



**HAL**  
open science

# Structures cristallines des hydroxydes, oxy- hydroxydes et oxydes de fer

Yannick Cudennec

► **To cite this version:**

Yannick Cudennec. Structures cristallines des hydroxydes, oxy- hydroxydes et oxydes de fer. 2020.  
hal-02495191

**HAL Id: hal-02495191**

**<https://hal.science/hal-02495191>**

Preprint submitted on 1 Mar 2020

**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.

**Yannick Cudennec**

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9062-353X>

# Structures cristallines des hydroxydes, oxyhydroxydes et oxydes de fer

Les [composés oxygénés de fer divalent ou trivalent](#) sont très répandus dans la nature. Ce sont des matériaux extrêmement importants pour de nombreuses [industries](#), du fait de leur non-toxicité et de leur bas coût de production : [pigments inorganiques](#) naturels (utilisés dès la [préhistoire](#), [ocre](#) rouge...); [minerais](#) pour la [sidérurgie](#); matériaux de base pour la constitution d'[aimants](#) permanents... Dans cet article il sera fait le tour des principaux types de [structures cristallines](#) sous lesquelles ils apparaissent et la description des relations structurales qui peuvent exister entre elles.

Il existe plusieurs façons de classer ces composés, selon le [nombre d'oxydation](#) du fer (fer divalent, trivalent ou mixte divalent-trivalent), selon la formule chimique ([oxyde](#), [hydroxyde](#) ou oxyhydroxyde) et enfin selon la nature bidimensionnelle ou tridimensionnelle de la structure [cristalline](#). C'est ce dernier critère de classement qui a été choisi de préférence, dans la mesure où l'objet de cet article est largement fondé sur l'aspect structural. Dans les figures des structures, les [atomes](#) ou les [ions](#) sont modélisés par des sphères dont le rayon correspond au [rayon atomique](#) ou [ionique](#). Afin de visualiser clairement les enchaînements de [polyèdres](#) définis par l'environnement du fer, les rayons ioniques ont été diminués à 30% de leur valeur réelle.

## Sommaire

- [1 Les composés de structure bidimensionnelle ou structure en feuillets](#)
  - o [1.1 Rouille blanche](#)
  - o [1.2 Rouilles vertes](#)
  - o [1.3 Lépidocrocite](#)
  - o [1.4 En conclusion](#)
- [2 Les composés de structure tridimensionnelle](#)
  - o [2.1 en:Wustite](#)
  - o [2.2 en:Ferrihydrites](#)
  - o [2.3 Hématite](#)
  - o [2.4 Goethite](#)
  - o [2.5 Magnétite, maghémite](#)
  - o [2.6 en:Feroxyhyte, en:Akaganéite](#)
- [3 Conclusions](#)
- [Bibliographie](#)

Références

---

# Les composés de structure bidimensionnelle ou structure en feuillets

## Rouille blanche

L'expression [rouille blanche](#) (*white rust*) correspond plutôt à l'oxyde de [zinc](#). Néanmoins cette dénomination s'applique également à des composés du fer divalent.

Le plus caractéristique est l'hydroxyde de fer [divalent](#) :  $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$  appelé « rouille blanche » (*white rust*) car il possède une couleur vert très pâle. Il présente une structure feuilletée de type brucite :  $\beta\text{-Mg}(\text{OH})_2$ , rencontrée dans de nombreux hydroxydes de métaux divalents ainsi que dans des [iodures](#),  $\text{MI}_2$ . Cette phase n'existe pratiquement pas à l'état naturel et pour l'obtenir pure en laboratoire il faut impérativement se placer en atmosphère [réductrice](#) car le fer divalent s'oxyde très rapidement en fer trivalent. C'est en quelque sorte une structure limite car elle contient toujours un peu de fer trivalent.

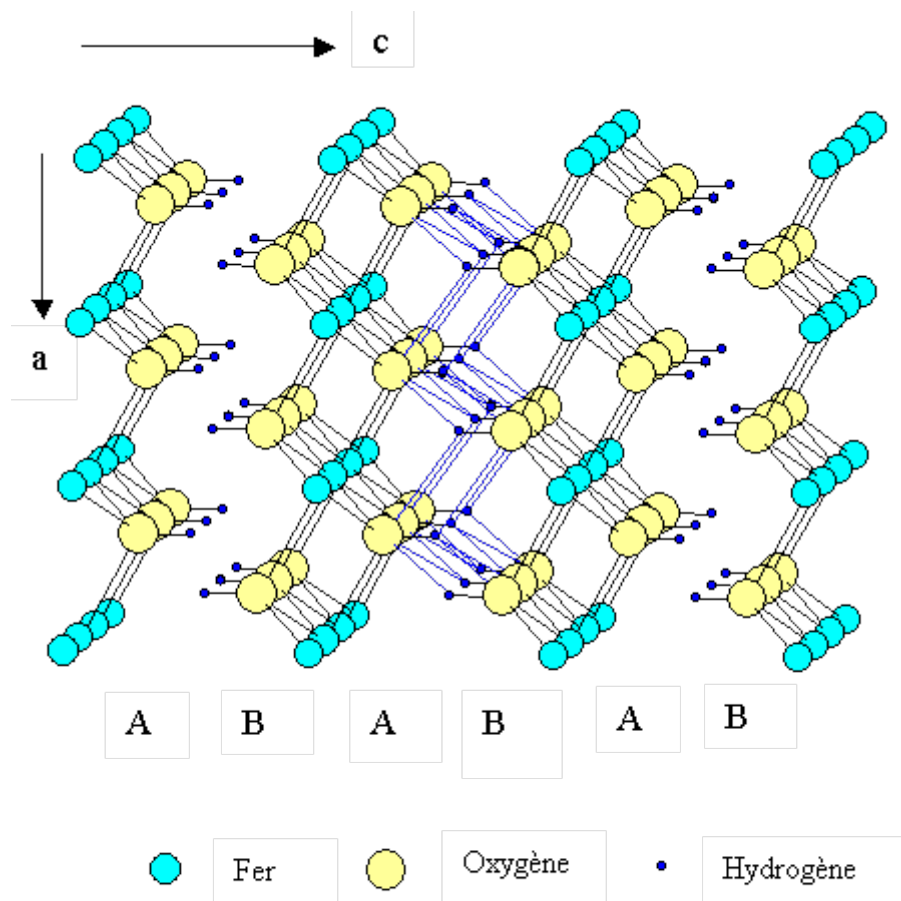
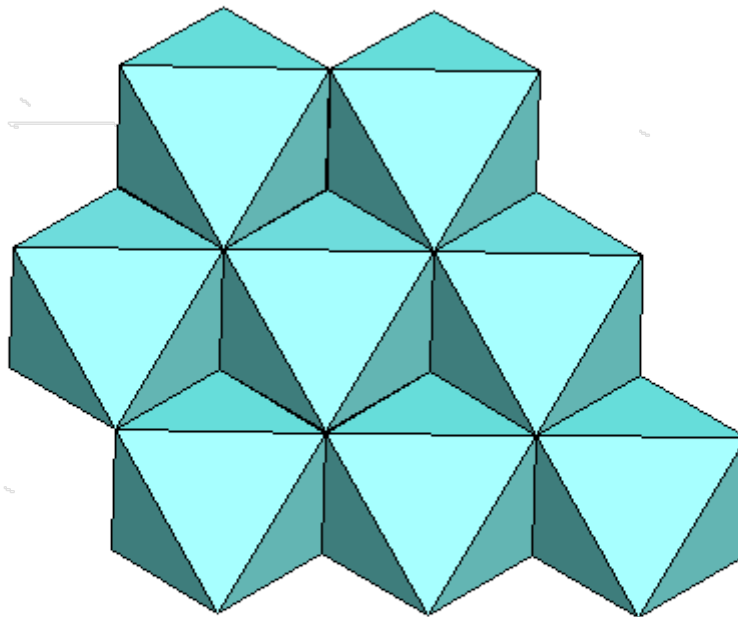


