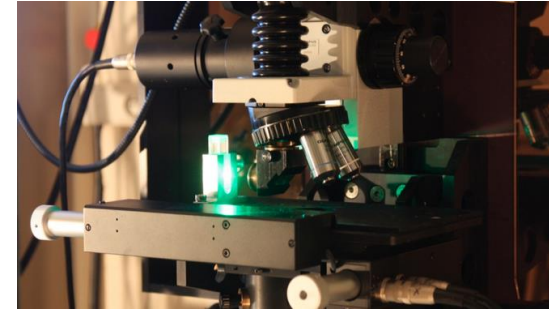


Imagerie



Analyse chimique

Spectroscopies vibrationnelles Raman – Infra-rouge

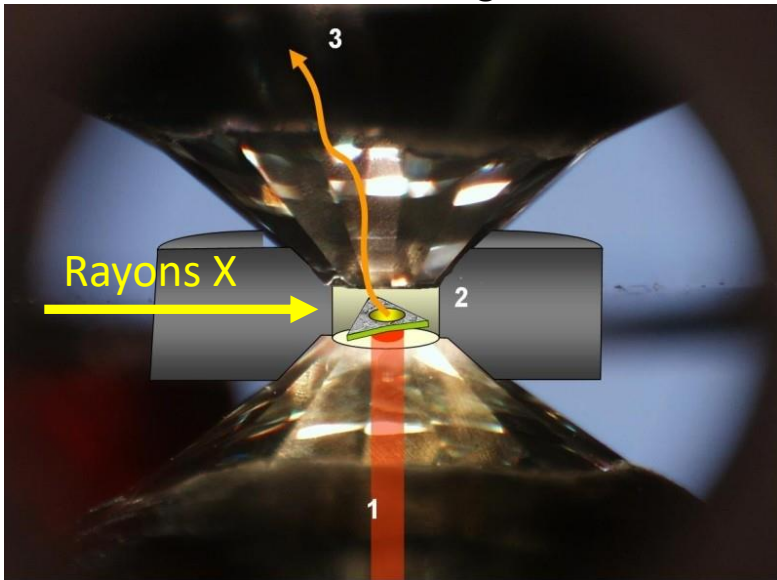


Le fer (Fe), sous toutes ses formes



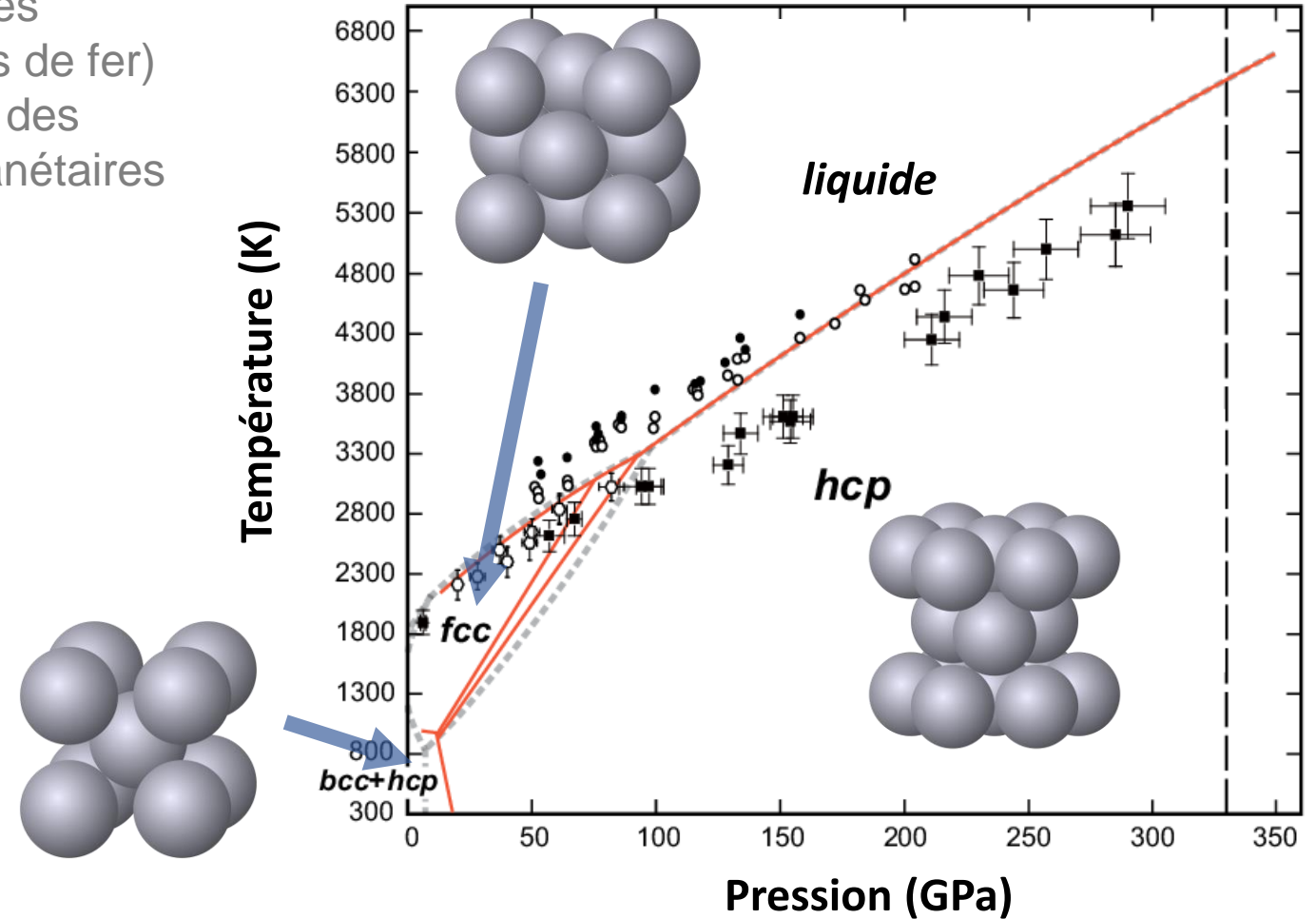
Les sidérites (météorites de fer) analogues des noyaux planétaires

Expérimentation: Cellule à enclumes de diamant et chauffage laser



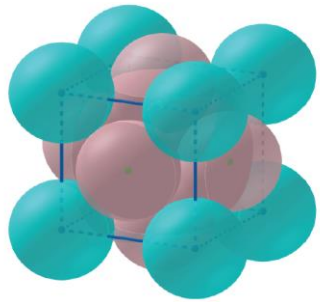
Les transformations du fer sous pression-température

Tateno et al. (2010)

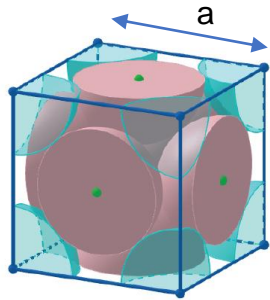


Le fer (Fe), sous toutes ses formes

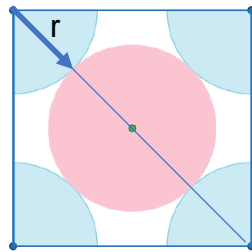
Compacité (occupation de l'espace)



Structure cubique face centrée



4 atomes de fer par maille

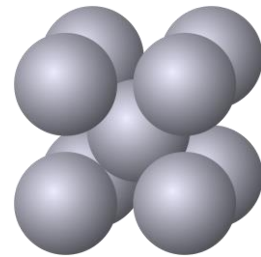


$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$= \frac{V_{\text{atoms}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} = 0.7405$$

cf. conjecture de Kepler

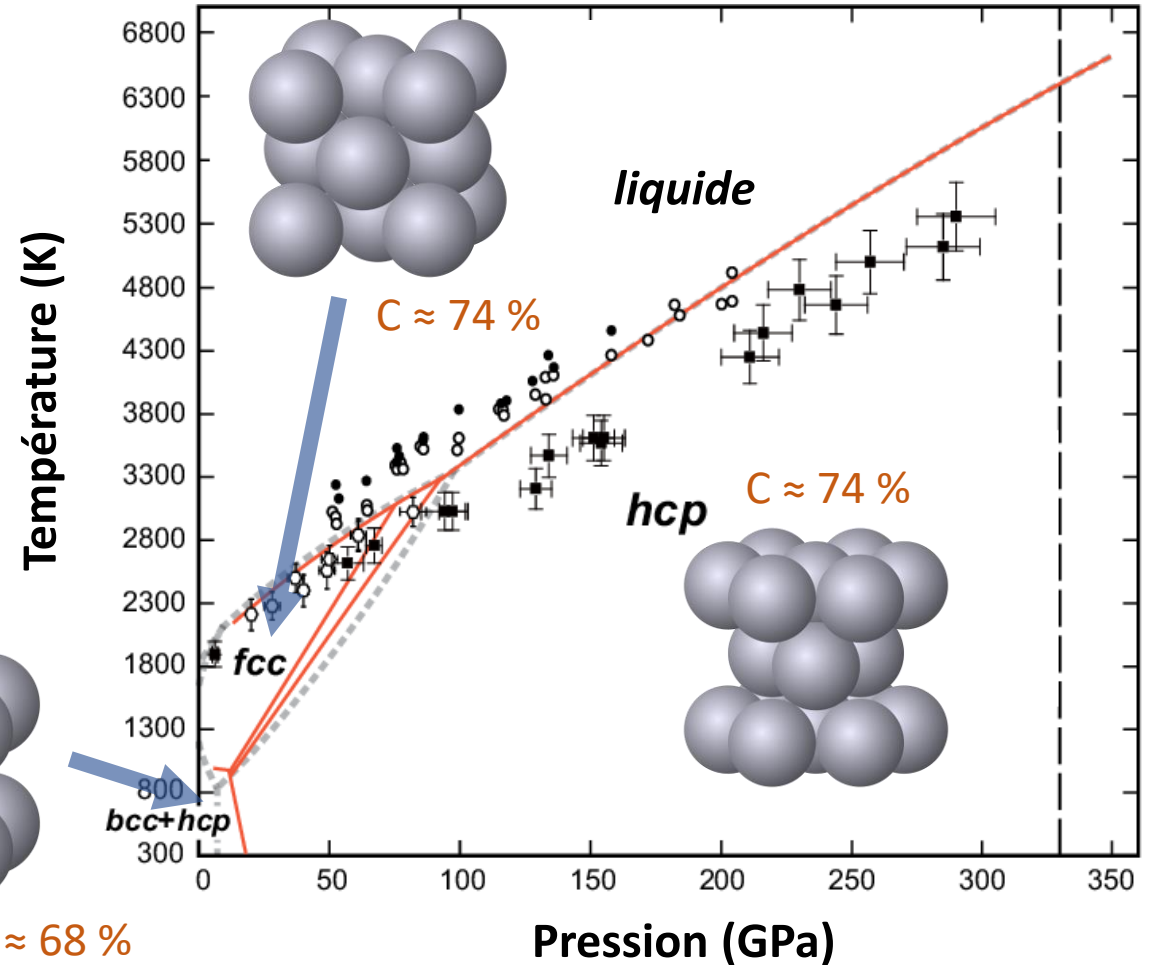
La compacité des structures augmente avec les conditions de pression



$C \approx 68\%$

Les transformations du fer sous pression-température

Tateno et al. (2010)

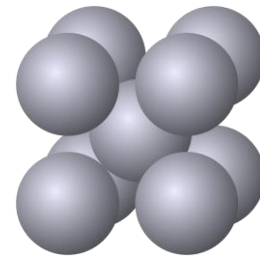


Le fer (Fe), sous toutes ses formes

Pourquoi la « graine »
(noyau interne) est-elle solide ?

