

LES MINÉRAUX, C'EST'Y PAS BIO ?

Pierre Gatel, membre de la SAGA.

En 2001, Robert Hazen, de la *Carnegie Institution* de Washington, publia un document traitant de : « **L'histoire des minéraux à travers les âges de la Terre** ». Après sa diffusion mondiale (Hazen et al, 2008), nous avons eu son autorisation d'en proposer, pour les amateurs, une adaptation en version française

en y ajoutant, en 2010, une compilation de textes tirés du volume 6 de la revue *Element*.

En ont résulté un diaporama et une version papier sous forme d'un numéro hors série de l'Association Française des Micromonteurs (AFM), en mars 2018, sous le titre « **L'évolution des minéraux** ».

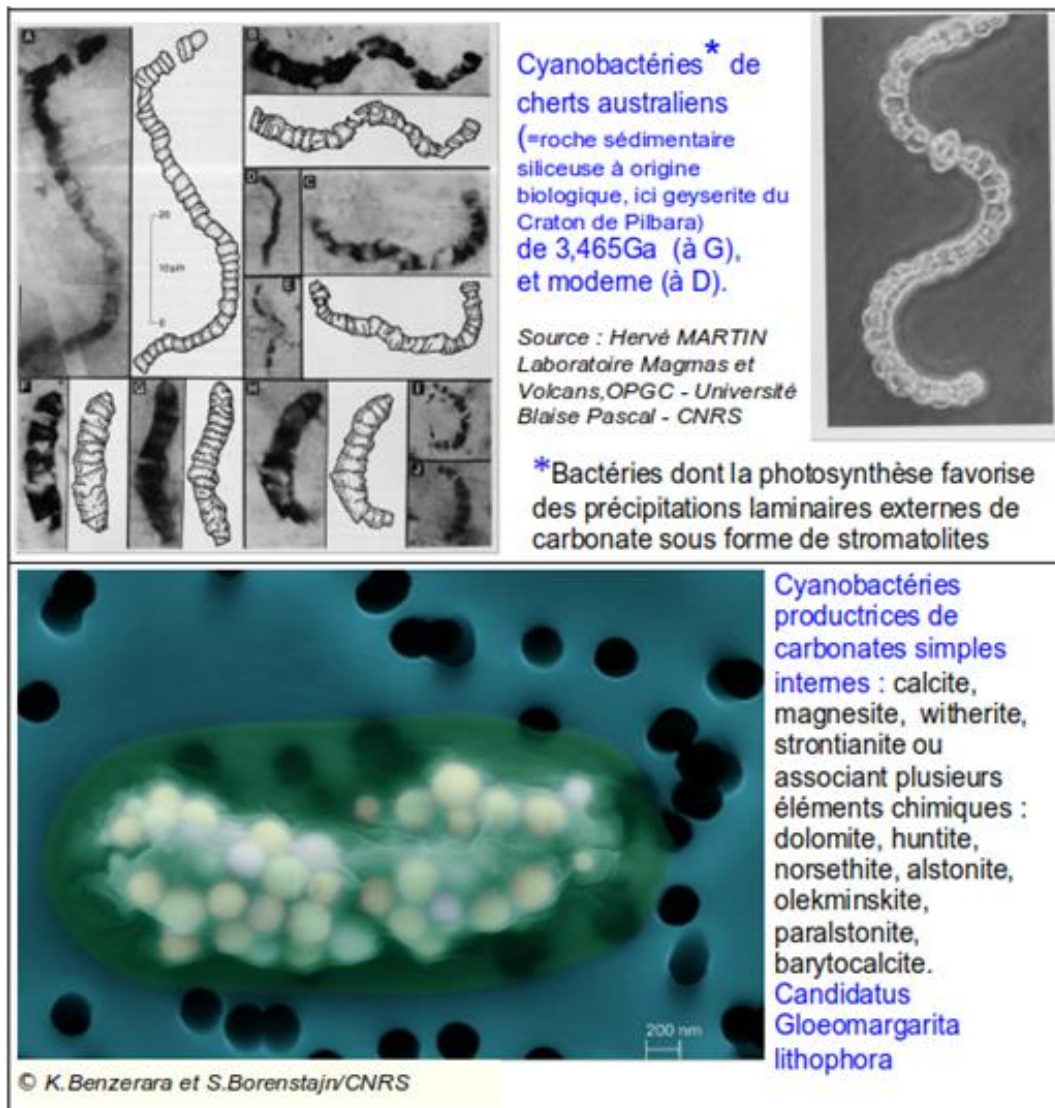


Figure 1. Deux formes très différentes de cyanobactéries.

Un facteur majeur de l'évolution des minéraux : les organismes vivants

Un des apports essentiels de ces travaux a été de distinguer, de 2,5 milliards d'années (Ga) à nos jours, une minéralogie sous influence biogénique, c'est-à-dire « *générée en rapport avec les organismes vivants* », une spécificité de la Terre, par diverses formes de vies, qui la distingue d'autres planètes et lunes du système solaire. Les auteurs y défendent l'idée que les deux-tiers de toutes les espèces minérales connues sont la conséquence de la transformation de la Terre par les êtres vivants.

Cette étape a débuté avec le concours des premiers micro-organismes, voici au moins 3,5 Ga, peut-être grâce à des **cellules dépourvues de noyau différencié**, les procaryotes, dont les reliques sont peu spectaculaires, et moins que les stromatolites que certaines ont laissés.