Figure 2: Structure de  $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$

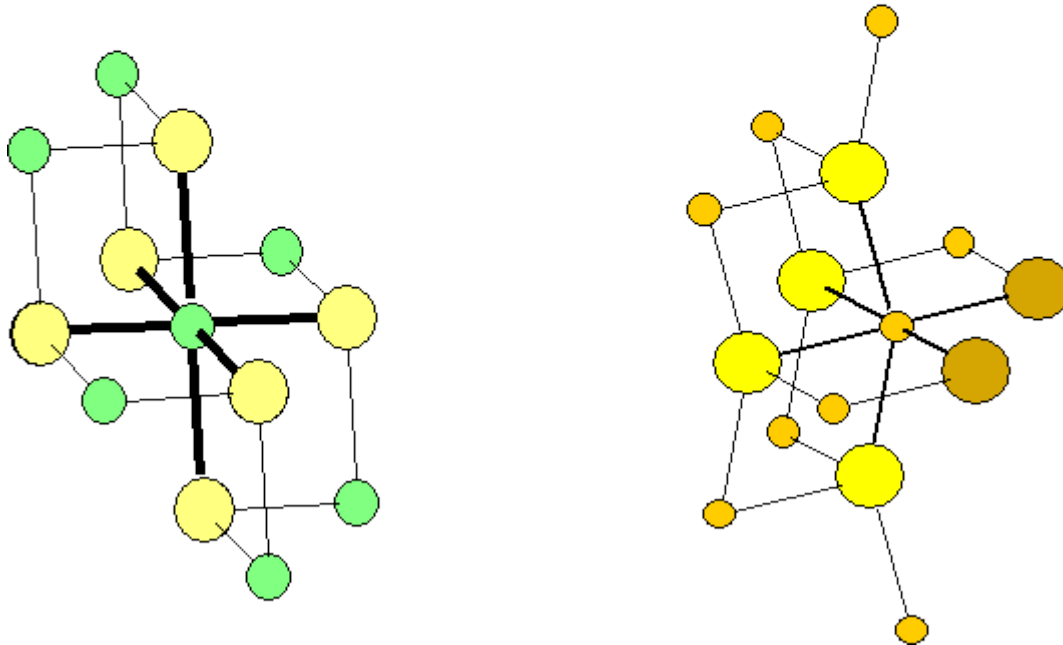


**Figure 3 : Octaèdres  $\text{Fe}(\text{OH})_6$  constituant un feuillet de White Rust**

La structure appartient au [système cristallin trigonal](#) de [groupe d'espace](#) P-3m1 (n°164). Les [paramètres cristallins](#) donnés dans une maille [hexagonale](#) sont les suivants :

- $a = 3,265 \text{ \AA}$  ;
- $c = 4,601 \text{ \AA}$ .

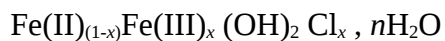
La structure est constituée d'[octaèdres](#)  $\text{Fe}(\text{OH})_6$ . Chaque [ion](#)  $\text{OH}^-$  est commun à 3 fers et compte donc pour 1/3, ce qui aboutit à la formule  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pour chaque feuillet. Chaque fer est en contact avec 6 fers voisins par l'intermédiaire de 6 arêtes du polyèdre de coordination. La cohésion entre les feuillets est assurée par un tissu de [liaisons hydrogène](#) relativement faibles mais nombreuses (voir figures 1, 2 et 3). L'[empilement compact](#) des oxygènes est du type **hc** ([hexagonal compact](#) : **ABAB**)<sup>[1],[2]</sup>.



**Figure 1: Environnements du fer dans la rouille blanche et la lépidocrocite**

## Rouilles vertes

Étant donnée l'instabilité du fer divalent en milieu oxydant, dans la nature il se forme des hydroxydes mixtes de fer divalent et trivalent appelés rouilles vertes (*green rusts*). Ils conservent la structure feuilletée de type brucite mais le remplacement de fer divalent par du fer trivalent implique que les feuillets ne sont plus neutres. L'excès de charge positive est alors compensé par l'introduction d'[anions](#) dans l'espace inter-feuillet, accompagnée de [molécules](#) d'eau pour assurer la cohésion par des [liaisons hydrogène](#). Les principaux anions peuvent être [Cl<sup>-</sup>](#), [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>](#), [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>](#), [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>](#). Seul sera exposé le cas du chlorure GR1(Cl), dont la formule peut s'écrire :



avec  $x$  pouvant atteindre la valeur de 0,33. La structure est rhomboédrique de [groupe d'espace](#) R-3m (n°166). Les paramètres cristallins définis dans une maille hexagonale ont pour valeur :

- $a = 3,190 \text{ \AA}$  ;
- $c = 23,85 \text{ \AA}$ .

Les [feuillet](#)s de type brucite, chargés positivement,  $[\text{Fe(II)}_{(1-x)}\text{Fe(III)}_x (\text{OH})_2]^{x+}$  alternent avec un espace inter-feuillets qui accueille les ions  $\text{Cl}^-$  et des molécules d'eau. La présence d'anions dans l'espace inter-feuillets se traduit par une augmentation importante de la

distance inter-feuillets par rapport à celle de  $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$  (7,95 Å au lieu de 4,601 Å). De plus les feuillets sont décalés d'une valeur égale au 1/3 du paramètre a suivant cet axe, ce qui implique que le paramètre c correspond à trois espaces inter-feuillets au lieu de un dans  $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$  (voir figure 4). L'empilement pseudo-compact des oxygènes OH n'est plus du type **hc** (ABAB) mais du type (AABBCC), une variante du type cubique à faces centrées, **cfc** (ABC).

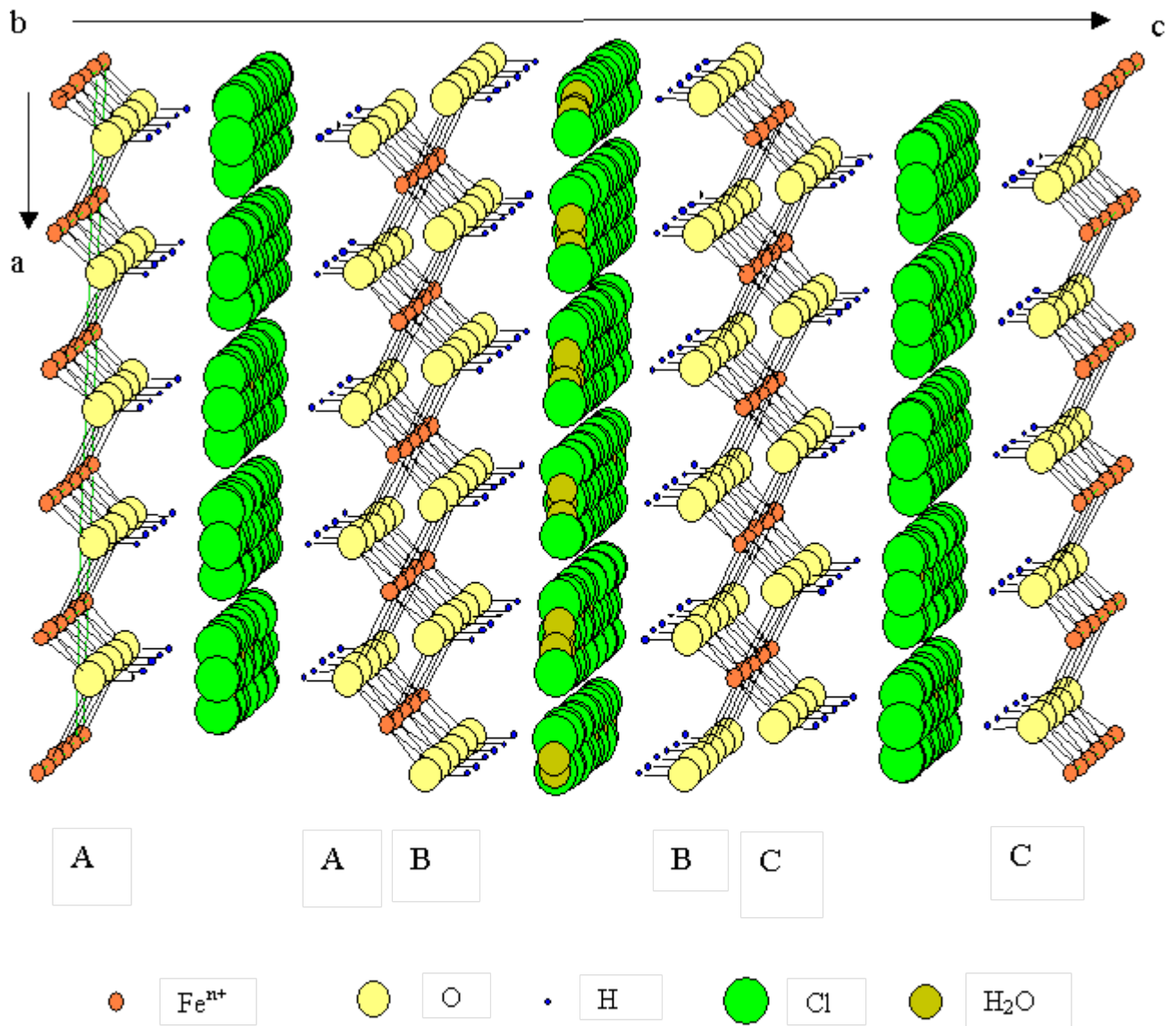


Figure 4 : Structure de la Green Rust , GR1(Cl)

Dans le cas du sulfate GR2(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), la structure est un peu différente tout en conservant les feuillets de type brucite.

En 1996, un minéral de la famille des GR1 de couleur bleu verdâtre, répertorié sous le nom de **fougérite** a été découvert pour la première fois dans la forêt de Fougères (Bretagne, France)<sup>[3]</sup>.

<sup>[4],[5]</sup>. Un minéral de cette famille des rouilles vertes avait depuis longtemps été suspecté d'être la forme minéralogique du fer dans les milieux réducteurs tels les sols [hydromorphes](#) et les [gleysols \(en\)](#) sans toutefois avoir été identifié. En effet, la [diffraction des rayons X](#), outil de caractérisation minéralogique par excellence, est ici inefficace à cause des faibles teneurs en fer. D'autres techniques ont été mises en œuvre afin de caractériser et d'homologuer ce minéral auprès de l' International Mineralogical Association avec le numéro suivant: IMA 2003-057<sup>[6],[7]</sup>.