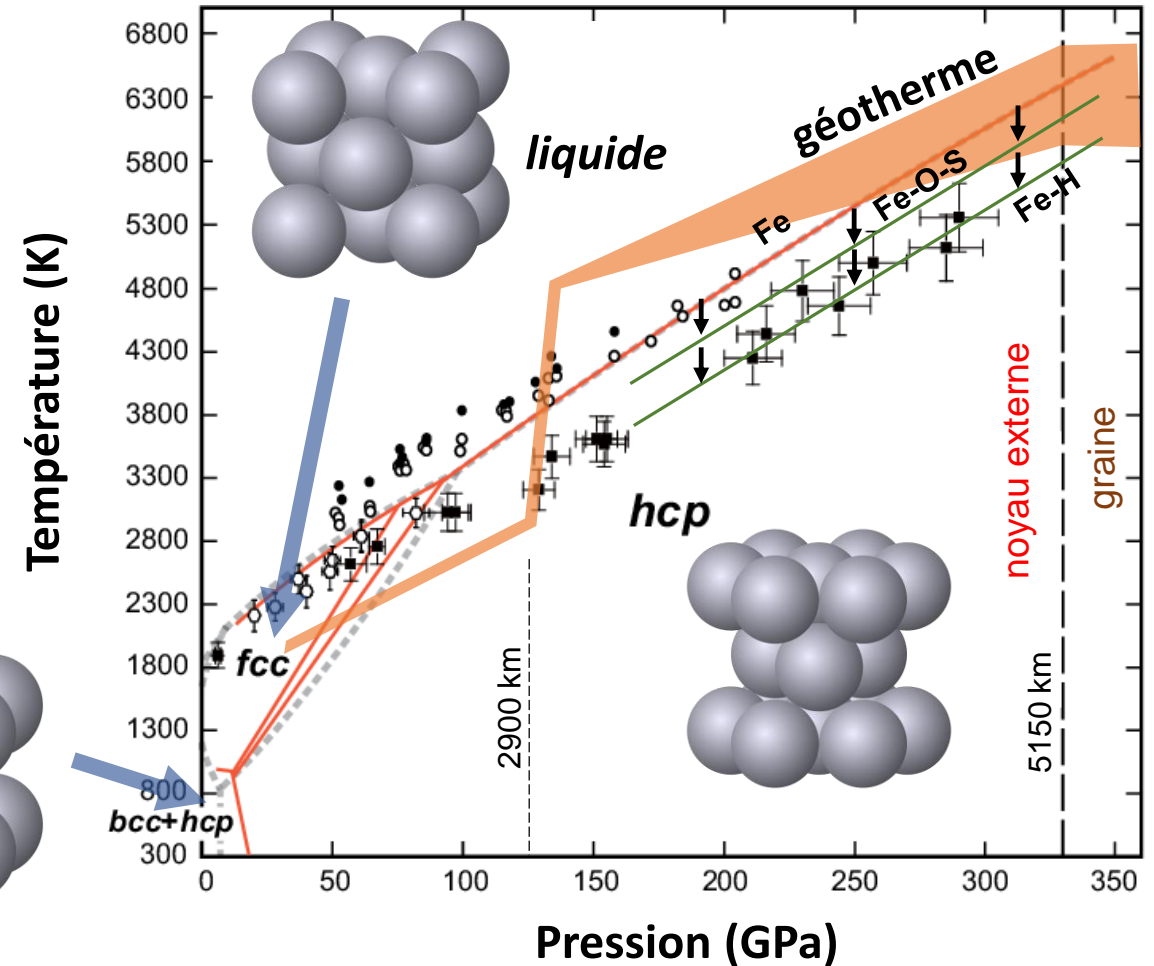
- > Le noyau contient un/des éléments légers
S, Si, K, O, H ?
- > à la frontière de la graine, le fer liquide se solidifie
sous l'effet des pressions extrêmes ~ 330 GPa

La Terre se refroidissant,
la graine « grossit » de quelques millimètres/an
(solidification ~10 000 tonnes de fer/seconde)
la graine n'a pas toujours existé
âge estimé ~1.3 Ga



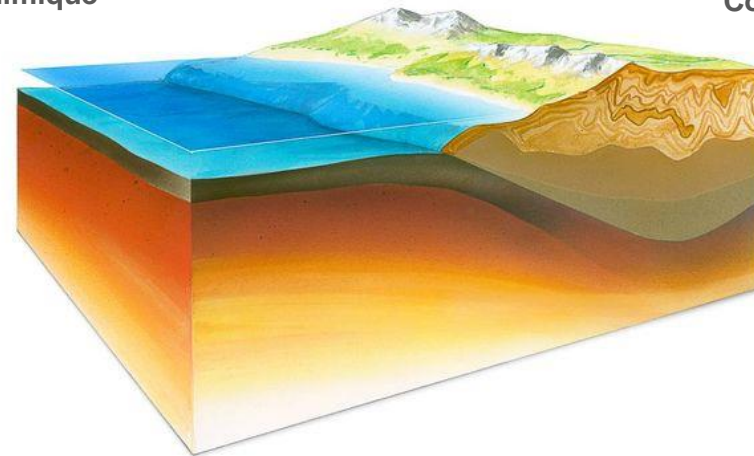
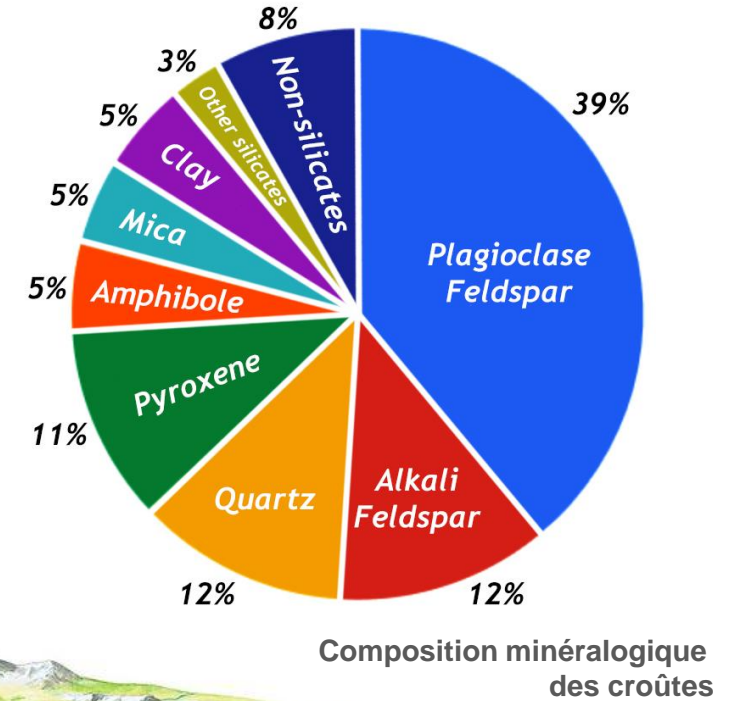
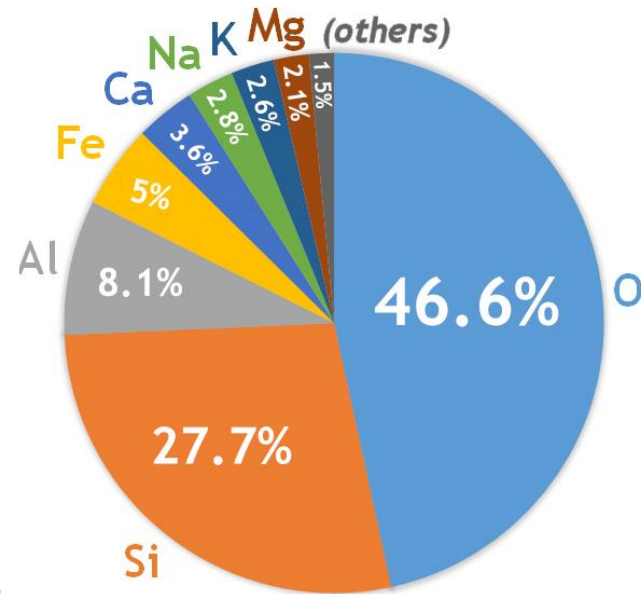
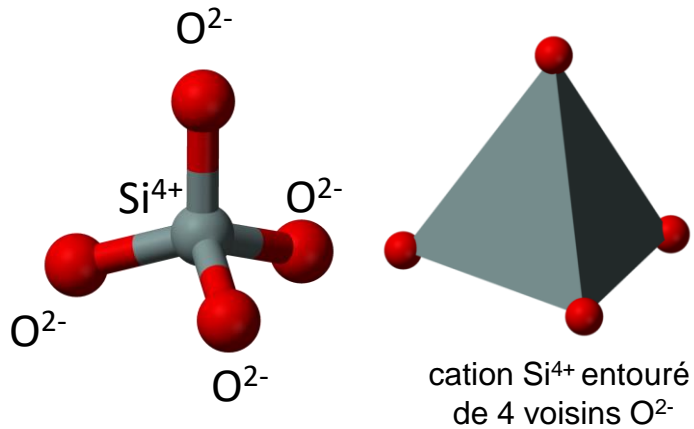
Les transformations du fer sous pression-température

Tateno et al. (2010)



Le quartz (SiO_2)

Le tétraèdre SiO_4
la brique élémentaire des silicates

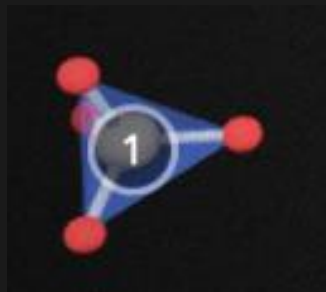
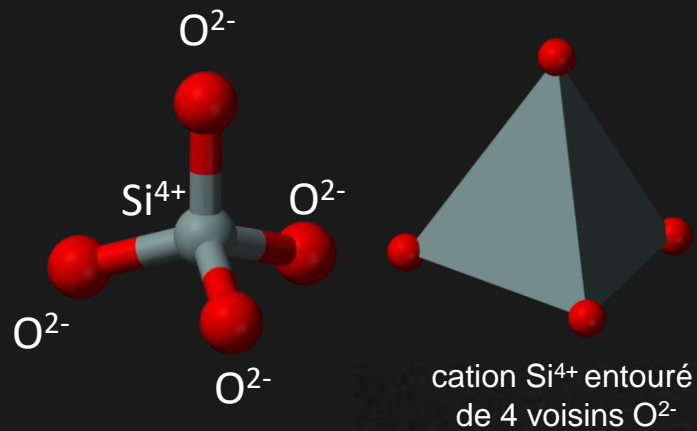


9 minéraux sur 10 des croûtes océanique / continentale sont des silicates !

La Terre en cinq cristaux

Le quartz (SiO_2)

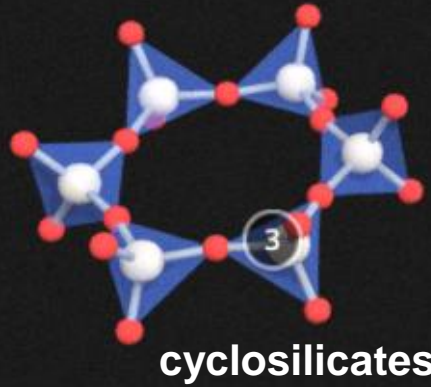
Le tétraèdre SiO_4
la brique élémentaire des silicates



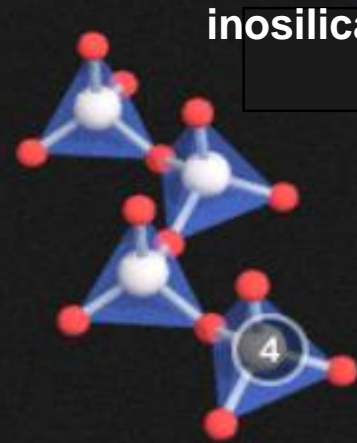
néosilicates



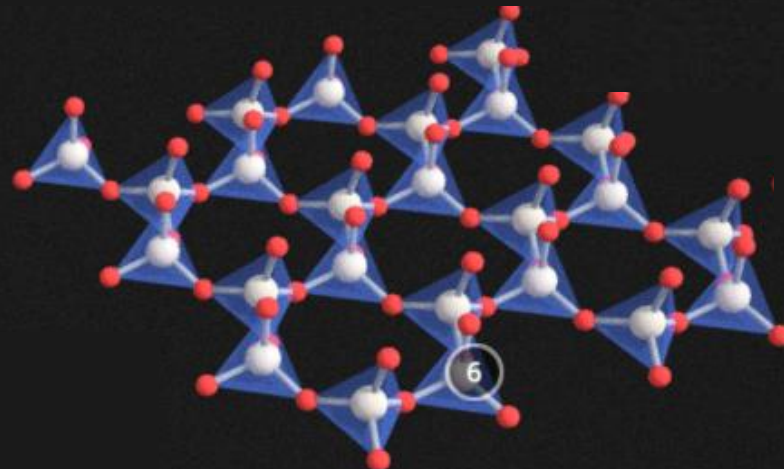
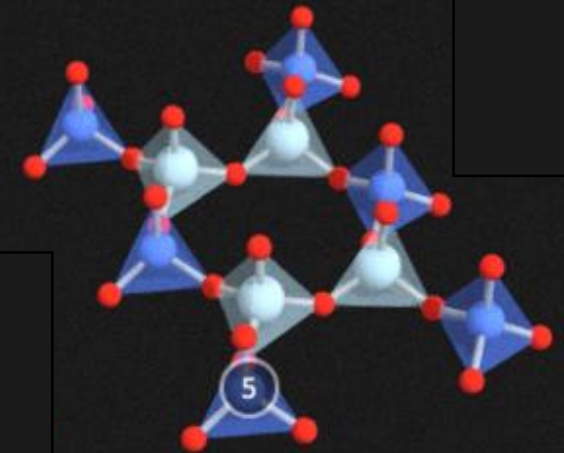
sorosilicates