Plus de 2 500 minéraux sont hydratés, produits oxydés de l'altération météorique d'autres minéraux. Ces nouveaux minéraux ne se seraient pas développés dans un environnement anoxique (Papineau, 2010).

* « *Au début de l'histoire de la Terre, il y avait très peu (peut-être pas du tout) de continents émergés, donc l'altération de surface (lente car atmosphère sans oxygène) a peu d'importance. En revanche, il y avait une altération intense sur les fonds océaniques, par hydrothermalisme sous-marin.*

Ce processus a été partiellement biologique (bactéries) à partir de 3,5 Ga, avec des conséquences importantes sur le nombre et surtout l'abondance des minéralisations contenant Fe⁺⁺⁺, comprenant des formations de fer rubanées étendues et des récifs carbonatés locaux. Mais la Terre était encore infertile. »

(Communication du Professeur Jacques Touret).

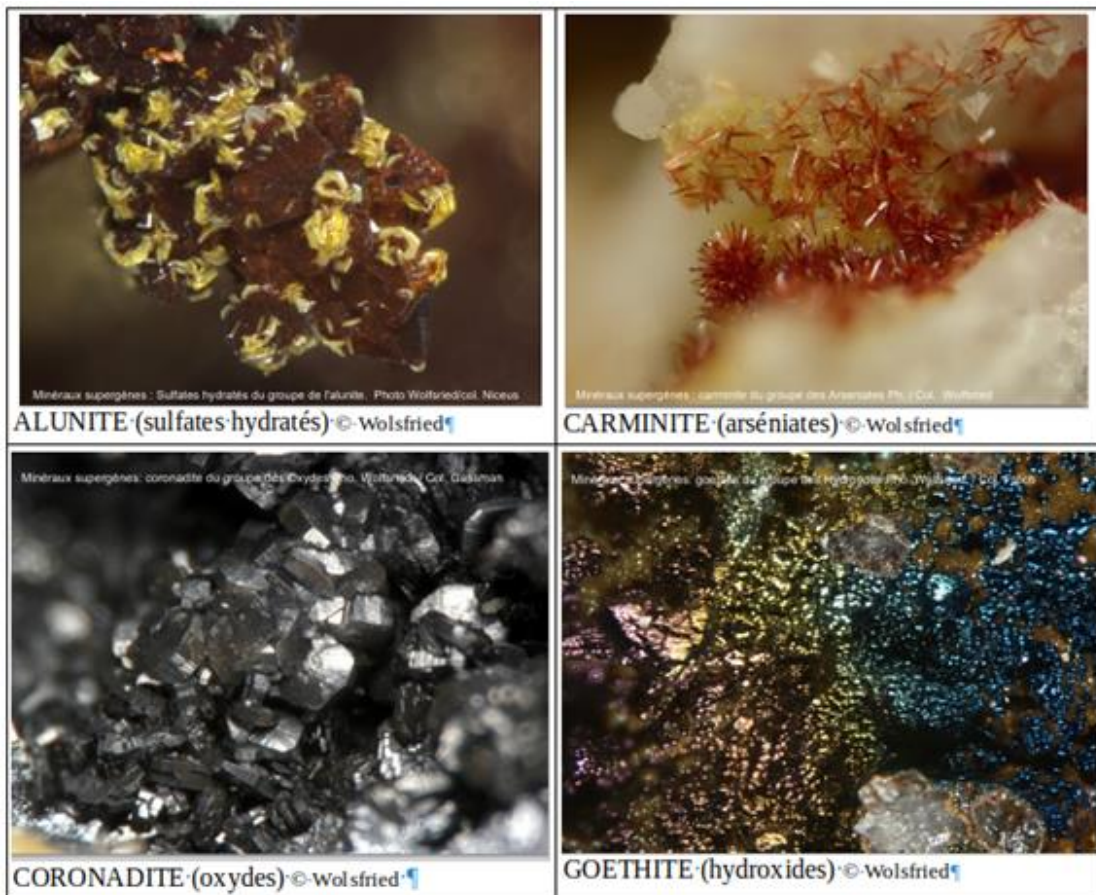
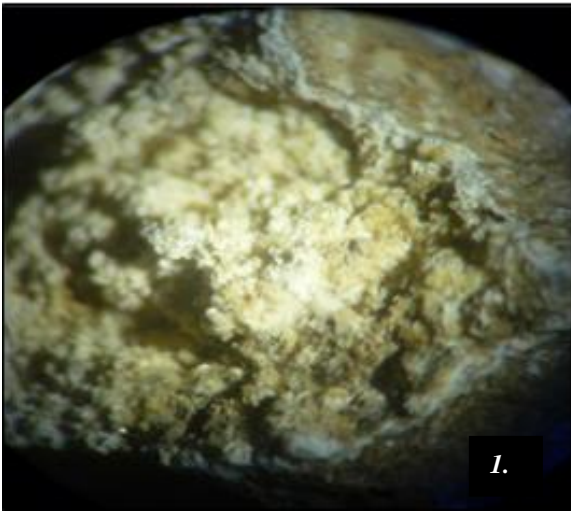


Figure 2. Quelques exemples d'espèces minérales supergènes.