## [Lépidocrocite](#)

Le troisième représentant des composés possédant une structure bidimensionnelle est un oxy-hydroxyde : la lépidocrocite de formule  $\gamma\text{-FeO(OH)}$ . Cette phase solide, assez rare dans la nature se forme dans des conditions bien particulières. Généralement elle est obtenue par une [oxydation](#) rapide de la GR1(Cl).

Lorsque l'oxydation des [ions](#)  $\text{Fe}^{2+}$  est rapide il se produit une réorganisation à l'intérieur des feuillets, dans l'état solide ([transformation topotactique](#)), sans établissement de liaisons inter-feuillets à cause de l'effet d'écran des ions  $\text{Cl}^-$  présents dans l'espace inter-feuillets. La structure feuilletée est en quelque sorte une réminiscence de la structure feuilletée du précurseur GR ; les feuillets neutres ayant pour formule  $[\text{Fe(III)O(OH)}]^{[8]}$ .

La différence avec la brucite se manifeste au niveau de l'environnement du fer qui est relié à 8 atomes de fer voisins par 6 arêtes et 2 sommets (voir figures 1 et 5). Surtout un oxygène se distingue par un environnement exotique en étant relié à deux atomes de fer seulement et un [hydrogène](#). De plus, l'empilement des oxygènes n'est plus [compact](#) dans cette phase solide qui est [métastable](#).

La structure est [orthorhombique](#) de [groupe d'espace](#) Cmc $m$  (n° 63). Les paramètres de la [maille](#) ont pour valeur :

- $a = 3,072 \text{ \AA}$  ;
- $b = 12,516 \text{ \AA}$  ;
- $c = 3,873 \text{ \AA}$ .

Un désordre statistique affecte l'hydrogène, situé entre deux sites possibles proches l'un de l'autre (distance égale à  $0,55 \text{ \AA}$ )<sup>[9]</sup>. La structure est représentée sur la figure 5. Elle est constituée d'octaèdres  $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$  reliés entre eux pour donner naissance à des feuillets ondulés; la cohésion étant assurée par un réseau de liaisons hydrogène relativement fortes.

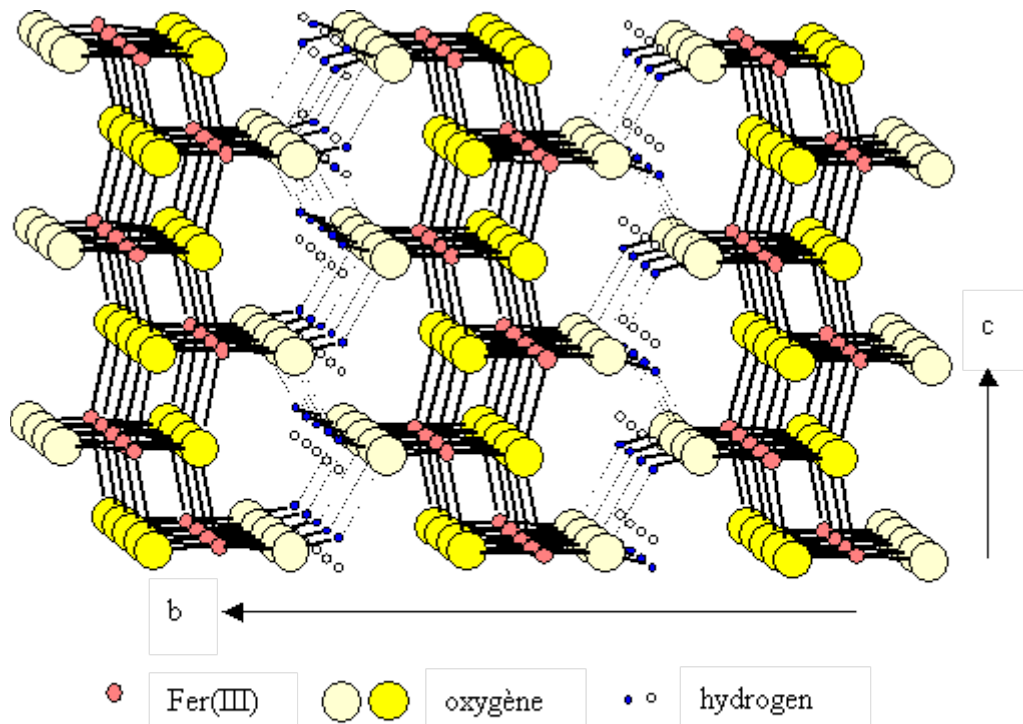


Figure 5 : structure de la lépidocrocite,  $\gamma\text{-FeO(OH)}$

La [lépidocrocite](#) se présente sous la forme de [cristaux](#) brun-rouges mais elle possède une couleur jaune-orangée à l'état pulvérulent (lépidocrocite signifie « écaille de crocus » : couleur [safran](#) en grec). Elle se forme généralement dans la nature, dans des milieux rendus [réducteurs](#) par la présence de matière organique et de certaines [bactéries](#) tirant leur énergie de la réduction du fer trivalent. Il est en effet probable que pour la formation de la lépidocrocite le passage par un précurseur contenant du fer divalent soit indispensable.

### En conclusion

Les composés à structure feuilletée présentent entre eux, de façon indéniable, des filiations structurales. Ils sont obtenus à partir d'un processus de précipitation de sels de fer divalent, en milieu neutre ou légèrement basique et en milieu oxydant.

## Les composés de structure tridimensionnelle

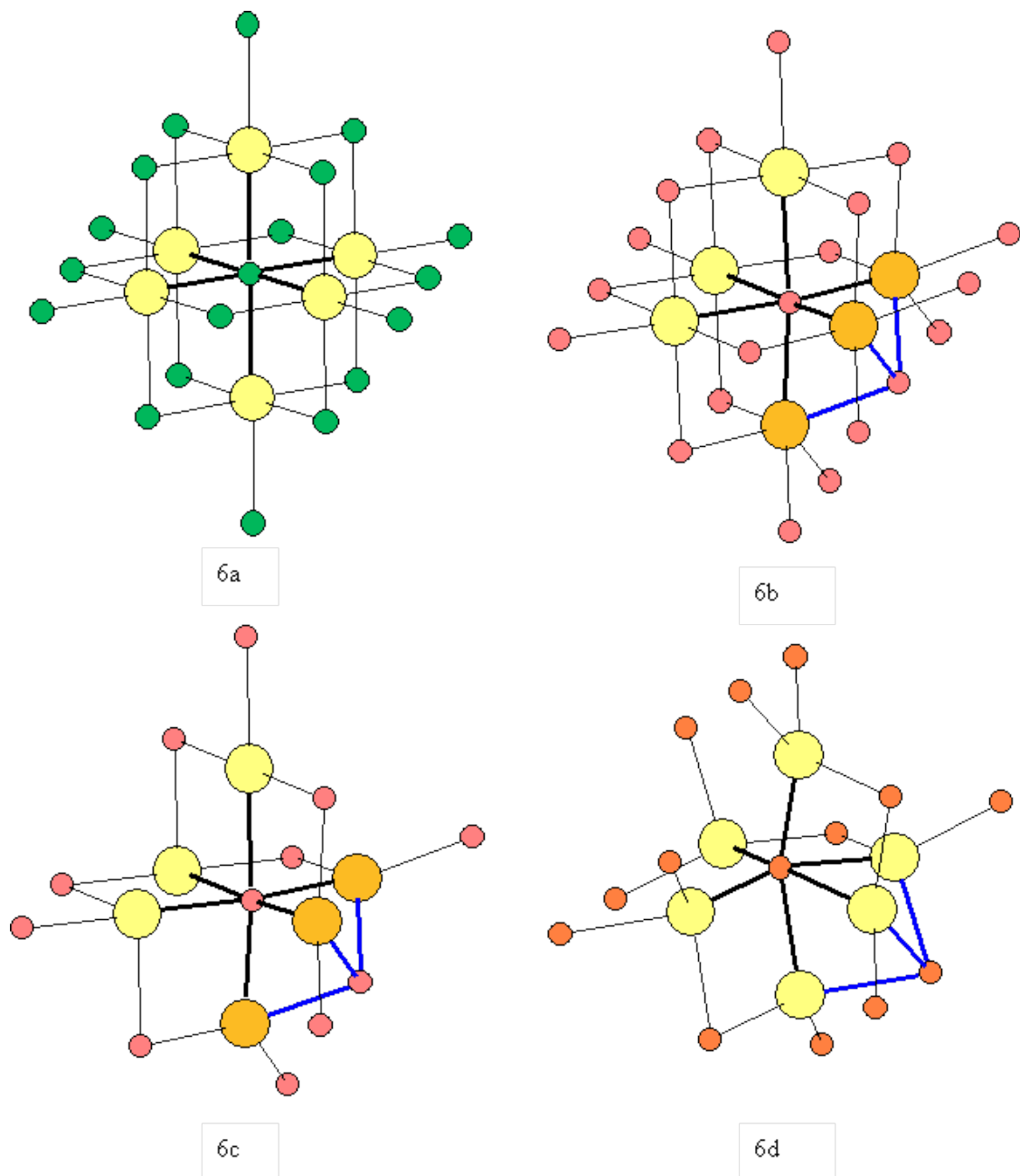
[Wustite](#), ferrihydrite, [goethite](#), [hématite](#), maghémite, [magnétite](#), [akaganéite](#)

### [en:Wustite](#)

L'oxydation du fer en l'absence de [dioxyde de carbone](#) (pour éviter la formation de carbonate), par de l'[air humide](#) conduit d'abord à la formation de l'[oxyde de fer](#) divalent FeO



appelé wustite d'après le nom de Ewald Wüst (1875-1934), [géologue](#) et [paléontologue allemand](#). L'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  n'est obtenu qu'en milieu [aqueux](#) à [pH](#) élevé.