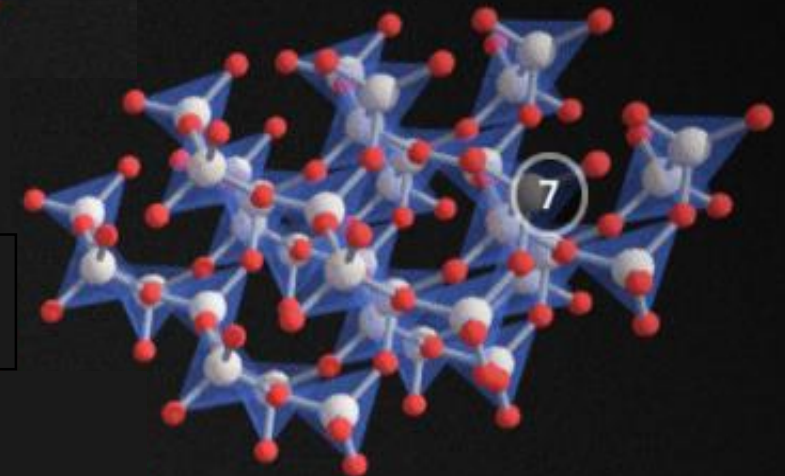
cyclosilicates



inosilicates

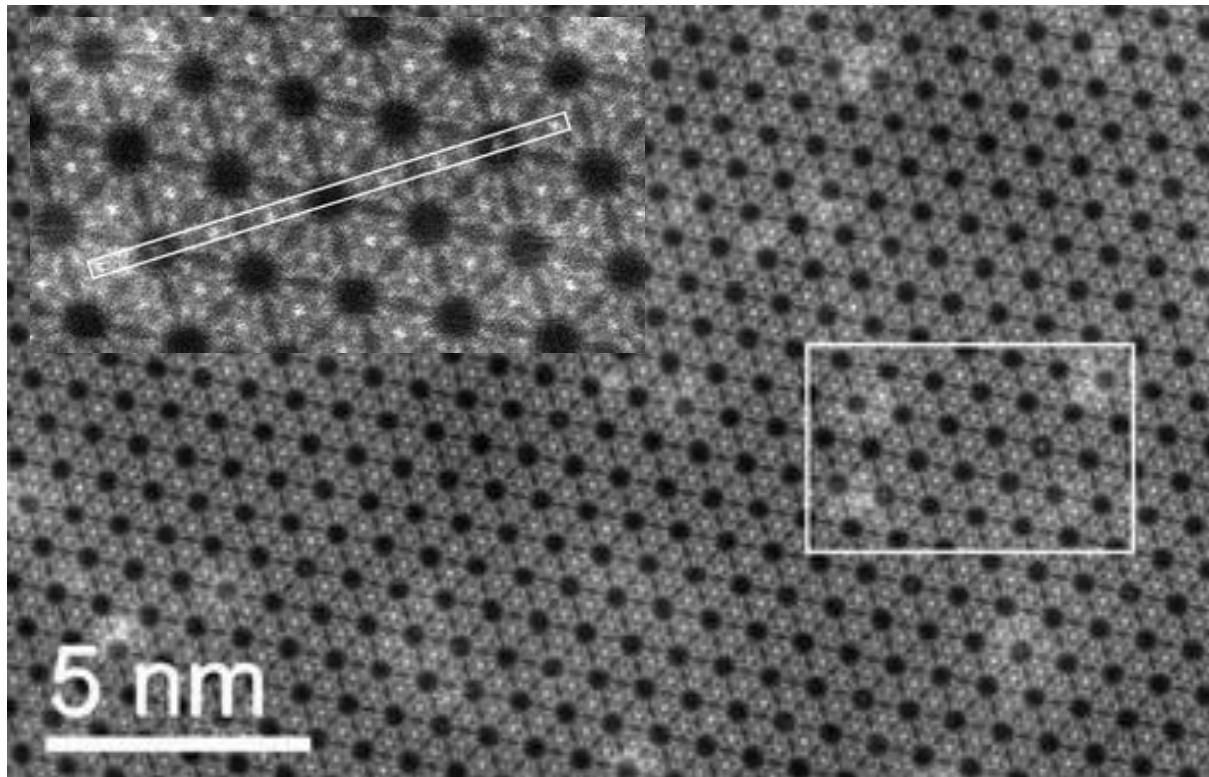


phyllosilicates



tectosilicates

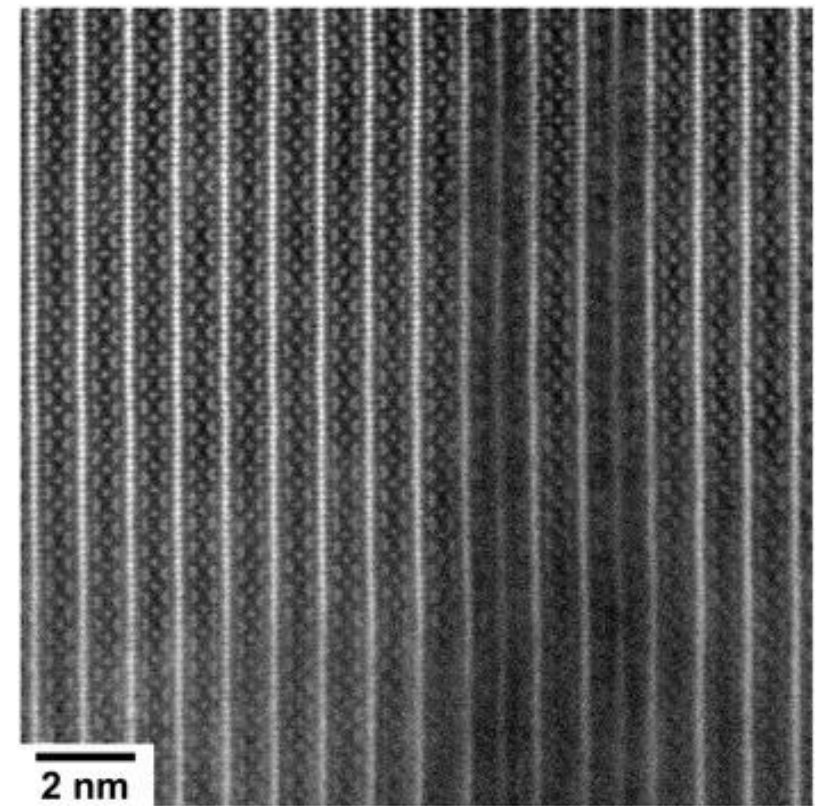
Quelques silicates, vus au microscope électronique



Cyclosilicate (ex: béryl)

Arivazhagan et al. (2016)

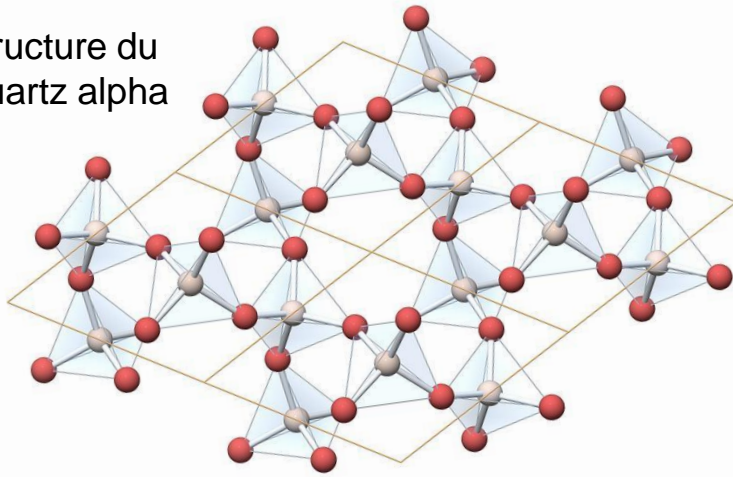
Wang et al. (2019)



Phyllosilicate (ex: muscovite)

Le quartz (SiO_2) : des cristaux de toutes les couleurs

Structure du Quartz alpha



Cristal de roche limpide



Améthyste violet

Substitution Fe^{3+} en place de Si^{4+}



Citrine jaune *Substitution Fe^{3+} en place de Si^{4+}*



Quartz fumé

Substitution Al^{3+} en place de Si^{4+} et irradiation gamma



Quartz rose

Inclusions de fines aiguilles de borosilicate d'aluminium



Quartz laiteux

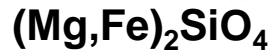
Inclusions – bulles d' H_2O



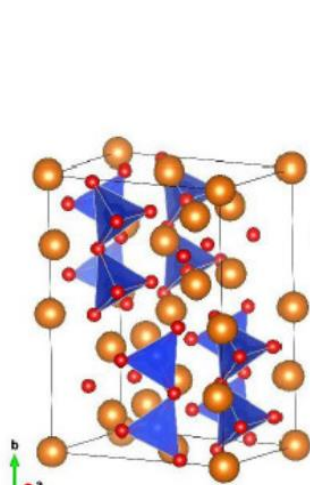
Quartz hématoïde rouge

Inclusions d'hématite

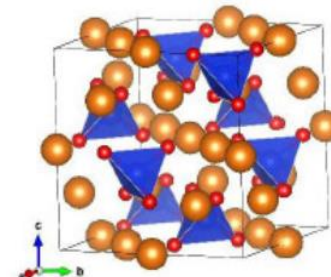
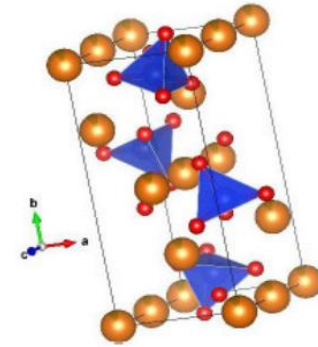
L'olivine, le minéral le plus abondant de la Terre