Quelques exemples en images

À - 2,4/2,2 Ga, un **grand événement oxydant** (G.E.O.) est souvent cité. Mais il avait commencé au moins 2 Ga plus tôt au fond des océans*. Ce n'est que quand l'oxygène atmosphérique put atteindre jusqu'à plus de 1 % des niveaux modernes que l'événement oxydant a « explosé » en transformant irréversiblement la minéralogie de la surface de la Terre.

À noter par la suite l'apparition des eucaryotes (= à véritable noyau), depuis au moins 1,6 Ga, qui, grâce à une double endosymbiose (= bactérie + cellule précaryote), sont dotés d'une fonction respiratoire et de chloroplastes efficaces. Leur multiplication active va permettre, via l'oxygène, la génération de nombreuses espèces minérales supergènes (figure 2).



Figures 3. Minéraux des croûtes phosphorées du guano de chauve-souris.

1. Biposphammite de la grotte Pétrogale, Australie ; localité type de l'archérite et de la mondoabillaite.

2. Hannayite. Grottes de Skipton, Victoria, Australie.

L : 7 mm. Localité type, outre l'hannayite, de la dittmarite, de la newberryite et de la schertelite ; grotte réputée en son temps pour ses riches dépôts de guano de chauve-souris récupéré comme engrais pour l'agriculture (photo Knut Eldjam).

L'innovation phanérozoïque (= en rapport avec les végétaux à fleurs) en minéralogie des bio-squelettes de carbonate, phosphate et silice, suscita de nouveaux mécanismes de minéralisation qui continuèrent à influencer la minéralogie terrestre superficielle (Dove, 2010). À l'aube de la période cambrienne, la surface terrestre subaérienne était, comme cela fut le cas des

4 Ga précédents, essentiellement de la roche aride.

L'émergence des plantes terrestres, environ 400 Ma auparavant, non seulement altera profondément l'apparence de la surface de la Terre, mais aussi conduisit à la création rapide de sols, incluant un ordre de grandeur supplémentaire dans le pourcentage de production de minéraux argileux.



Vatérite d'origine volcanique (Vésuve).
CaCO₃, hex.
picture rob@rocks.com

Corbicula fluminea
Photo : USGS.

La whewellite est présente dans les cellules végétales, les calculs rénaux, et comme résultat des mictions des chevaux de mines (du temps des mines avec des chevaux-bio !).

Les *Corbicula* fabriquent ordinairement de l'aragonite. Le compétiteur « bio », *Corbicula fluminea*, pour fabriquer sa coquille anormalement épaisse, synthétise la vaterite, alors que ce minéral est métastable et normalement tout à fait instable en présence d'eau.

Figure 4. Les processus biochimiques associés avec le GEO sont par conséquent responsables, directement ou indirectement, de la plupart des 4 400 espèces minérales terrestres connues en 2010 (Sverjensky et Lee, 2010).

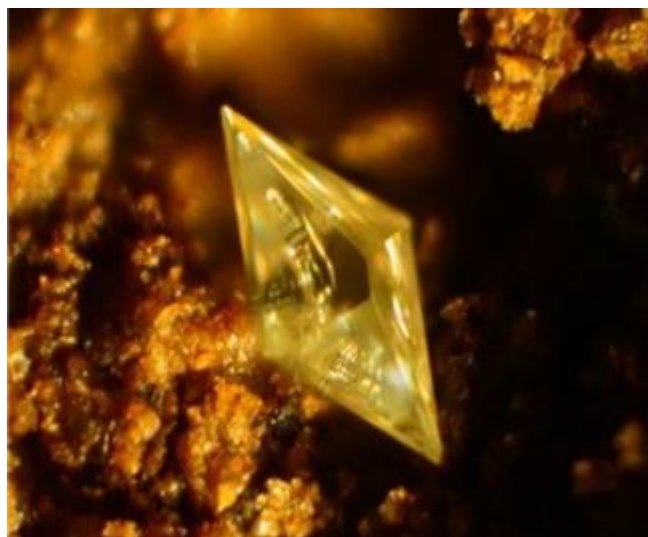
Puis, des minéraux associés aux croûtes phosphatées des guanos (ici, de chauves-souris) ont été reconnus

dès la fin du XIX^e siècle, comme la biposphammite, en 1870 (figure 3.1).

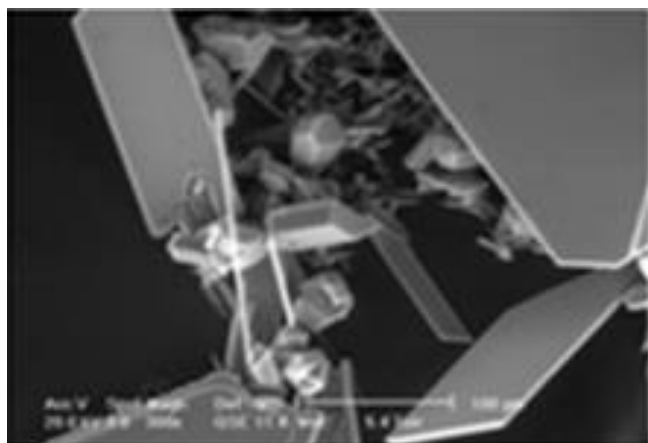
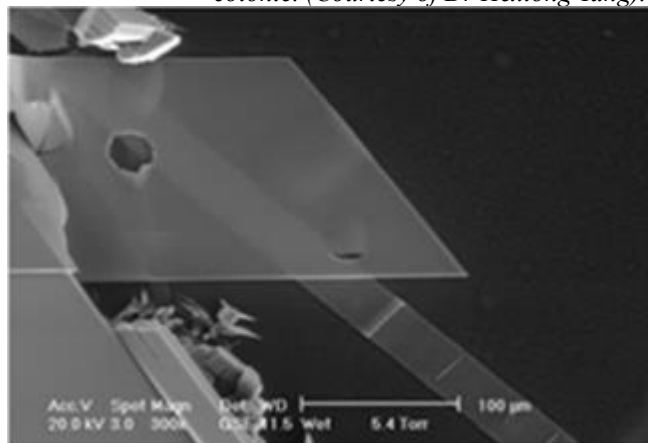
Autre illustration actuelle, celle des organismes vivants producteurs d'espèces minérales ayant une voie biogénique significative : les organismes vivants, seuls ou entre eux, génèrent des espèces minérales très diverses sans intervention humaine (figure 4).