**Figure 6 : Evolution des environnements du fer et de l'oxygène de la wustite à l'hématite**

- a: Wustite
- b: Ferrihydrate ( sans lacunes)
- c: Ferrihydrate (avec lacunes ordonnées)
- d: Hématite

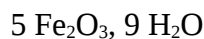
La wustite est instable en présence d'oxygène car le fer divalent s'oxyde en fer trivalent si bien que la wustite est en réalité un composé mixte contenant une partie de  $\text{Fe}^{3+}$  ce qui génère des lacunes cationiques :  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . La wustite a une structure cubique de type NaCl, de groupe d'espace Fm3m (n°225) avec

- $a = 4,30 \text{ \AA}$ .

Elle est constituée de deux réseaux (Fe et O) imbriqués, cubiques faces centrées (cfc)<sup>[10]</sup>. Les environnements du fer et de l'oxygène sont octaédriques :  $\text{FeO}_6$  et  $\text{OFe}_6$  (voir figures 6a et 7a).

### en:Ferrihydrites

Lorsque l'oxydation du fer en présence d'air humide est complète il se forme un composé très mal cristallisé caractérisé par un diagramme X de poudre présentant plus ou moins de raies de diffraction selon l'état de cristallisation : 2-line ou 6-line ferrihydrite. Les analyses chimiques aboutissent à la formule brute suivante :



correspondant à un oxyde hydraté avec une faible substitution des oxygènes par des groupements OH :



La structure cristalline de la 6-line ferrihydrite peut être décrite comme la juxtaposition désordonnée de deux sous-ensembles structuraux<sup>[11]</sup>.

- Une phase trigonale de groupe d'espace P-31c (n°163), construite à partir de couches compactes d'anions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  empilées selon le paramètre c dans l'ordre suivant : **ABACA** (fig. 7b). Les paramètres cristallins donnés dans une maille hexagonale ont pour valeur :
  - o  $a = 2,955 \text{ \AA}$ ,
  - o  $c = 9,37 \text{ \AA}$ .
- Une phase qui correspond à une sous-structure de la précédente, plus désordonnée, de groupe P3 (N°143) et de paramètres
  - o  $a = 2,955 \text{ \AA}$ ,
  - o  $c = 9,37/2 = 4,685 \text{ \AA}$ .

Elle est constituée de couches d'anions de séquences **ABA** ou **ACA**.

La structure est caractérisée par la présence de nombreuses lacunes de fer réparties de façon désordonnée dans la 2-line ferrihydrite et qui s'organisent progressivement avec la cristallisation vers la formation de la 6-line ferrihydrite.

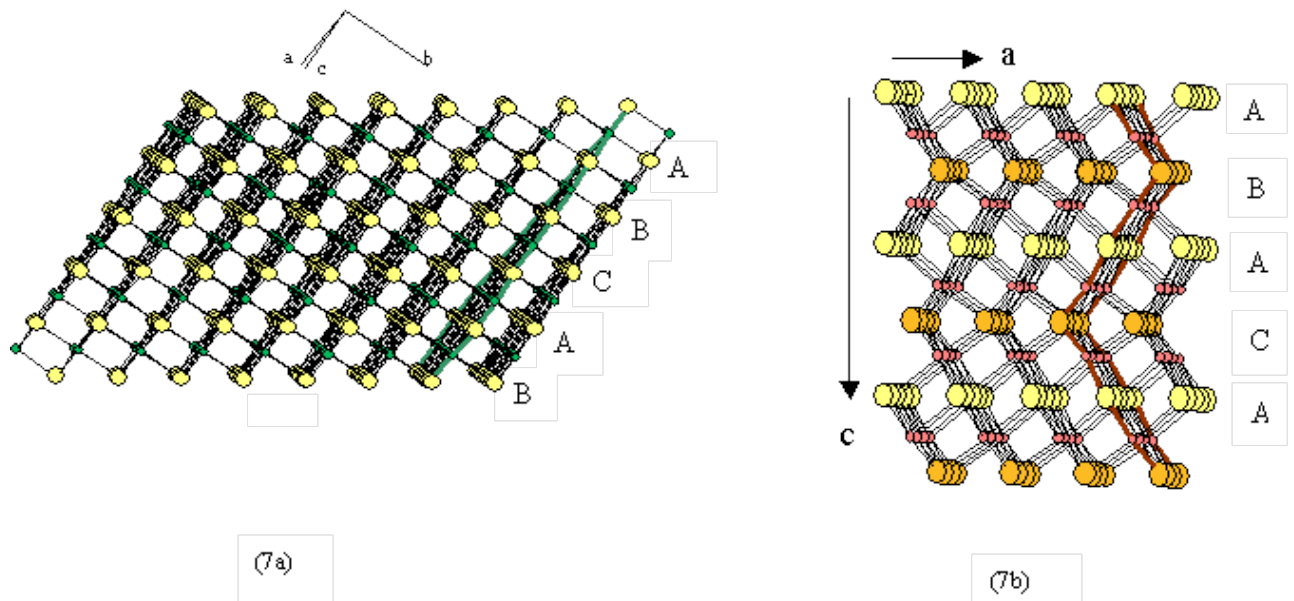


Figure 7 : Structures de la wustite FeO (a) et de la ferrihydrite 6-line sans lacunes (b)

La structure de la 6-line ferrihydrite présente une ressemblance avec la wustite FeO (fig. 7) mais aussi avec l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Remarques:* Une étude récente portant sur la structure de la ferrihydrite, propose une autre maille cristalline. Elle a été établie par une méthode nouvelle de détermination structurale plus appropriée aux composés très mal cristallisés ( Pair Distribution Function )<sup>[12]</sup>. La ferrihydrite serait *isotype* d'un composé analogue d'aluminium l'*en:Akdalaite*, de formule Al<sub>10</sub>O<sub>14</sub>(OH)<sub>2</sub>. Cette étude est néanmoins contredite par une publication plus récente<sup>[13]</sup>. La structure de la ferrihydrite est toujours l'objet de controverse.

## Hématite

L'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est l'oxyde de fer le plus stable d'un point de vue *thermodynamique*. Il n'est pas étonnant de le trouver en abondance dans la nature. Sa couleur rouge à l'état pulvérulent, est à l'origine de son nom (du grec *haima* : sang) mais les cristaux ont une couleur gris métallique sombre.

La structure de l'hématite a été déterminée par Pauling et coll. en 1925<sup>[14]</sup> et revisitée par Blake et coll. en 1970<sup>[15]</sup>. Elle est isotype du *corindon*  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La symétrie est rhomboédrique de *groupe d'espace* R-3c (n° 167). Les paramètres de maille donnés dans une maille hexagonale sont les suivants :

- $a = 5,0346 \text{ \AA}$ ,
- $c = 13,752 \text{ \AA}$ .