Olivine



Wadsleyite



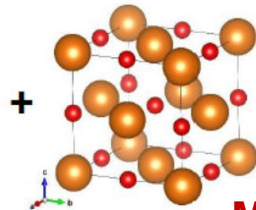
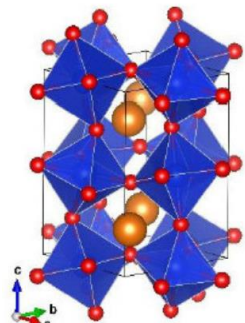
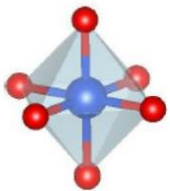
Ringwoodite

et qui se transforme sous pression

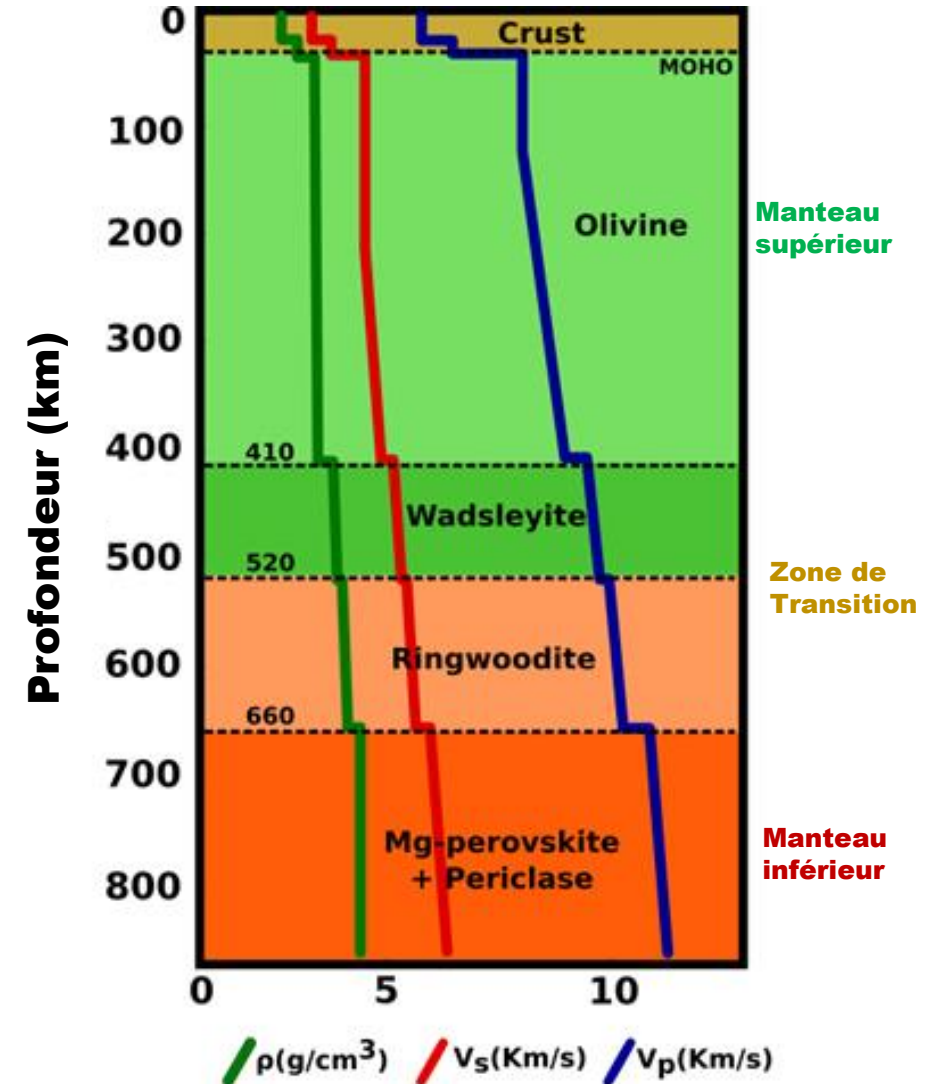
Bridgmanite (structure pérovskite)

Octaèdre SiO_6

cation Si^{4+} entouré de 6 voisins O^{2-}



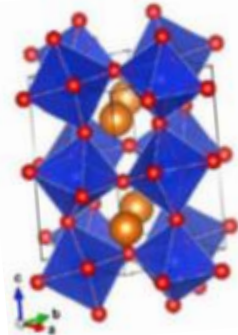
Magnésio-wüstite



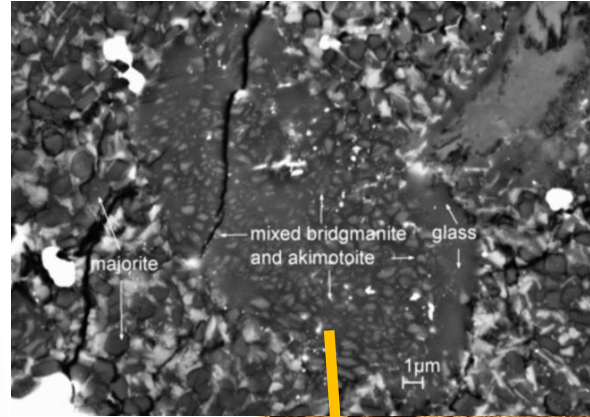
L'olivine, le minéral le plus abondant de la Terre

Les formes de haute-pression de l'olivine se retrouvent dans les veines de choc des météorites

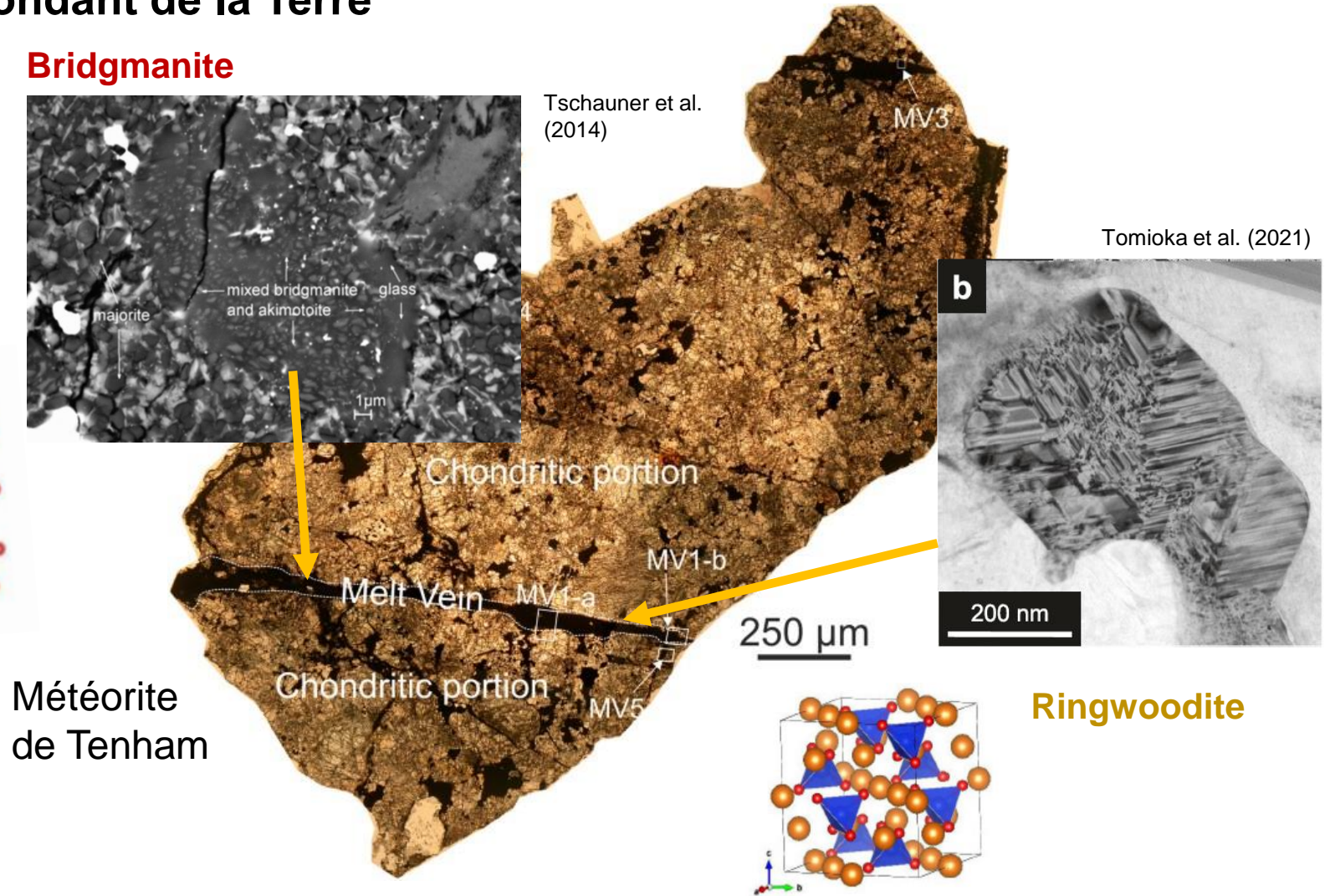
Bridgmanite (2014)



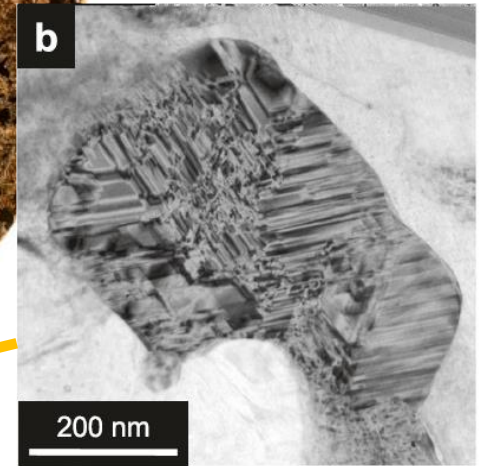
Bridgmanite



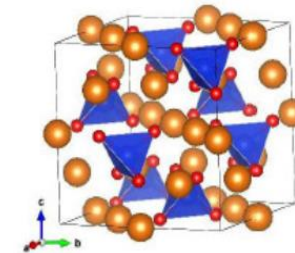
Tschauner et al. (2014)



Tomioka et al. (2021)