Mais voilà...

Si, pour des besoins de contrôle ou d'applications, on fait produire certains minéraux en laboratoire, via



Figures 5. Cristaux de rosickyite, en plaquettes, présentant un angle de 125° caractéristique du soufre-gamma (ou rosickyite). Ci-dessous, Gamma S formé au sommet d'une colonie. (Courtesy of Dr Hexiong Yang).



un organisme vivant, avec un milieu de croissance adapté, le résultat est alors un artefact (c'est-à-dire une production artificielle) banni par l'*International Mineralogical Association* (IMA) de la liste des minéraux naturels.

D'autres micro-organismes bactériens apportent une voie originale de synthèse minérale. Ainsi en est-il d'une bactérie dont on a montré en laboratoire (Dr Hexiong Yang) qu'elle fabrique du soufre ex-beta (la rosickyite, monoclinique), au lieu de l'alpha orthorhombique.

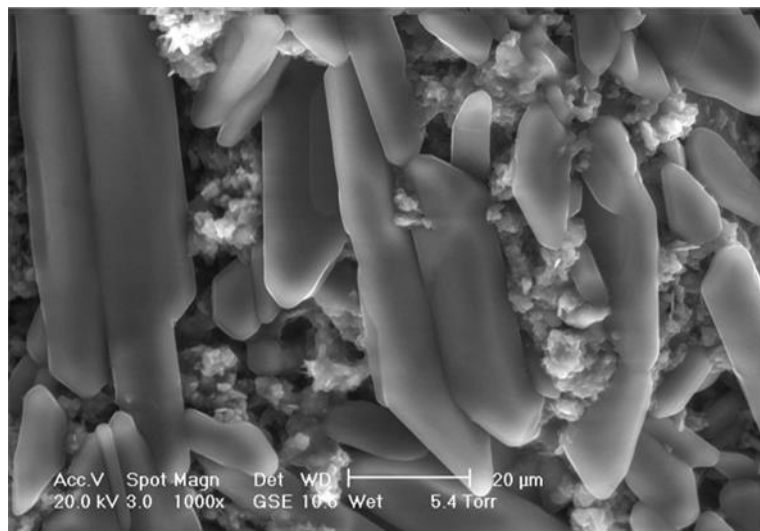


Figure 6. Croissances de soufre Gamma, formées au sommet d'une colonie de bactéries (en arrière-plan).

Ainsi, ci-dessus (figure 5), l'échantillon de rosickyite a été « reconnue » par l'*International Mineralogical Association* (IMA), car trouvée dans un site naturel. Sa localité type est en République Tchèque. On ne peut la confondre avec les cristaux obtenus artificiellement en laboratoire par le Dr Hexiong Yang grâce à des bactéries (figure 6). Mais les choses sont souvent moins simples.

Sans que cela ne soit l'objectif central, on se reportera avec profit à un article (Hazen et *al*, 2017) mentionnant les cas de figures admis ou non par l'IMA pour décréter un composé minéral naturel ou anthropique c'est-à-dire relevant d'une action humaine.

Le but particulier de ces auteurs ? Définir les minéraux qui, rencontrés dans une stratigraphie, cautionneraient une relique d'une ère « Anthropocène » (selon la proposition pour une ère en situation « post-Holocène » de ce type).

La position de l'IMA dans ce papier (*American Mineralogist*, Vol. 102, p. 505-611, 2017) reprise (en traduction personnelle) ci-après est intéressante à connaître. La reconnaissance de l'IMA est simple et claire, mais son application est-elle toutefois strictement applicable ?

Position de l'IMA sur les substances anthropogéniques

(d'après Nickel et Grice, 1998)

« Les substances anthropogéniques, *i.e.* celles produites par l'homme, ne sont pas considérées comme des minéraux. Cependant, il existe d'autres cas dans lesquels l'intervention humaine est moins directe, et où la distinction entre minéral et non minéral peut ne pas être claire.

L'un de ces cas est l'occurrence de nouvelles substances qui doivent leur origine, au moins en partie, à une activité humaine telle qu'exploitation de mine ou de carrière. Si de telles substances résultent purement d'une exposition de la roche ou du minéral à l'atmosphère ou à l'action d'eaux souterraines, elles peuvent en général être acceptées comme minéral. Néanmoins, si leur occurrence est imputable, au moins en partie, à l'interaction de minéraux existants avec des substances d'origine non-géologique, telles poudres d'explosifs, artefacts humains usagés, eaux industrielles contaminées, alors de tels produits ne peuvent être acceptés comme des minéraux.