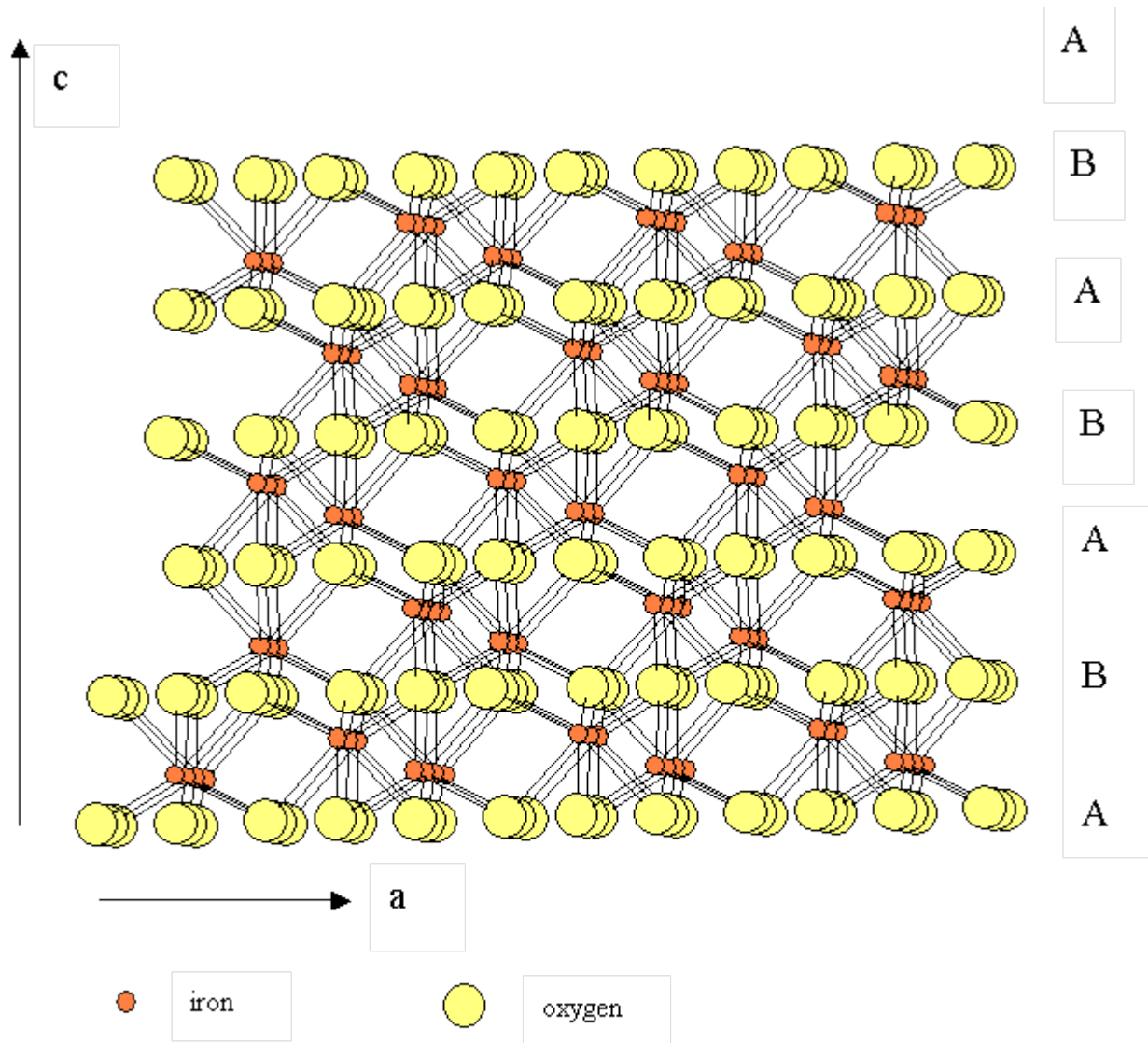


Fig.8 : structure de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La structure tridimensionnelle est construite avec des [polyèdres](#) de fer correspondant à des [octaèdres](#)  $\text{FeO}_6$  très déformés (déformation [bi-pyramidale](#)). Chaque polyèdre de fer trivalent est relié à 13 autres polyèdres par une face, trois arêtes et six sommets ; l'oxygène étant dans un environnement tétraédrique de fer  $\text{OFe}_4$ <sup>[16]</sup>. L'[empilement compact](#) des oxygènes est du type **hc (ABA)** très légèrement déformé (voir fig.8 ).

La similitude des structures de la ferrihydrite avec celles de la wustite et de l'hématite apparaît clairement lors de la comparaison des environnements du fer et de leurs évolutions lorsque l'on passe de la wustite à l'hématite via la ferrihydrite (figure 6). Cette similitude apparaît également lorsque l'on compare les enchaînements des polyèdres (figure 9). Une hypothèse de filiations structurales entre ces trois phases solides a été développée dans une récente publication<sup>[17]</sup>.

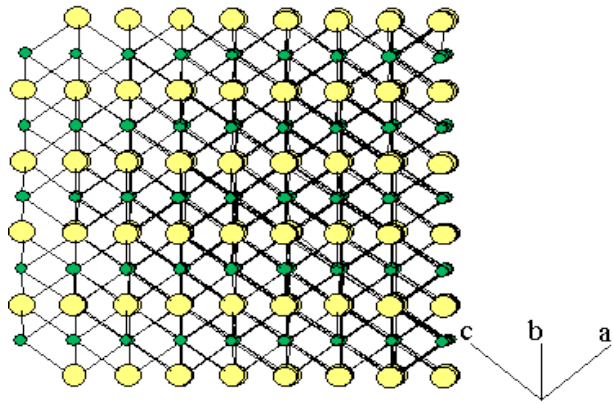


Figure 9a : wustite ( $Fe/O = 1$ )

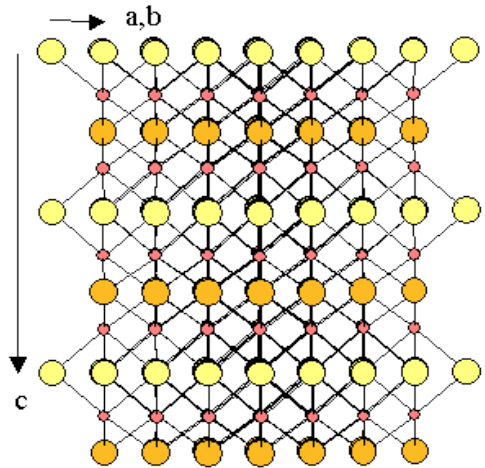


Figure 9b : ferrihydrite  
sans lacunes ( $Fe/O = 1$ )

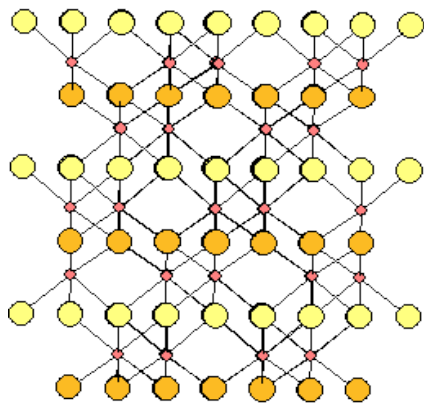


Fig 9c : ferrihydrite avec lacunes  
ordonnées ( $Fe/O = 2/3$ )

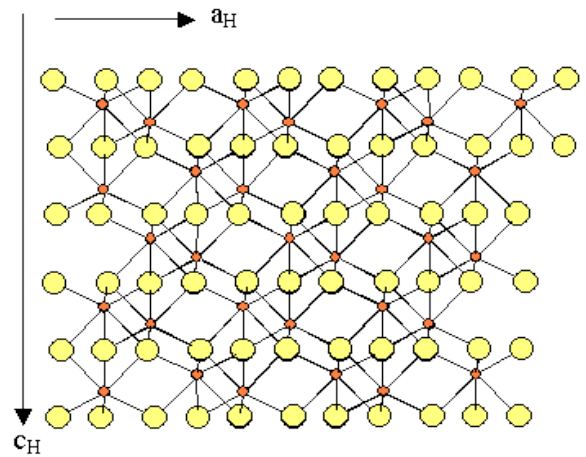


Fig 9d : hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

## Goethite

La précipitation de solutions de sels ferriques en milieu [acide](#) ou [basique](#) aboutit généralement à la formation d'un oxy-hydroxyde de formule  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  appelé [goethite](#) en l'honneur du célèbre poète allemand [Johann Wolfgang von Goethe](#) (1749–1832). La goethite cristallise dans une maille [orthorhombique](#) de [groupe d'espace](#) Pnma (n° 62). Les paramètres de la maille ont pour valeurs :

- $a = 9,95 \text{ \AA}$ ,
- $b = 3,01 \text{ \AA}$ ,
- $c = 4,62 \text{ \AA}$ .