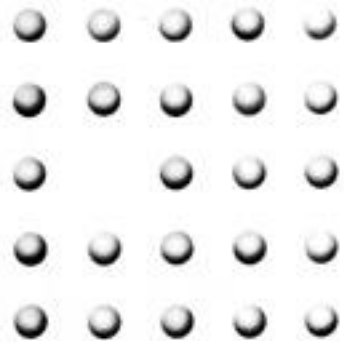
Ringwoodite



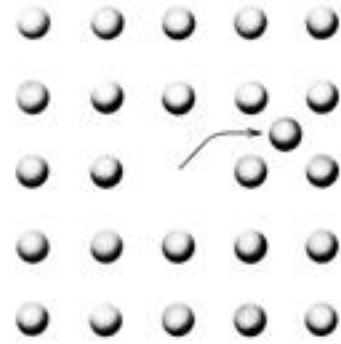
Météorite de Tenham

Les défauts de l'olivine, une minorité influente

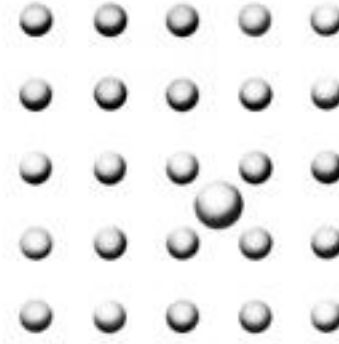
une variété de défauts



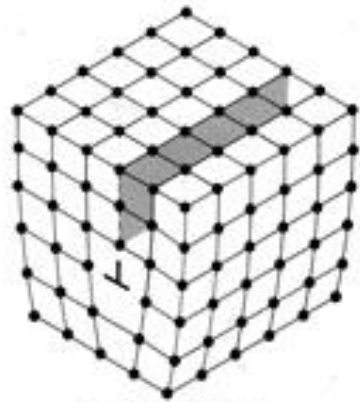
lacune



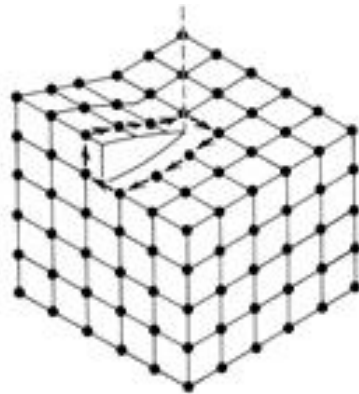
insertion



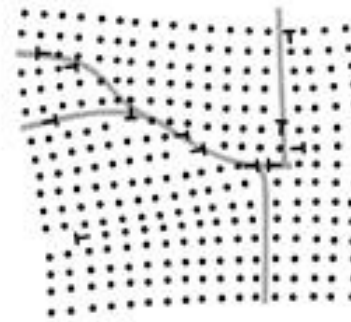
impureté



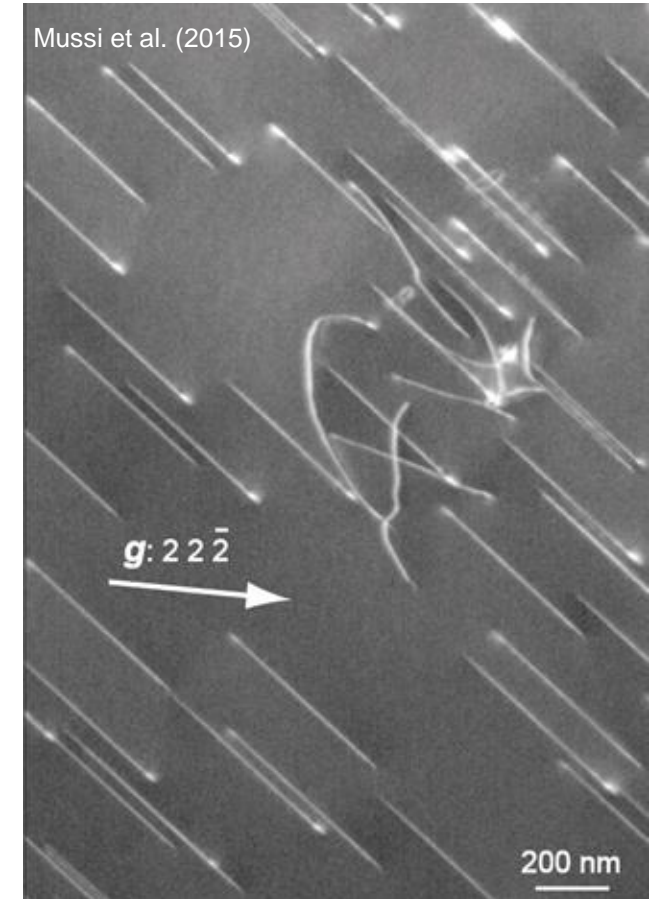
dislocation coin



dislocation vis



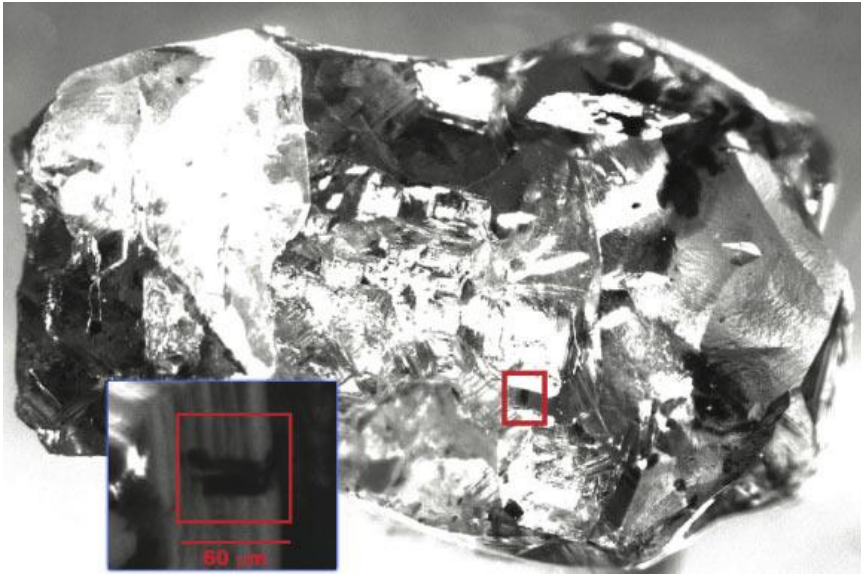
défauts linéaires



lignes de dislocations dans un cristal d'olivine (image MET)

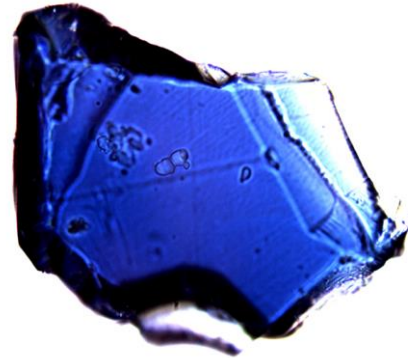
Les défauts de l'olivine, une minorité influente

Inclusion de ringwoodite dans un diamant (Brésil)



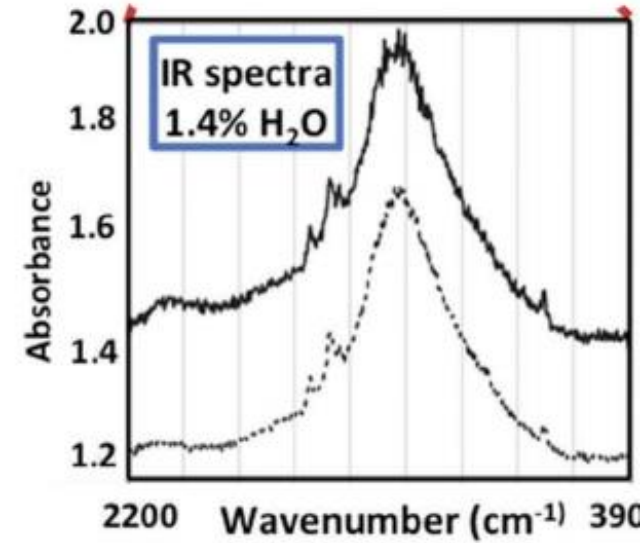
Pearson et al. (2014)

d'énormes quantités d'eau piégées dans le manteau terrestre jusqu' à 3 x océans sous nos pieds ?



Cristal de ringwoodite
(Mg,Fe)Si₂O₄

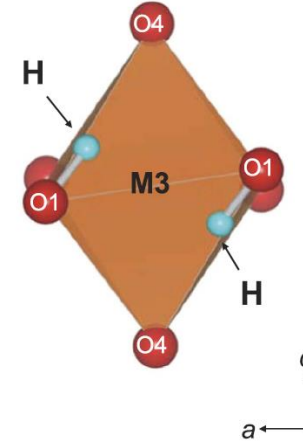
l'eau est présente sous forme OH, grâce à la présence de défauts, impuretés



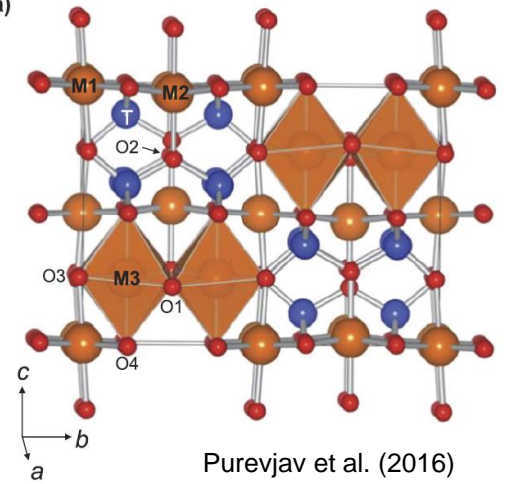
Spectre d'absorption de l'infra-rouge

présence d'eau, jusqu'à 1,4 %pds

(b)



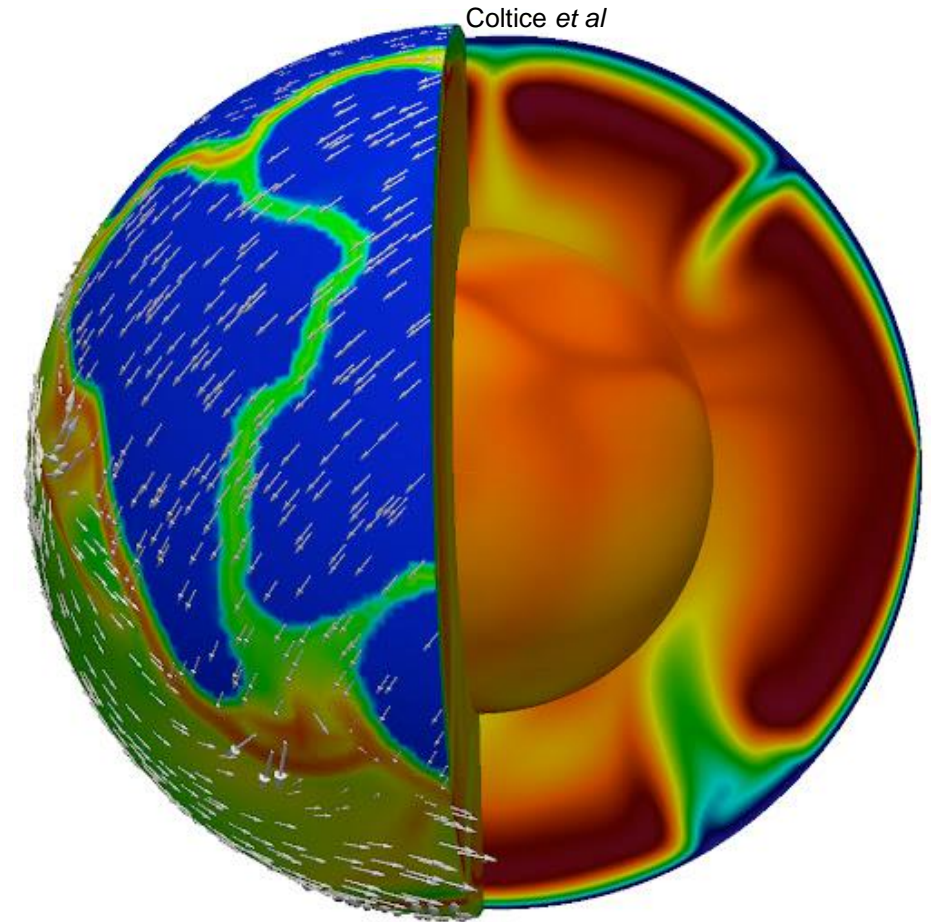
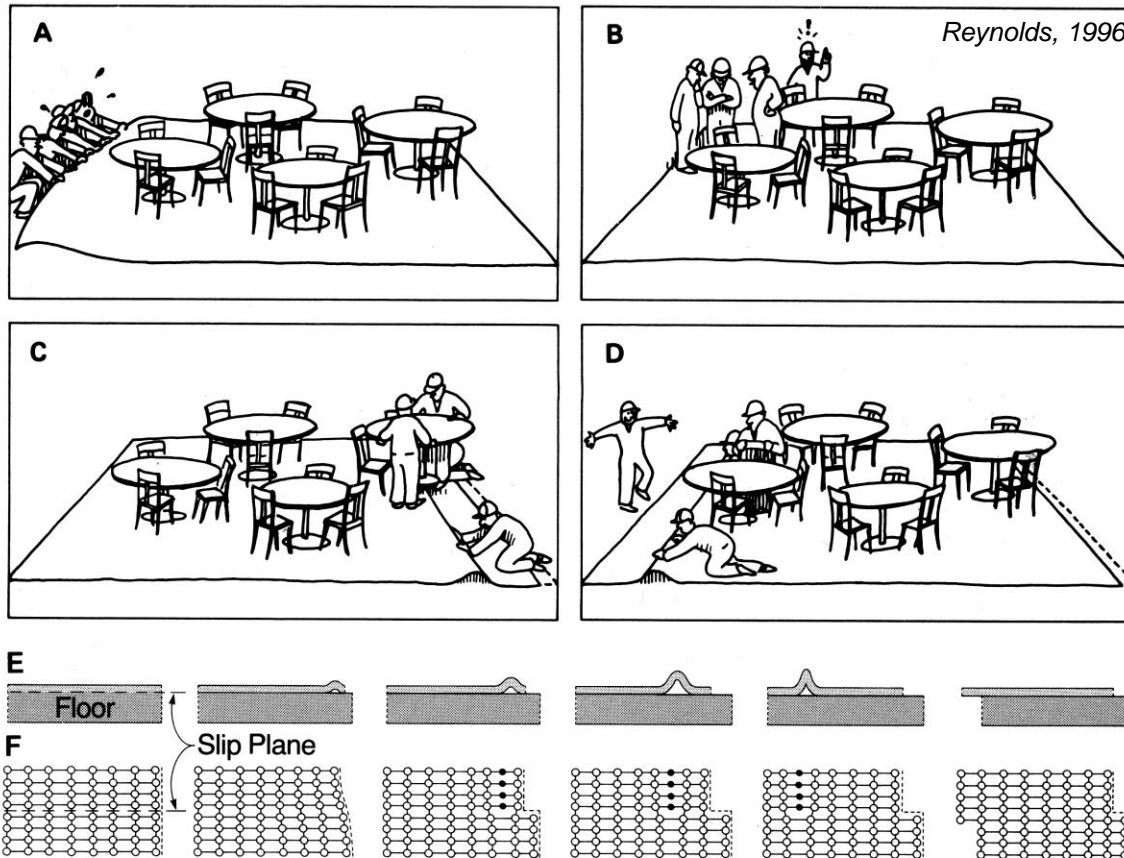
(a)