Les substances formées par combustion ne sont pas généralement reconnues comme minéraux. Un problème est la génération de substances à l'occasion de produits de mine de charbon, de terrils, ou de tourbières. L'origine d'un embrasement particulier est souvent difficile à déterminer et, en conséquence, une intervention humaine ne peut être entièrement écartée, ni la possibilité d'artefacts contribuant aux produits de la combustion. Il a été en conséquence décidé qu'en règle générale un produit de combustion ne peut pas être considéré comme un minéral à l'avenir. »

Dans le document mentionné, Hazen et *al.* observent que 208 espèces minérales ont été reconnues par l'IMA* dont seulement 1/3 à indice « naturel » correspondant. Ils notent que même certaines espèces ont été reconnues après 1995-98, date de création et diffusion des règles de l'encadré précédent.

Les classifications sont indispensables mais leurs critères offrent toujours des aspects limitatifs, ne serait-ce que l'état des connaissances à une date donnée.

* Minéraux approuvés par l'IMA résultant de phases à intermédiation humaine, sans occurrences naturelles confirmées, et résultant de phases à intermédiation humaine accidentelle ou non à une ou plusieurs localités rencontrées ou suspectées d'un site naturel.

Et les humains dans tout ça ?

Ainsi, parmi les bio-minéralisations, j'en mentionnerai une autre catégorie. Ce sont les circonstances, ma curiosité pour les SVT, et mon seul plaisir qui me conduisent à la présenter dans ce court article.

Circonstances ?

Faute de trouver dans l'Hexagone, sur le terrain, des échantillons diversifiés de taille manuelle, dans la seconde moitié des années 1975, je suis allé à la découverte et à la collecte des microminéraux. Dix ans après, toutes mines closes, l'interdiction des haldes et/ou leur engazonnement m'ont invité à explorer une alternative « aquatique » à la prospection terrestre, en collaborant avec les amateurs de sables. Certes, des découvertes intéressantes et innovantes (platinoïdes) ont été faites par cette pratique, mais elle est exigeante tant en collecte que détermination d'échantillons moins généreux en formes bien cristallisées, tribut payé à l'usure par les cours d'eau. Réfléchissant à la barrière instaurée entre bio-minéralisations humaines et celles des autres organismes vivants, j'ai pris en considération la seule convergence des productions inconscientes ou accidentelles internes des humains avec les espèces naturelles.

Curiosité et biologie ?

N'ayant jamais souffert moi-même de lithiases, présence de calculs à l'intérieur d'un des canaux de l'organisme (voies biliaires, glandes salivaires et lacrymales), j'ignorais tout autant que toutes les urines étant sursaturées, il était normal – et parfois pathologique – d'avoir des cristaux dans ses urines (= cristallurie), comme la weddellite (figure 7).

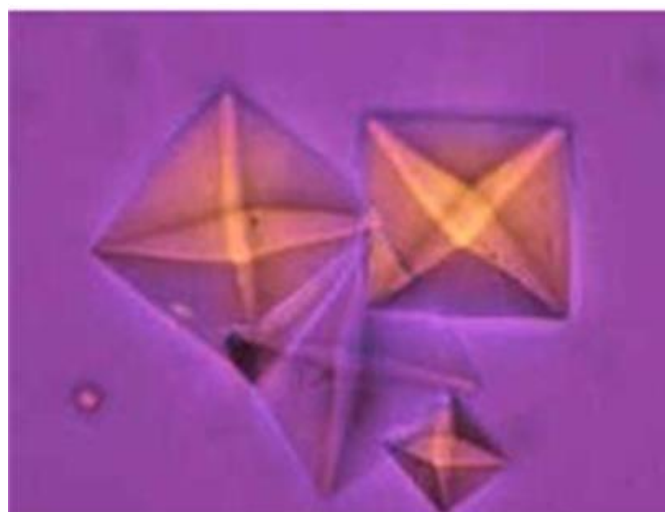
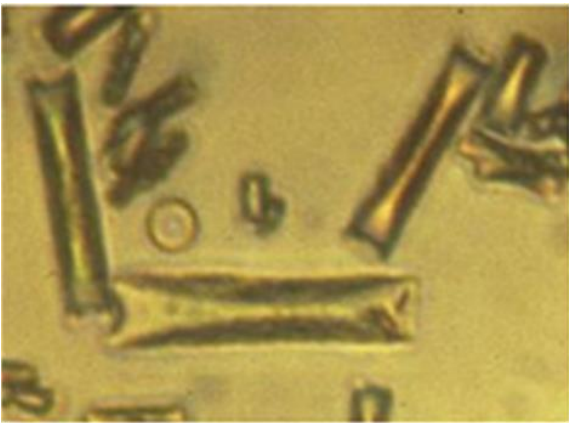
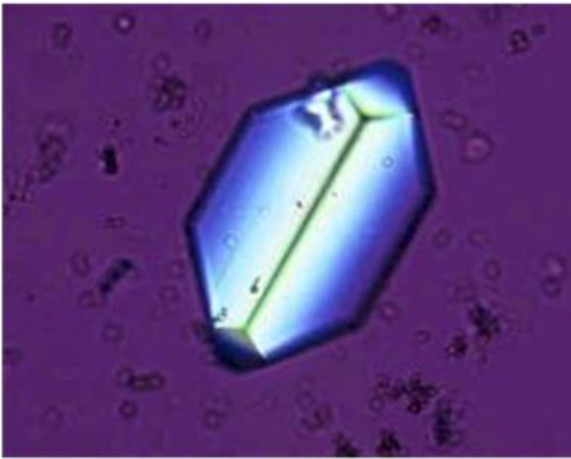


Figure 7. Cristaux caractéristiques de weddellite en forme d'octaèdres aplatis (aspect en enveloppe carrée). Polarisation faible. Dimension : 20-30 microns. pH : 5,2-5,6.