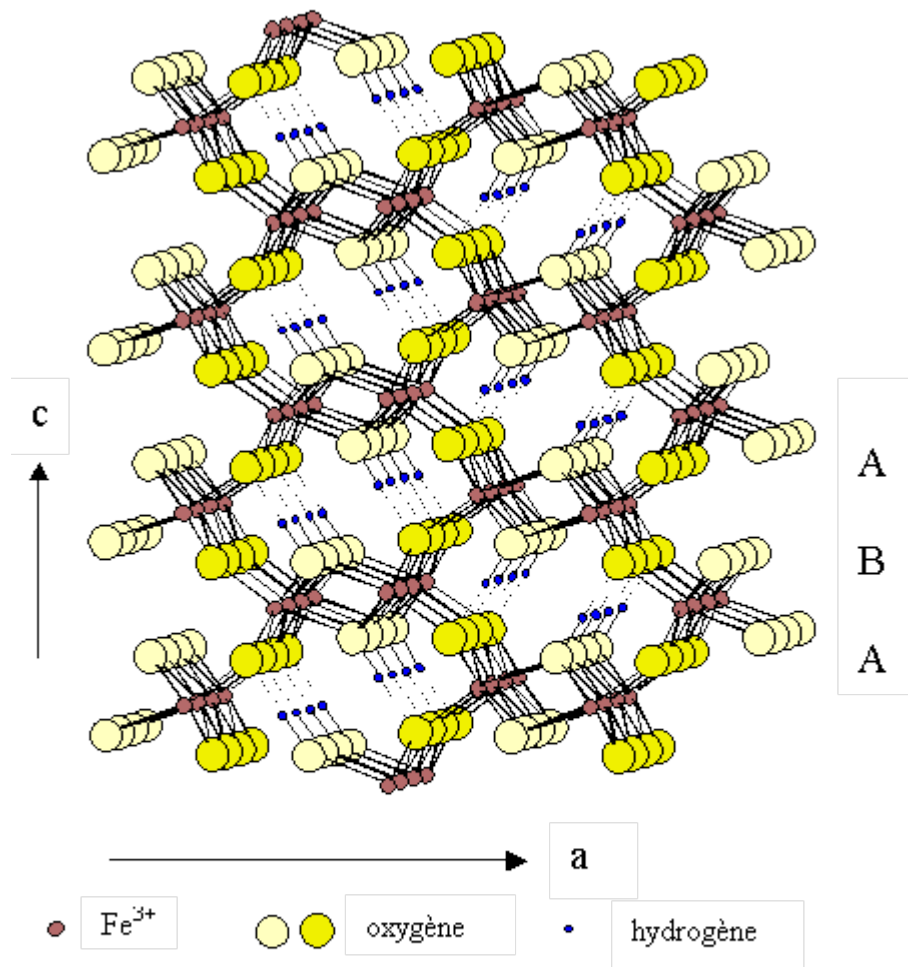


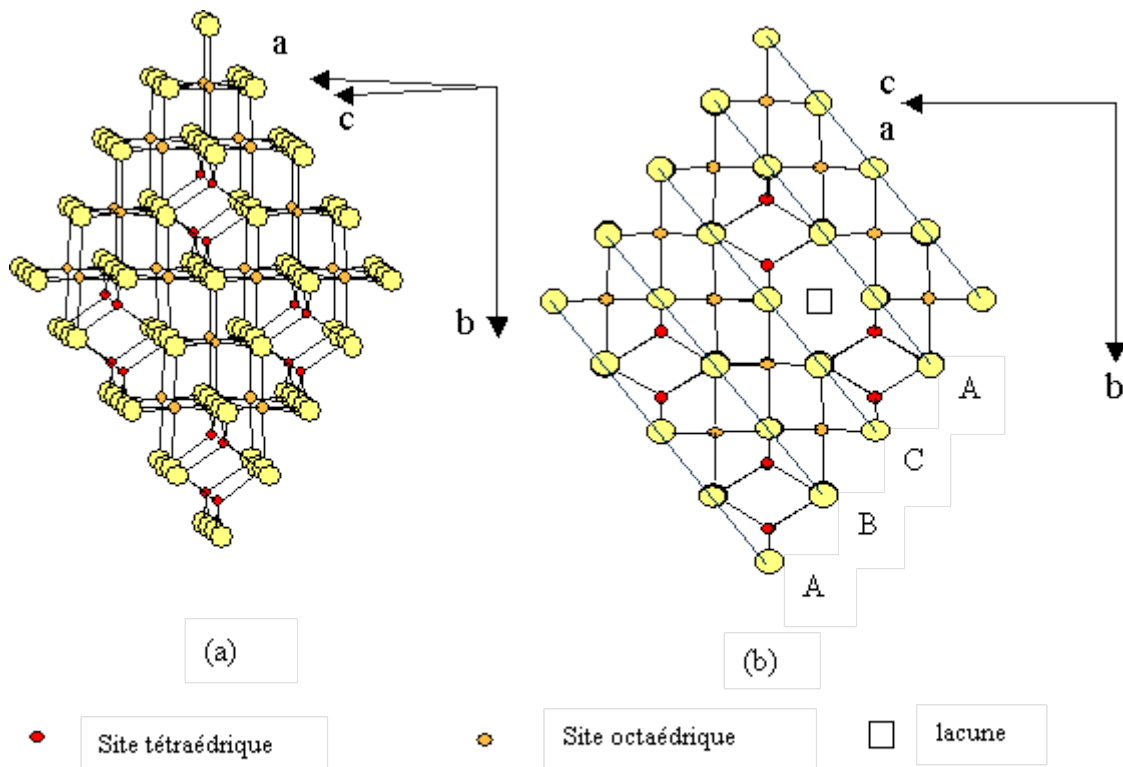
Figure 10 : Structure de la goethite  $\alpha\text{-FeO(OH)}$

La structure tridimensionnelle est construite à partir d'[octaèdres](#)  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$  formant des tunnels qui s'étendent suivant la [direction \[010\]](#) et où sont placés les [atomes d'hydrogène](#) (voir fig. 10). Chaque octaèdre de fer est relié à huit octaèdres voisins par 4 arêtes et 4 sommets ; les atomes d'oxygène se trouvant dans un environnement [tétraédrique](#)  $\text{OFe}_3\text{H}$  ou  $\text{OFe}_3\text{-H}$  (liaison H forte). Les atomes d'[oxygène](#) définissent des couches de type [hexagonal compact hc \(ABA\)](#) comme dans l'[hématite](#) ; les deux structures présentant une indéniable filiation structurale. En effet, la goethite se transforme facilement en hématite par [thermolyse](#) à 540 [K](#)<sup>[18]</sup>. Dans la nature, elle se présente sous la forme de cristaux brun-noirs devenant brun-jaunes après broyage.

### [Magnétite](#), [maghémite](#)

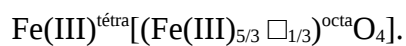
La [thermolyse](#) de la [lépidocrocite](#)  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  ne donne jamais directement naissance à l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , qui est pourtant le composé le plus stable et constitue la phase terminale de l'oxydation du fer. Un composé intermédiaire se forme appelé maghémite (contraction de **magnétite** et de **hématite**), de formule  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Il possède en effet, une structure similaire à celle de la magnétite de formule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

La magnétite est un oxyde mixte de fer(II) et de fer(III) de structure [spinelle](#) ( aluminat de magnésium:  $Mg(II)[Al(III)_2O_4]$  ) ; le cation divalent Mg(II) se trouvant en sites tétraédriques et le cation trivalent Al(III) en sites octaédriques. Dans le cas de la magnétite Fe(III) [Fe(III)Fe(II)O<sub>4</sub>], le spinelle est inverse car les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent. Pour ce qui concerne la maghémite, le fer se trouve entièrement dans l'état trivalent ce qui se traduit par l'apparition de lacunes cationiques, notées □.

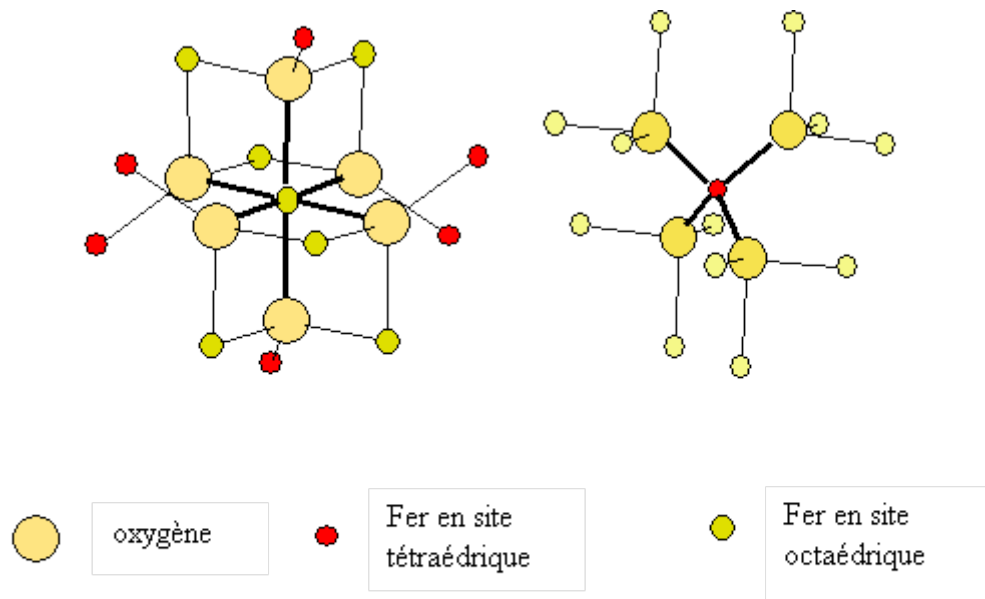


**Figure 11: Structures: magnétite (a), maghémite(b)**

La formule de la maghémite en relation avec celle de la magnétite peut s'écrire :



La maghémite peut être considérée comme une magnétite oxydée. Les structures de la magnétite et de la maghémite présentent évidemment une grande similitude même si leur [groupes spatiaux](#) sont différents.



**Figure 12: Maghémite, magnétite environnement du fer**

La magnétite cristallise dans le [système cubique](#), [groupe d'espace](#) Fd-3m (n° 227),

- $a = 8,396 \text{ \AA}$ .

La présence de lacunes cationiques ordonnées dans la maghémite se traduit par la cristallisation dans le système quadratique de groupe P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 (n° 92) et de paramètres

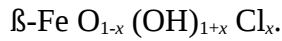
- $a = 8,35 \text{ \AA}$ ,
- $c = 3 \cdot a = 25,05 \text{ \AA}$ .