Purevjav et al. (2016)

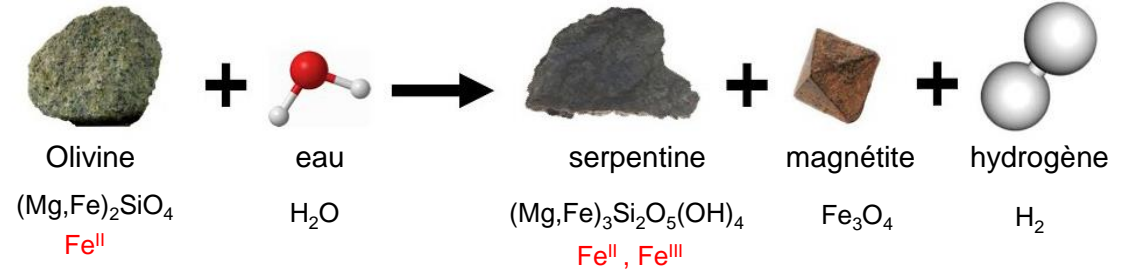
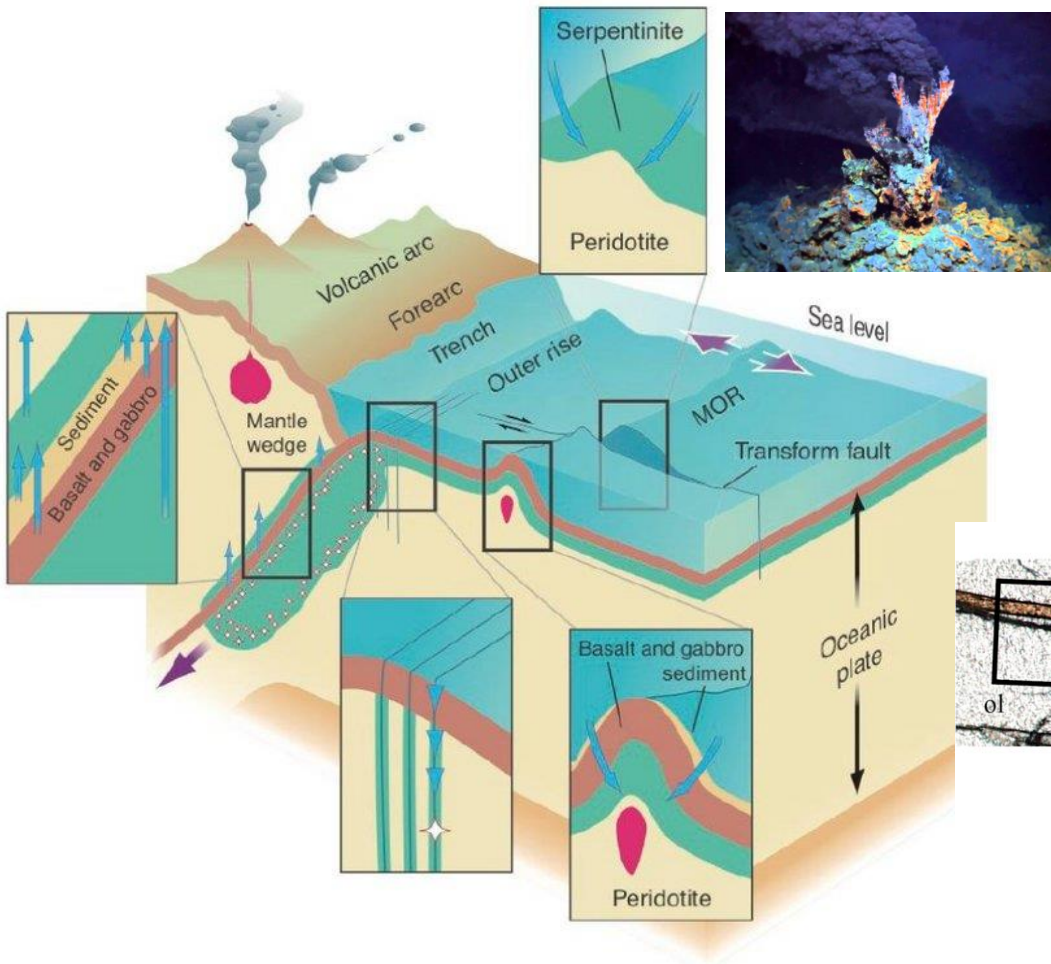
Les défauts de l'olivine, une minorité influente

grâce aux défauts les minéraux et les roches se déforment plus facilement

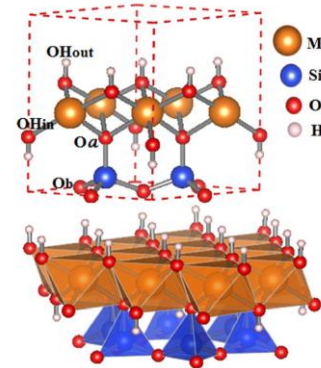


...permettant ainsi la convection du manteau terrestre, et la tectonique des plaques


Les serpentines: un rôle majeur des origines au XXI^{ème} siècle

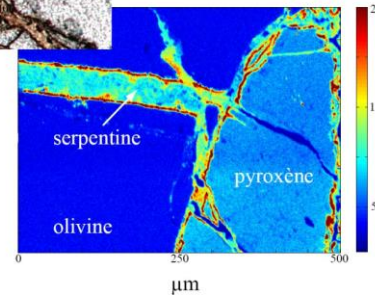
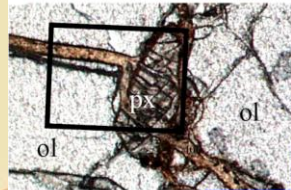


Structure de l'olivine phyllosilicate

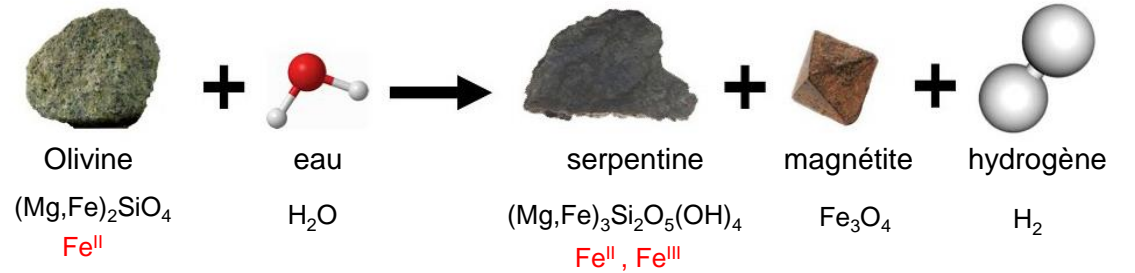
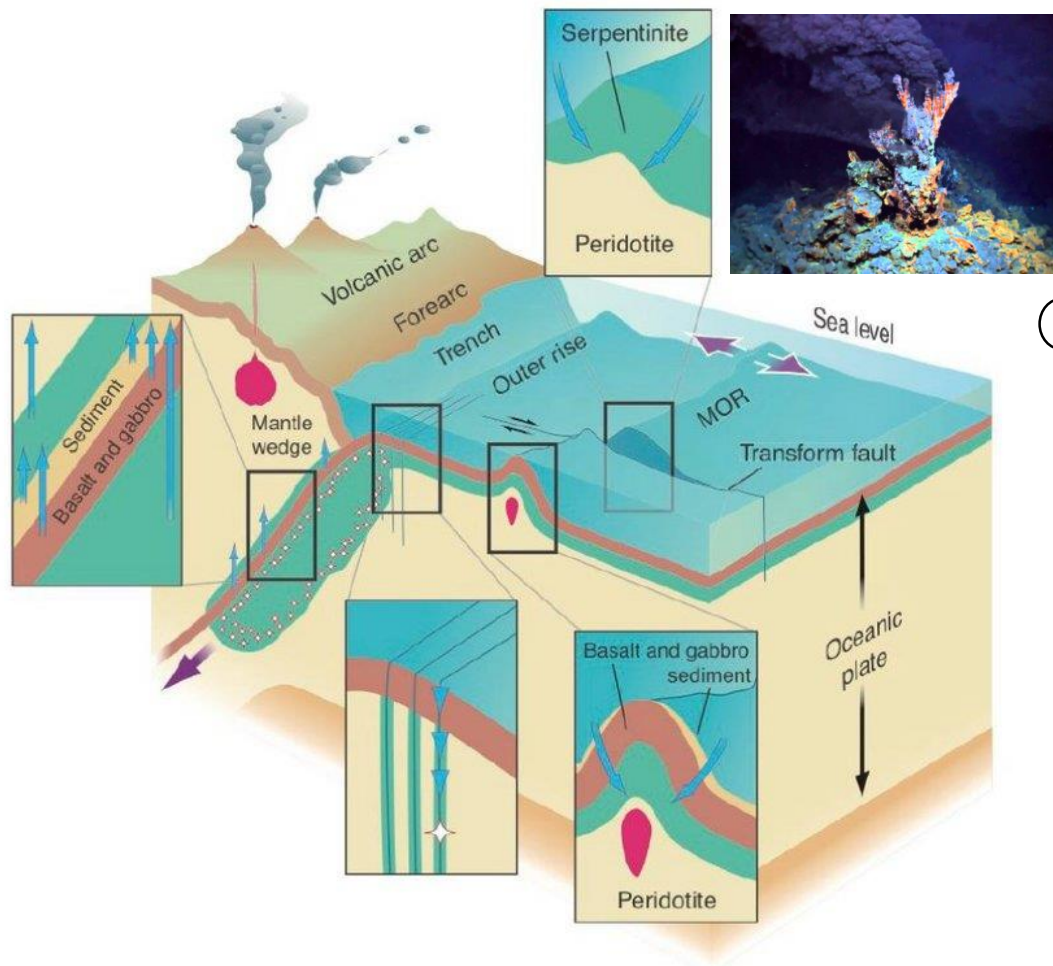