Figures 8. Cristaux polyédriques de struvite à projection octogonale, caractéristiques, dits en couvercle de cercueil, polarisants. pH : 8,9.



Figure 9. Forme « naturelle » des cristaux de struvite. Îles Falkland, Écosse.

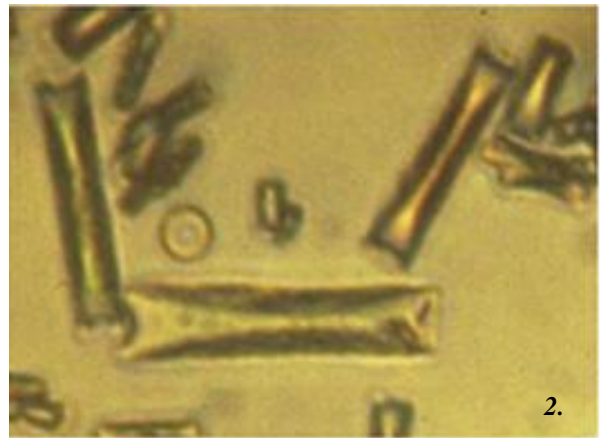
La struvite : exemple de cristallisation humaine (figures 8, en lumière polarisée) à rapprocher de la forme « naturelle ». Îles Falkland, Écosse (figure 9). (Coutis : photo © Joyle Ralph, 2008).

Aussi est-ce en curieux de ce qu'étaient ces derniers cristaux invisibles à l'œil nu que, grâce à des documents produits par le Professeur Michel Daudon (Laboratoire Cristal-Necker-Enfants Malades), j'ai eu la révélation de ces micro-cristallisations, dont les instruments d'analyse sont assez familiers aux sciences géologiques : microscope optique polarisant, MEB-EDS, spectrophotométrie infrarouge et Raman.

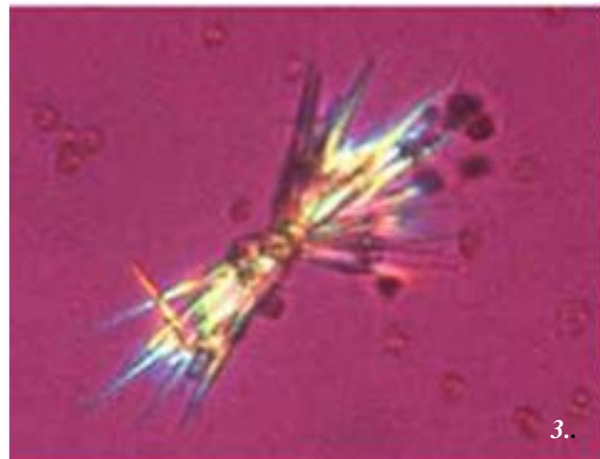
On notera que les cristaux d'uricite *dihydratée*, qui suivent, ont des formes assez spectaculaires (figures 10 ci-dessous) et qu'il existe à *Dingo Donga Cave* (Australie), localité type de l'uricite, un minéral « naturel » d'acide dihydraté non encore agréé par l'IMA.



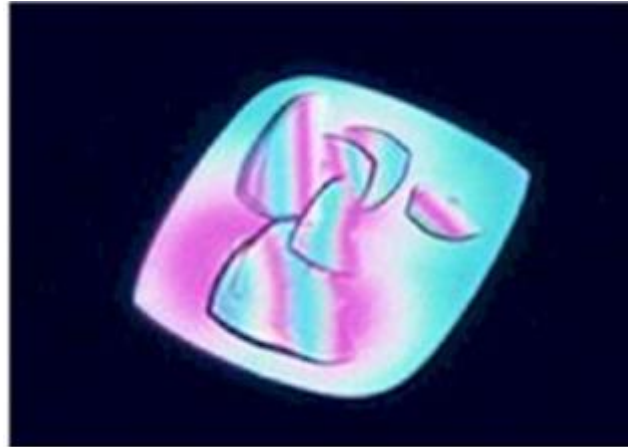
1.



2.



3.



Figures 10. Divers cristaux d'uricite dihydraté présentant des formes assez spectaculaires.

1. Sédiment orange à rouge-brique. Cristaux polychromes typiques d'acide urique dihydraté, losangiques, aux côtés légèrement incurvés. Polarisation très intense, plus ou moins hétérogène. Dimension moyenne : 45 microns. pH : 5,3.
2. Aiguilles polychromes d'acide urique dihydraté.
3. Cristaux d'acide urique dihydraté en bâtonnets aux extrémités souvent amincies, dits en cacahuète.
4. Volumineux cristaux tabulaires d'acide urique dihydraté, de formes diverses, plus ou moins épais, agrégés. Polarisation intense, hétérogène. Noter la forme losangique caractéristique d'une partie des cristaux agrégés. Dimension maximale : 270 microns. pH : 5,2.

