

Green rusts, fougérite and proto-oxyhydroxides : a reevaluation of their relations on the basis of a consistent set of thermodynamic data for iron

Ben Nacib, J., Bourrié, G., Ben Thayer, B. and Trolard, F.

Abstract

Many works show that green rusts are more complex synthetic compounds than previously considered and that their composition extends towards oxyhydroxides, by an oxolation process incompatible with the “true” green rust structure. This work aims to reevaluate structural formulas of GRs and to separate true GRs from “protooxyhydroxides” ; It is proposed to consider as “true” GRs those compounds in which sheets consist of a brucitic layer, with an ideal structural formula $[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{+x} [\text{A}^*n\text{H}_2\text{O}]^{-x}$ where $1/4 \leq x \leq 1/3$. For compounds in which $1/3 \leq x \leq 1$, the mineral undergoes a progressive oxolation. The excess positive charge is neutralized locally so that the global sheet charge remains constant, namely $1/3$ with a different structural formula $[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{7/3-x}\text{O}_{x-1/3}]^{1/3} [\text{A}^*n\text{H}_2\text{O}]^{-1/3}$. These latter compounds are not Green Rusts, as they are not hydroxides, but intermediate products between true GRs and oxyhydroxides, we propose to refer to as proto-oxyhydroxides. The final product of the partial oxolation is lepidocrocite (γ -FeOOH) for x between $2/3$ and 1 . The implications on pathways of formation of Fe oxides are then drawn.

Key words: oxolation, “true” green rust, protooxyhydroxides, lepidocrocite.

Résumé:

De nombreux travaux montrent que les rouilles vertes sont des composés synthétiques plus complexes que précédemment et que leur composition s'étend vers les oxyhydroxydes, par un processus d'oxolation incompatible avec la structure de rouille verte "vraie". Ce travail a pour objectif de réévaluer les formules structurales des GR et de distinguer entre les vraies GR et les "protoxyhydroxydes"; Il est proposé de considérer comme "vraies" GR les composés dans lesquels les feuillettes sont constitués d'une couche brucite, avec une formule structurale idéale $[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{+x} [\text{A}^*n\text{H}_2\text{O}]^{-x}$ où $1/4 \leq x \leq 1/3$. Pour les composés où $1/3 \leq x \leq 1$, le minéral subit une oxolation progressive. La charge positive en excès est neutralisée *localement* de sorte que la charge globale du feuillet reste constante, c'est-à-dire $1/3$ avec $[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_{7/3-x}\text{O}_{x-1/3}]^{1/3} [\text{A}^*n\text{H}_2\text{O}]^{-1/3}$. Ces derniers composés ne sont pas des Rouilles Vertes, puisqu'ils ne sont pas des hydroxydes, mais des produits intermédiaires entre les vrais GR et les oxyhydroxydes, que nous proposons de désigner sous le nom de protoxyhydroxydes. Le produit final de l'oxolation partielle est la lepidocrocite (γ -FeOOH)

pour x entre $2/3$ et 1 . Les implications sur les voies de formation des oxydes de Fe sont ensuite établies.

Mots clés : oxolation, « vrais »rouilles vertes, protooxyhydroxides, lépidocrocite.