13 % pds d'eau

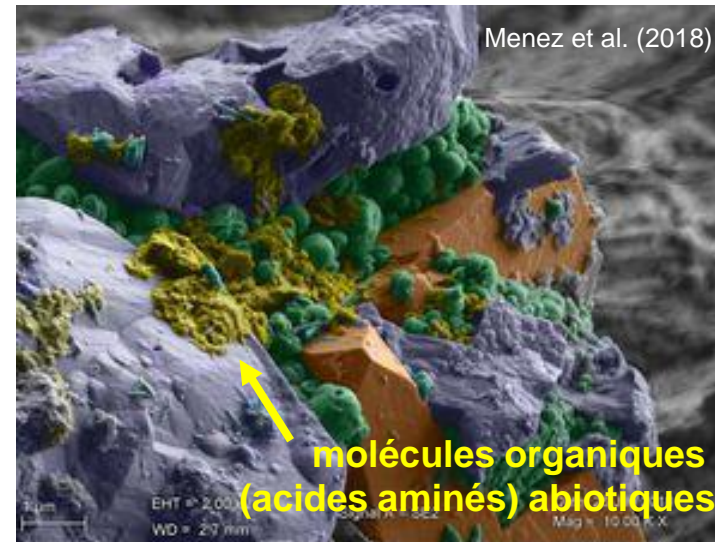
1 kg = 



Les serpentines: un rôle majeur des origines au XXI^{ème} siècle



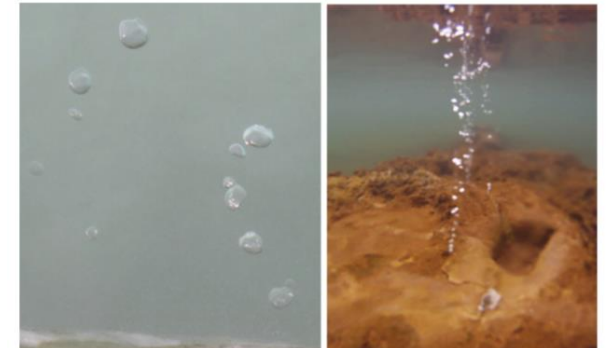
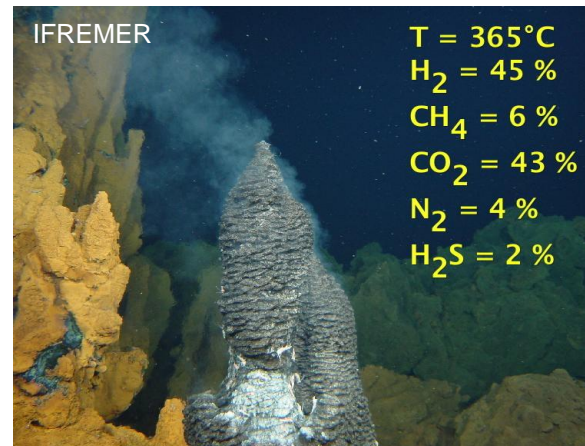
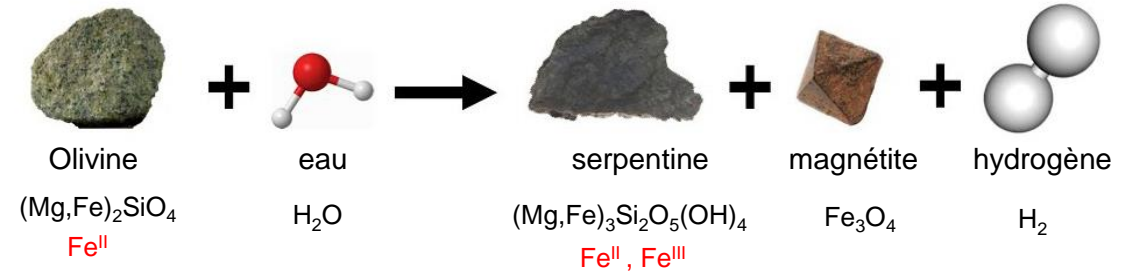
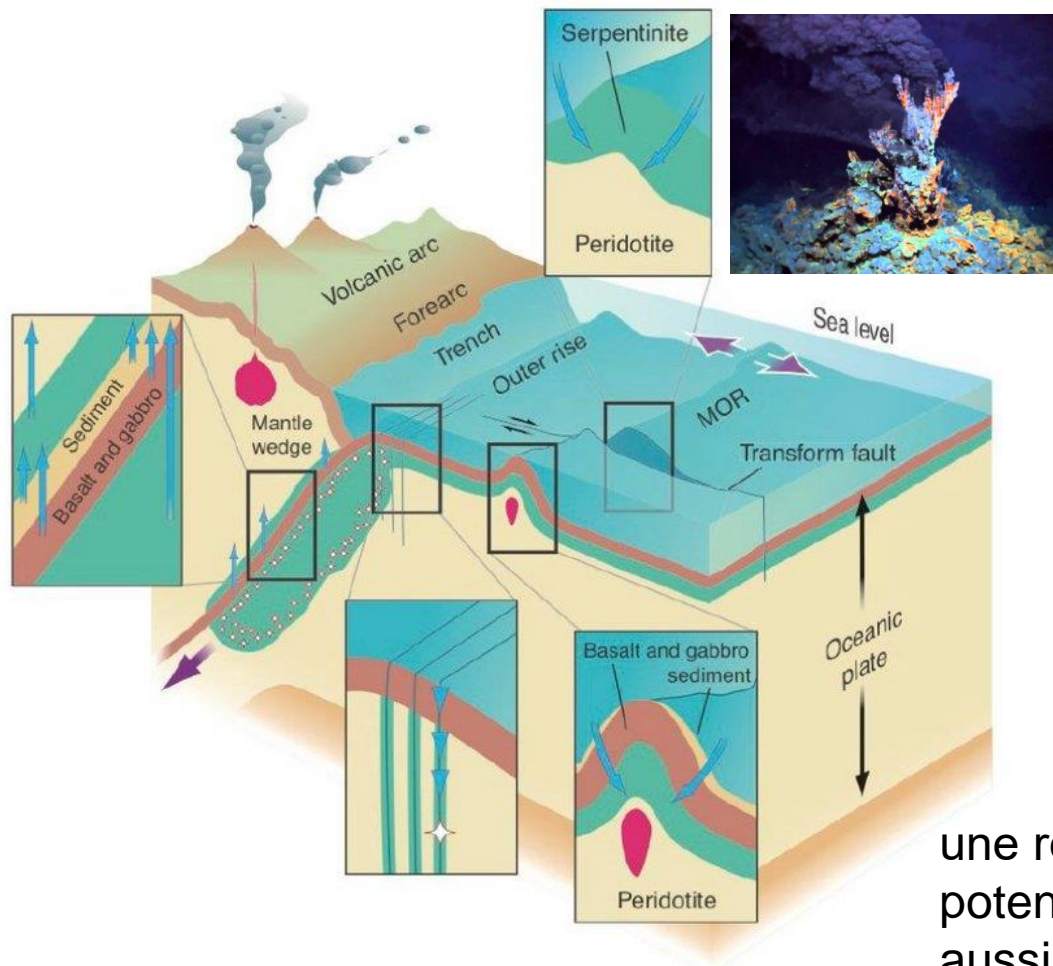
- ① réaction exothermique source d'énergie
- ② H₂ pouvoir réducteur
- ③ Formation abiotique de composés organiques
 - $(2n+1) H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
 - briques des bio-macromolécules*
- ④ espace confiné - surfaces réactionnelles (adsorption) = réacteur chimique du vivant



Atlantis massif – ride médio atlantique

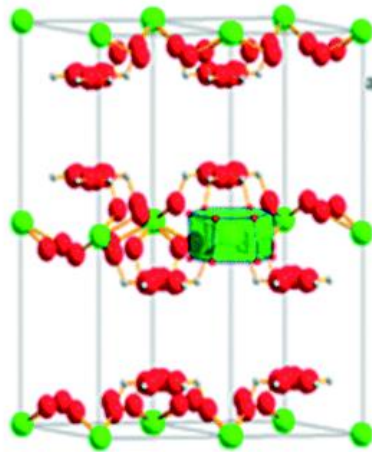
un lieu propice à l'émergence de la vie !

Les serpentines: un rôle majeur des origines au XXI^{ème} siècle

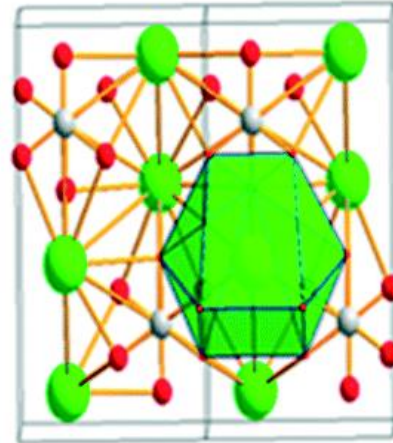
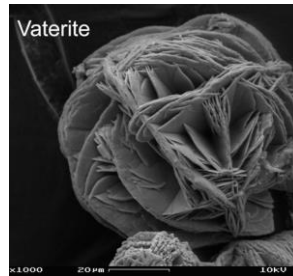


une ressource d'hydrogène naturel, potentiellement abondante, en mer mais aussi sur terre (massif ophiolitique)

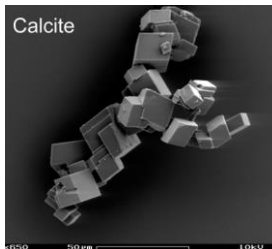
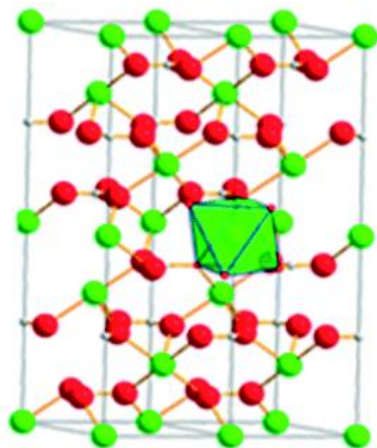
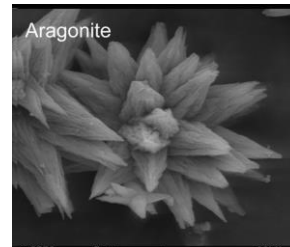
Carbonates: les cristaux du vivant



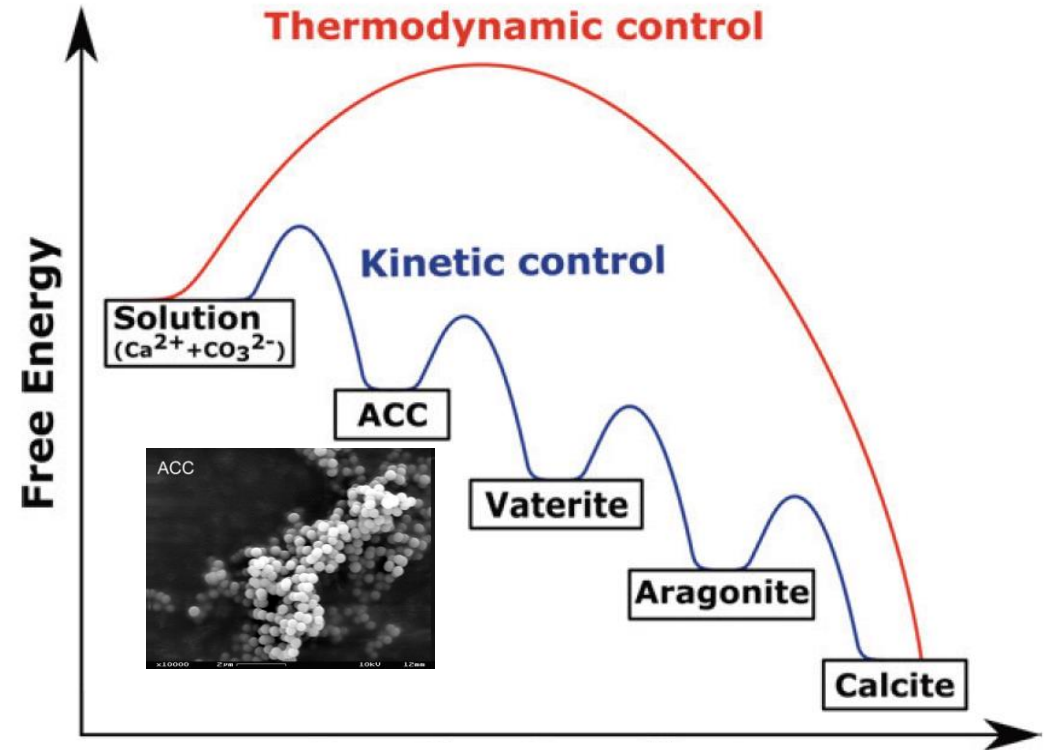
Vaterite
 CaO_{12} [12]



Aragonite
 CaO_9 [9]



Calcite
 CaO_6 [6]