Le minéral naturel d'acide urique anhydre est l'uricite, dont la localité type est aussi Dingo Donga Cave, Australie de l'Ouest, une grotte à guano de faucons ou hiboux, leur servant de site de repos. Ci-dessous, un autre exemple d'uricite naturelle (figure 11) et d'origine humaine (figure 12).

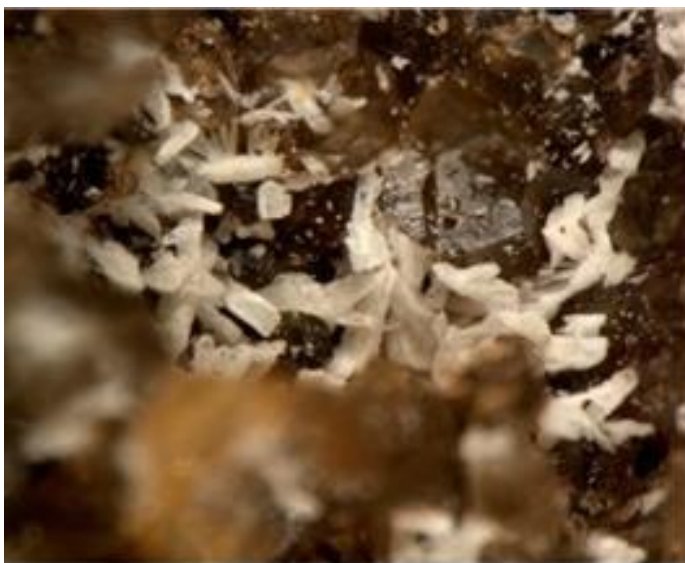


Figure 11. Un exemple de cristallisations d'uricite naturelle. Mine Clara, Allemagne ; photo : champ de 1,5 mm. © Stephan Wolfsried (Courtoisie : Prof. M. Daudon).

Figure 12. Acide urique anhydre. Sédiment ocre à orangé. Cristaux à polarisation intense, polygonaux, à 6 ou 8 côtés, ou davantage, peu épais. Critères d'identification : réaction de la murexide positive. Spectre infrarouge. pH : 5,0-6,1.

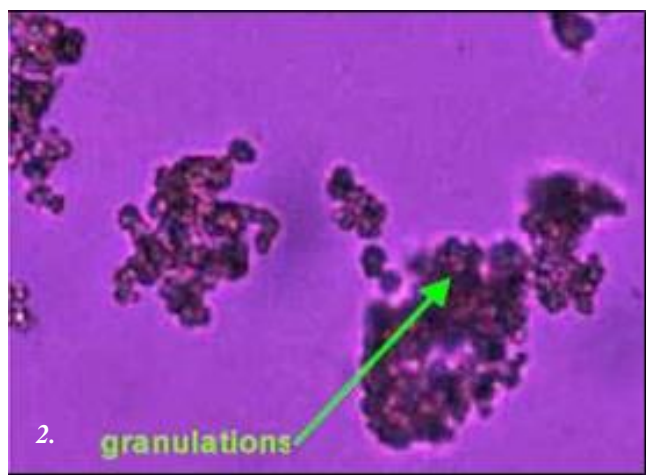
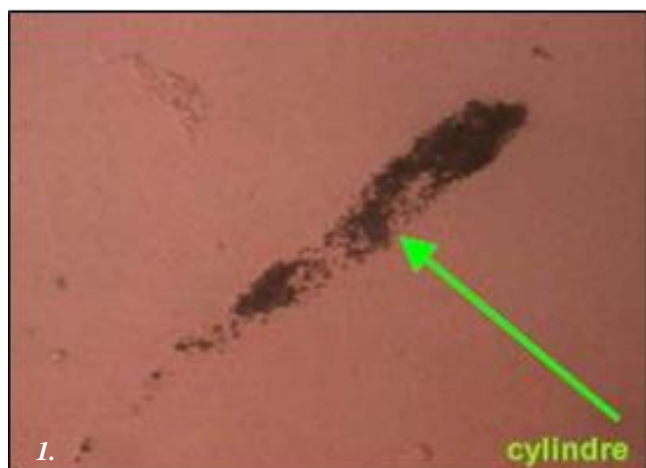
Pour en terminer avec cet aperçu de cristallurie médicale, citons les phosphates calciques qui occupent une place importante en raison de leur fréquence. Il existe au minimum cinq formes minérales de phosphates calciques dans les urines : carbapatites, phosphate octocalcique, whitlockite, brushite et phosphates amorphes de calcium carbonatés ou « carbapatite » (figure 13).

Il existe un minéral probablement très proche par sa composition des **apatites carbonatées** connues également sous le nom de « collophane » : c'est une variété d'hydroxyapatite telle que celle constituant les roches phosphatées ou les squelettes et dentitions actuels et fossiles ; présente dans une quinzaine de pays, elle totalise plusieurs centaines de sites répertoriés.

Mon seul plaisir ?

En fait, cet article n'est que prétexte pour évoquer les bouchons minéraux artériels (= *athéromes*), construits en hydroxyapatite par des millions de citoyens qui en fabriquent inconsciemment, ou contre leur volonté, et qui représentent l'essentiel de leur pouvoir létal. Il y a une demi-douzaine d'années qu'un document important (Bertazzo et al, 2013) a su montrer les stades précoces et l'évolution des fractions minérales constitutives des athéromes.