Les deux structures sont construites à l'aide d'octaèdres FeO<sub>6</sub> et de tétraèdres FeO<sub>4</sub> (Fig. 11). Chaque octaèdre est relié à six autres octaèdres par six côtés et à six différents tétraèdres par six sommets. Quant à l'environnement tétraédrique du fer, chaque tétraèdre est relié à douze octaèdres par ses quatre sommets (fig. 12). L'environnement de l'oxygène est constitué de quatre atomes de fer, trois en sites octaédriques et un en site tétraédrique. Les atomes d'oxygène définissent des couches à [empilement compact](#) de type cubique à faces centrées (**cfc : ABC**)<sup>[19]</sup>. À l'état naturel, la magnétite se présente sous la forme de cristaux gris foncé d'éclat métallique.

### [en:Feroxyhyte](#), [en:Akaganéite](#)

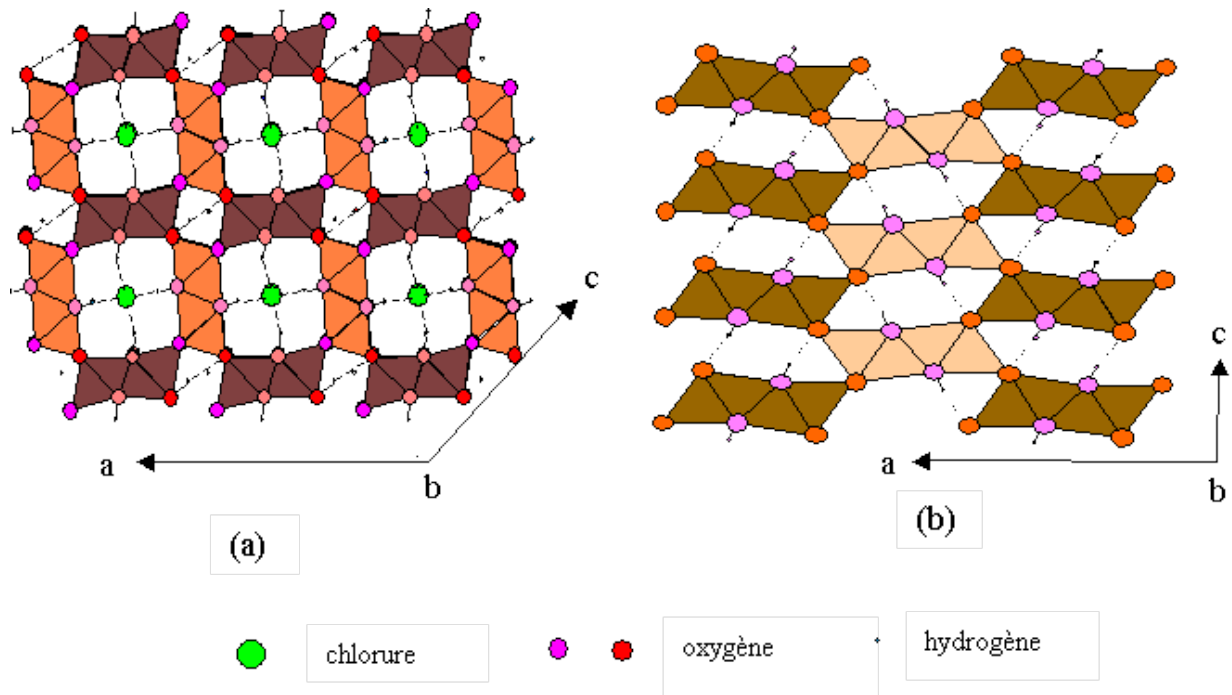
Il existe deux autres composés du fer qui appartiennent à cette famille d'[oxydes](#) et [hydroxydes](#). Il s'agit de la feroxyhyte  $\delta\text{-FeO(OH)}$ , variété de haute pression (on la trouve au fond des océans profonds). Elle est mal connue, notamment sa [structure cristalline](#). Le deuxième composé n'est pas strictement un oxy-hydroxyde de fer car, comme les rouilles vertes, il contient des anions en insertion, notamment le [chlorure](#). Il s'agit de l'[akaganéite](#) de formule:





Elle tire son nom de la mine d'Akagane au [Japon](#). La maille donnée dans le groupe conventionnel C2/m (N° 12) est [monoclinique](#)<sup>[20]</sup> :

- $a = 14,896 \text{ \AA}$ ,
- $b = 3,0339 \text{ \AA}$ ,
- $c = 10,600 \text{ \AA}$ ,
- $\beta = 135,13^\circ$ .



**Figure 13 : comparaison des structures de l'akaganéite (a) et de la goéthite (b)**

L'[akaganéite](#) présente une ressemblance évidente avec la [goéthite](#). Les deux structures sont tridimensionnelles et constituées d'octaèdres  $\text{FeO}_6$ , accolés par paires qui définissent des tunnels se développant suivant le paramètre  $b$ . Dans le cas de la goéthite six octaèdres définissent le tunnel alors que dans l'akaganéite il y en a huit. L'akaganéite développe donc des tunnels beaucoup plus grands que dans la goéthite. Ils peuvent ainsi accueillir des ions [chlorure  \$\text{Cl}^-\$](#) , indispensables pour la cohésion de la structure (voir la figure 13 sur laquelle on a fait figurer les liaisons hydrogène). L'akaganéite joue un rôle dans la [corrosion en milieu marin](#).

## Conclusions

L'exposé précédent a fait le tour des [structures cristallines](#) des différents [hydroxydes](#), oxy-hydroxydes ou [oxydes](#) de [fer](#) en essayant de dégager les similitudes et les relations qui peuvent exister entre ces structures dans le but de tenter de comprendre les processus de formation ou de transformations de ces composés.

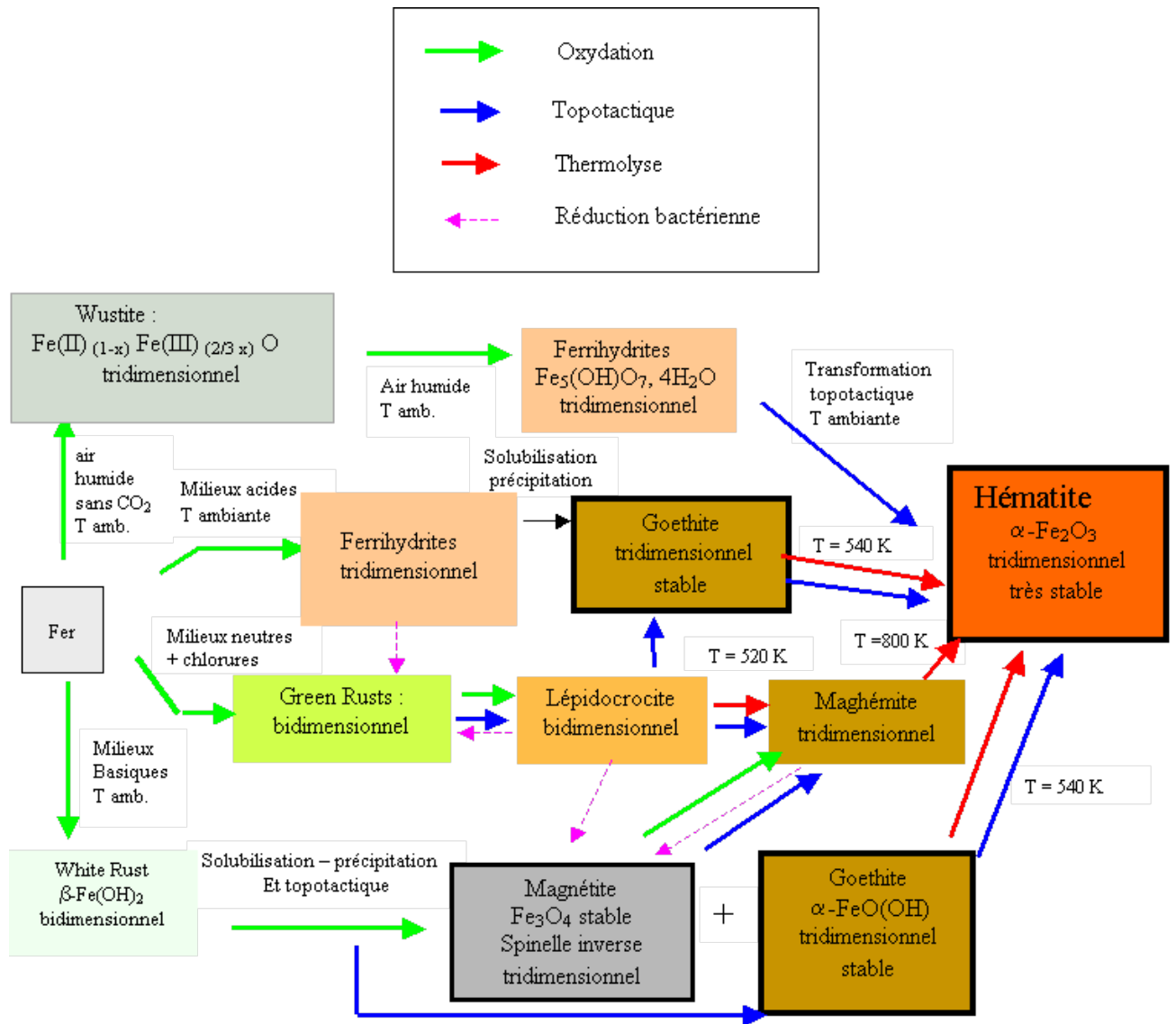
La difficulté est immense car à l'état naturel il n'existe que très rarement des [phases](#) pures. De nombreux [cations](#) autres que le fer et de nombreux [anions](#) interfèrent sur les processus de formation en jouant le rôle de [catalyseur](#) ou un rôle d'[inhibition](#) des [réactions](#). Il faut ajouter à cela, la présence de [bactéries](#) qui tirent l'[énergie](#) nécessaire à leur [métabolisme](#), de la réduction du fer trivalent en fer divalent. Cela se traduit par un retour en arrière dans l'évolution naturelle du fer métallique en milieu oxydant, vers l'état trivalent d'oxydation; l'hématite étant l'oxyde de fer le plus stable et normalement le point final du processus d'[oxydation](#).