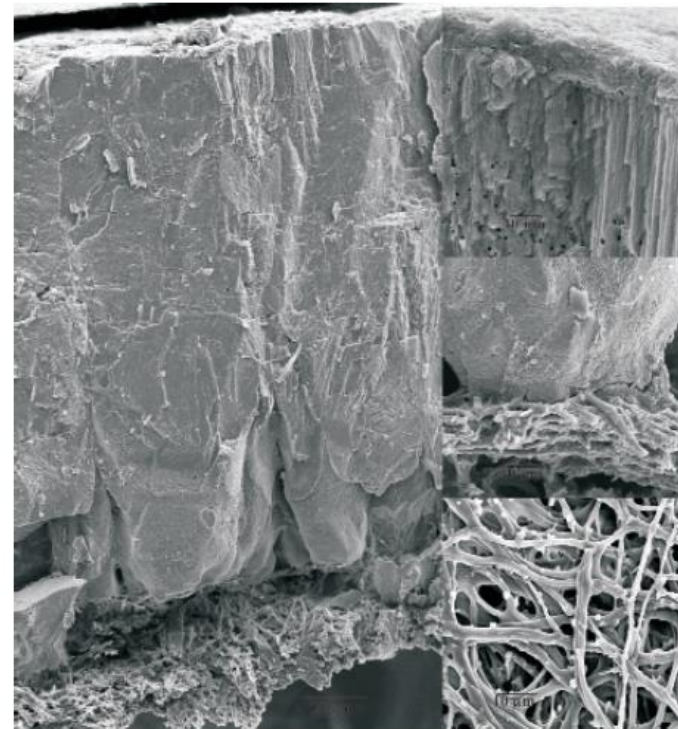
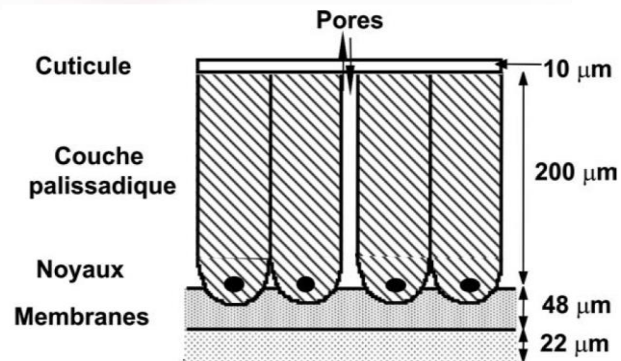
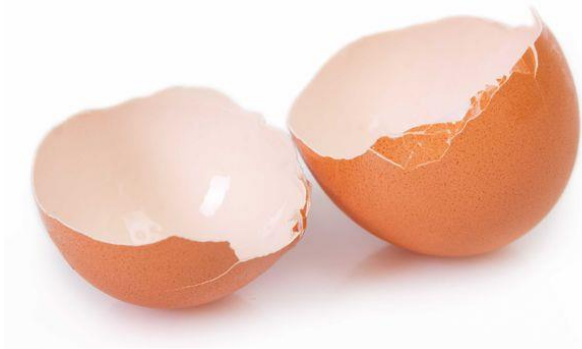


les bio-minéralisations carbonatées ne peuvent être expliquées par les seuls mécanismes de croissance cristalline en solution

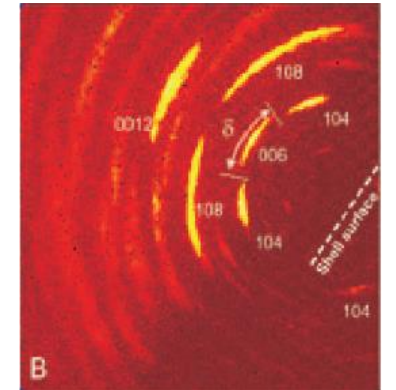
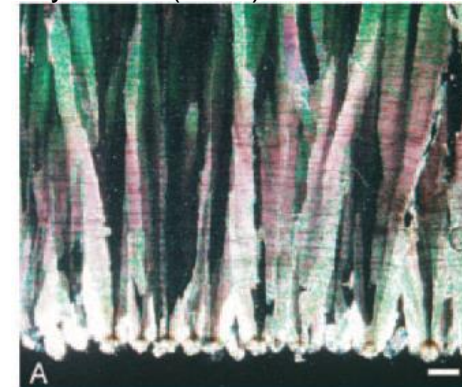
Carbonates: les cristaux du vivant

contrôle biologique – présence de molécules organiques associées à la phase minérale

ex: la coquille d'oeuf



Nys et al. (2010)



Diffraction de rayons X:
Cristaux de calcite avec orientation préférentielle

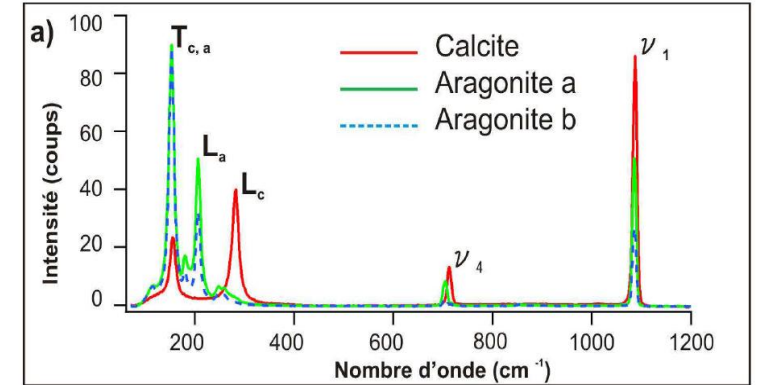
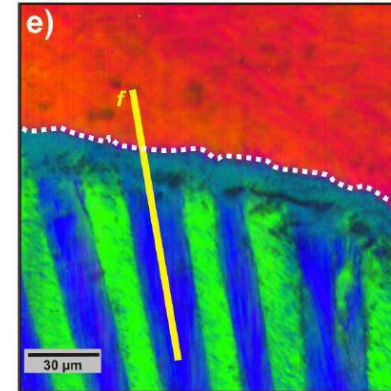
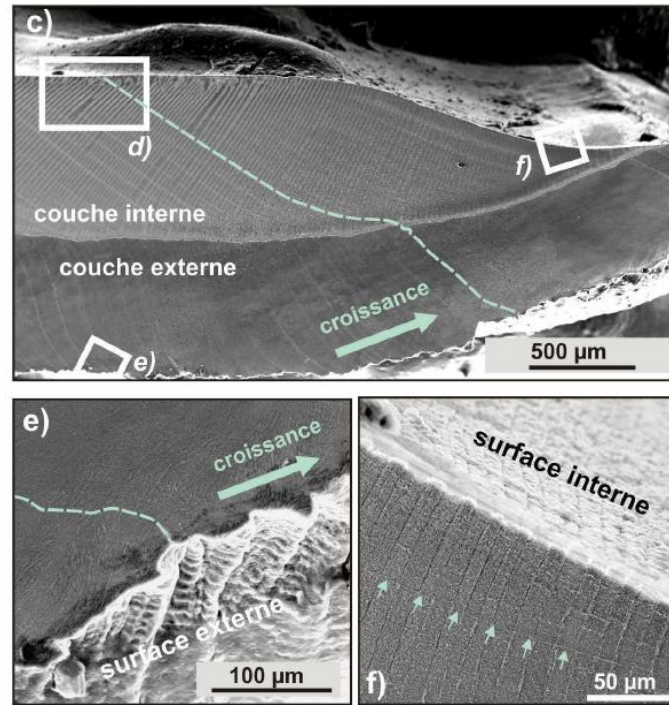
> cristallisation 100% calcite
contrôle par les protéines du fluide utérin

Carbonates: les cristaux du vivant

contrôle biologique – présence de molécules organiques associées à la phase minérale

ex: les mollusques

Nerita, Gastéropode



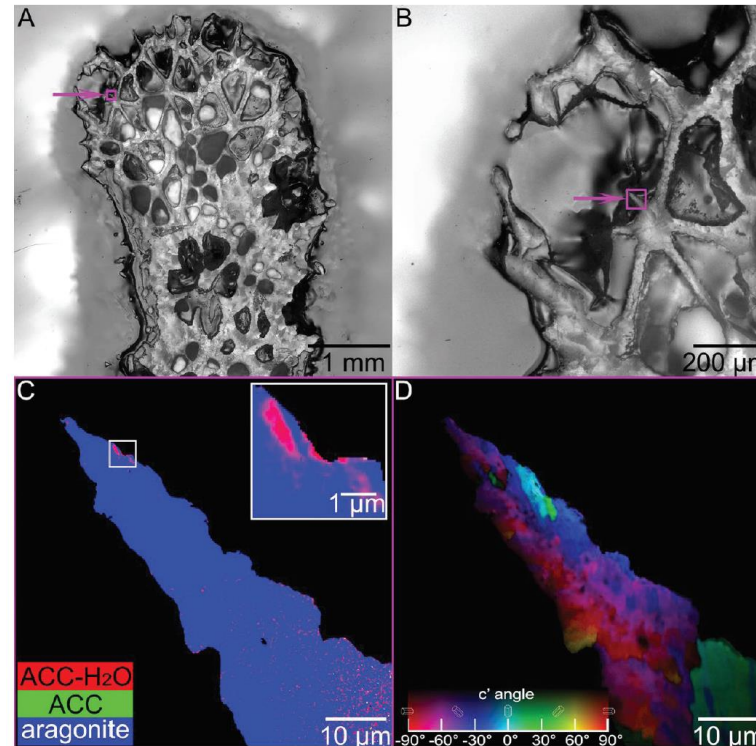
- > cristallisation conjointe de calcite et aragonite
 - > différences de microstructures
- contrôle par le métabolisme des cellules du manteau

Nouet et al (2014)

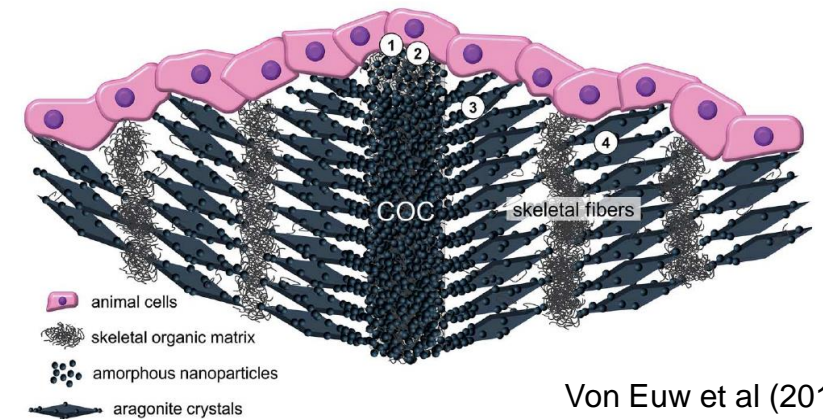
Carbonates: les cristaux du vivant

contrôle biologique – présence de molécules organiques associées à la phase minérale

ex: les coraux



Mass et al (2017)

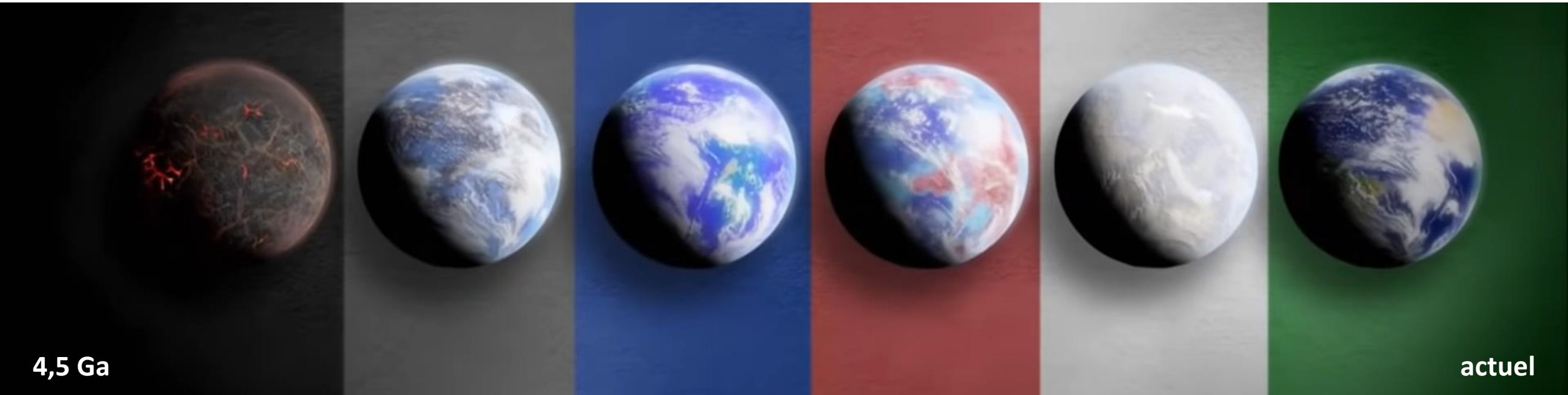


Von Euw et al (2017)

- > cristallisation 100 % aragonite
- > contrôle par un tissu spécifique calcicoderme (CoC, center of calcification)
- > à partir de carbonate amorphe ACC

La théorie de l'évolution...des minéraux

Robert Hazen



4,5 Ga

actuel

Océan magmatique

Formation
croûte continentale

Formation
hydrosphère

Grande
oxydation

Glaciation
(Terre « boule de neige »)

Développement
biosphère terrestre

250 espèces minérales

> 4500 espèces minérales

Evolution minéralogie - biosphère - environnement



Cristaux de gypse – sélénite
Grotte de Naïca (Mexique)