On a su récemment (Bertazzo et al, 2017) que la « lésion calcique » contient uniquement des particules sphériques à forte cristallinité suggérant qu'elles seront assez difficiles à dissoudre (figure 14). Tenter de prévenir la calcification, ou limiter sa progression, pourrait être cliniquement plus efficace que de les enlever. Un avenir interdisciplinaire pour les « biominéralogistes » !



Figures 13. Exemples de phosphates amorphes carbonatés.

1. Cylindre de granulations non polarisantes amalgamées avec du mucus. Sujet lithiasique. pH : 7,4.

2. Sédiment abondant, blanchâtre, laiteux.

Grosses granulations non polarisantes, isolées ou plus volontiers en amas irréguliers.

Critères d'identité : réactions des phosphates et du calcium positives. pH : 5,8-8,5.

Conclusion : une autre voie pour le futur

Au siècle où le recensement des exo-planètes galactiques est un objectif affiché de l'astronomie mondiale, l'évolution minéralogique, en particulier celle qui relève directement ou indirectement des bio-minéralisations, offre un cadre intellectuel indispensable pour contribuer à la quête de vie extraterrestre.

Références (non exhaustif)

- (1) HAZEN R.M. et al (2008) – Mineral evolution. *American mineralogist* ; **93**: 1693-1720.
- (2) HAZEN R.M., FERRY M.J. (2010) – Mineral evolution : Mineralogy in the Fourth Dimension. *Element* ; **6**: 9-12.
- (3) AFM (2018) – L'évolution des minéraux. *Le Cahier des micromonteurs*, Hors série 31 p.
- (4) PAPINEAU D. (2010) – Mineral environments on the earliest Earth. *Element* ; **6**: 25-30.
- (5) DOVE P.M. (2010) – The rise of the skeletal biominerals Mineral environments on the earliest Earth, *Element* ; **6**: 37-42.
- (6) SVERJENSKY D.A., LEE N. (2010) – The Great Oxidation Event and mineral diversification. *Element* **6**: 31-36.
- (7) DAUDON M. Caractéristiques biologiques et signification clinique de la cristallurie : <http://www.centre-evian.com/fondDoc/index-cristal.html?contenu-cristal.html>
- (8) HAZEN R.M. et al (2017) – On the mineralogy of the Anthropocene Epoch, *American mineralogist* ; **102**: 595-611.
- (9) BERTAZZO S. et al (2013) – Nano-analytical electron microscopy reveals fundamental insights into human atherosclerotic tissue calcification. *Nat. Mater* ; **12**. 576-583.
- (10) BERTAZZO S., GENTLEMAN E. (2017) – Aortic valve calcification : a bone of contention. *European Heart Journal* ; **38**. 1189-1193.
- (11) HAZEN R.M., ELDREDGE N. (2010) – Themes and variations in complex systems. *Element* ; **6**: 43-46.

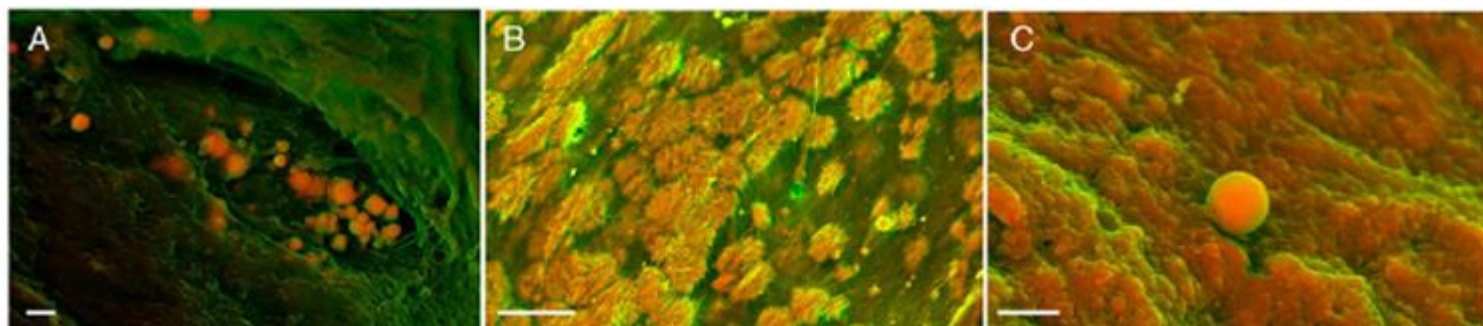


Figure 14. **A**, particules calcifiées (échelle = 1 μm) ; **B**, fibres calcifiées (échelle = 10 μm) ; **C**, calcifications compactes. Les zones calcifiées apparaissent en orange, tandis que la matrice extracellulaire non minéralisée est exprimée en vert. Taille de cristal moyen ~ 800 nm.

Morphologie du minéral : particules sphériques, structures fibreuses, structure de minéral amorphe.

Composition élémentaire du minéral : Ca, P, O, Mg (de OH-apatite à whitlockite (?)).

Cristallinité : sphères à forte cristallinité et structures denses amorphes.

Minéral sans fibres de collagène (contrairement à l'os).

(Source : Bertazzo S, Gentleman E, 2017 « La calcification de la valve aortique : une pierre d'achoppement »). ●●