Il est donc très difficile de proposer des [schémas](#) exhaustifs permettant d'expliquer la formation de ces composés. Néanmoins quelques hypothèses de transformations basées sur des filiations structurales qui rendent compte de façon plus ou moins satisfaisante de la réalité rencontrée sur le terrain, peuvent être proposées. Ces hypothèses sont rassemblées sur le schéma d'ensemble reporté à la figure 14.

Il semble qu'il existe quatre processus principaux d'oxydation du fer métallique pour aboutir au stade final hématite correspondant à la stabilité thermodynamique la plus élevée :

- [Oxydation](#) à l'[air](#) humide ( à l'abri de [CO<sub>2</sub>](#)),
- Oxydation en [milieux aqueux acides](#),
- Oxydation en milieux aqueux neutres en présence d'[anions](#) notamment [chlorure](#),
- Oxydation en milieux [basiques](#).

Ces différentes routes aboutissent à des phases intermédiaires plus ou moins [métastables](#). L'extrême faiblesse de la [solubilité](#) de toutes ces phases [solides](#) n'exclut pas les transformations de reconstruction par [dissolution](#) et [cristallisation](#) dans la mesure où il existe une différence de solubilité aussi faible soit-elle mais en revanche, elle permet certainement le développement de réactions dans l'état solide lorsqu'il existe des filiations structurales entre les structures de ces composés. Ce type de transformation appelée [Transformation topotactique](#) est parfois le seul argument permettant d'expliquer pourquoi un précurseur donne naissance à une phase particulière plutôt qu'à une autre. Le processus de transformations topotactiques partant de la GR1(Cl) pour donner la **(en)** [maghémite](#) via la [lépidocrocite](#) en est un bon exemple.



**Figure 14 : Hypothèses de transformations du fer**

## Bibliographie

- Y.Cudennec, A. Lecerf, C.R.Acad.Sci.Paris, Chimie 4 (2001) 885-891.
- J.B.Parise, W.G.Marshall, R.I.Smith, H.D.Lutz, H.Möller, Amer. Mineral., 85 (2000) 189-193.
- J.M.R. Génin, C. Ruby, Solid State Sciences, 6 (2004) 705-718.
- Y.Cudennec, A.Lecerf, C.R.Chimie 6 (2003) 437-444 [(en) [lire en ligne](#)].
- A.P. Zhukhlistov, Crystallogr. Rep. 46 (5) (2001) 730–733.
- R.M. Cornell, U. Schwertmann, 1996, The iron oxides structure, properties, reactions, occurrences and uses, V.C.H., Weinheim.
- E. Jansen, A. Kyek, W. Schäfer, U. Schwertmann, Appl. Phys. A74 (2002) pp.1004-1006.
- L. Pauling, S.B. Hendricks, J. Amer. Chem. Soc. 47 (1925) 781–790.

- R.L. Blake, T. Zoltai, R.E. Hessevick, L.W. Finger, U.S. Dept. of Interior, Bureau of Mines, 1970, pp. 1–20.
- Y. Cudennec, A. Lecerf, *Solid State Sciences*, 7 (2005), pp.520-529 [(en) [lire en ligne](#)].
- Y. Cudennec, A. Lecerf, *J.Solid State Chem.*, 179(3) (2006), pp.716-722 [(en) [lire en ligne](#)].
- J.E. Post and V.F. Buchwald, *Amer. Mineralogist*, 76 (1991) pp.272-277.
- Trolard F., Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B., Génin J.-M. R. (1996) Mise en évidence d'un constituant de type «rouilles vertes» dans les sols hydromorphes. Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la «fougérite». *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, ISSN 1251-8050, vol. 323, no12, pp. 1015-1022.
- Trolard, F.; Génin, J.-M. R.; Abdelmoula, M.; Bourrié, G.; Humbert, B.; Herbillon, A. (1997) Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 1107-1111.
- Feder, F.; Trolard, F.; Klingelhofer, G.; Bourrie, G. (2005) In situ Mossbauer spectroscopy: Evidence for green rust (fougerite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, iss. 18, p. 4463-4483.

## Références

1. ↑ Y.Cudennec, A. Lecerf, *C.R.Acad.Sci.Paris, Chimie* 4 (2001) 885-891.
2. ↑ J.B.Parise, W.G.Marshall, R.I.Smith, H.D.Lutz, H.Möller, *Amer. Mineral.*, 85 (2000) 189-193.
3. ↑ Trolard F., Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B., Génin J.-M. R. (1996) Mise en évidence d'un constituant de type «rouilles vertes» dans les sols hydromorphes. Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la «fougérite». *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, ISSN 1251-8050, vol. 323, no12, pp. 1015-1022.
4. ↑ Trolard, F.; Génin, J.-M. R.; Abdelmoula, M.; Bourrié, G.; Humbert, B.; Herbillon, A. (1997) Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 1107-1111.
5. ↑ Feder, F.; Trolard, F.; Klingelhofer, G.; Bourrie, G. (2005) In situ Mossbauer spectroscopy: Evidence for green rust (fougerite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, iss. 18, p. 4463-4483.
6. ↑ Trolard F., Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B., Génin J.-M. R. (1996) Mise en évidence d'un constituant de type «rouilles vertes» dans les sols hydromorphes. Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la «fougérite». *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, ISSN 1251-8050, vol. 323, no12, pp. 1015-1022.
7. ↑ Trolard, F.; Génin, J.-M. R.; Abdelmoula, M.; Bourrié, G.; Humbert, B.; Herbillon, A. (1997) Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 1107-1111.
8. ↑ Y.Cudennec, A.Lecerf, *C.R.Chimie* 6 (2003) 437-444 [(en) [lire en ligne](#) [\[archive\]](#) [\[archive\]](#)].
9. ↑ A.P. Zhukhlistov, *Crystallogr. Rep.* 46 (5) (2001) 730–733.
10. ↑ R.M. Cornell, U. Schwertmann, 1996, *The iron oxides structure, properties, reactions, occurrences and uses*, V.C.H., Weinheim.
11. ↑ E. Jansen, A. Kyek, W. Schäfer, U. Schwertmann, *Appl. Phys.* A74 (2002) pp.1004-1006.
12. ↑ Marc Michel, Lars Ehm, Sytle M. Antao, Peter L. Lee, Peter J. Chupas, Gang Liu, Daniel R. Strongin, Martin A. A. Schoonen, Brian L. Phillips, John B. Parise, *Science* 316(5832) (2007) pp.1726-1729. [(en) [lire en ligne](#) [\[archive\]](#) [\[archive\]](#)]
13. ↑ D.G. Rancourt\* and J.-F. Meunier, *American Mineralogist*, Volume 93(2008) pages 1412–1417. [(en) [lire en ligne](#) [\[archive\]](#) [\[archive\]](#)]
14. ↑ L. Pauling, S.B. Hendricks, *J. Amer. Chem. Soc.* 47 (1925) 781–790.

15. [↑](#) R.L. Blake, T. Zoltai, R.E. Hessevick, L.W. Finger, U.S. Dept. of Interior, Bureau of Mines, 1970, pp. 1–20.
16. [↑](#) Y. Cudennec, A. Lecerf, Solid State Sciences, 7 (2005), pp.520-529 [ **(en)** [lire en ligne](#) [\[archive\]](#) [\[archive\]](#)].
17. [↑](#) Y. Cudennec, A. Lecerf, J.Solid State Chem., 179(3) (2006), pp.716-722 [ **(en)** [lire en ligne](#) [\[archive\]](#) [\[archive\]](#)].
18. [↑](#) Y. Cudennec, A. Lecerf, Solid State Sciences, 7 (2005), pp.520-529 [ **(en)** [lire en ligne](#) [\[archive\]](#) [\[archive\]](#)].
19. [↑](#) Y. Cudennec, A. Lecerf, Solid State Sciences, 7 (2005), pp.520-529 [ **(en)** [lire en ligne](#) [\[archive\]](#) [\[archive\]](#)].
20. [↑](#) J.E. Post and V.F. Buchwald, Amer. Mineralogist, 76 (1991) pp.272-277.