

MARIO COLLEPARDI (\*), LUIGI MASSIDDA (\*\*), GIOVANNI ROSSI (\*\*\*)

## CRISTALLIZZAZIONE DI GOETHITE ED EMATITE PER INVECCHIAMENTO DEL GELO DI IDROSSIDO FERRICO

RIASSUNTO. — Sono state studiate le trasformazioni morfologiche a 100°C del gelo di idrossido ferrico precipitato ed invecchiato a diversi pH, con e senza alcuni sali aggiunti con differenti modalità.

All'aumentare del pH diminuiscono i cristalli di ematite dal contorno rombico ed aumenta la goethite ad abito fondamentalmente aciculare. L'effetto dell'aggiunta dei sali sul processo di invecchiamento del gelo di idrossido ferrico dipende: a) dal pH; b) dal tipo di sale; c) dal numero di lavaggi con acqua ai quali si è sottoposto il gelo dopo la precipitazione.

Viene proposta una nuova interpretazione sull'effetto ritardante esercitato dagli anioni degli acidi organici dei terreni sulla cristallizzazione degli idrossidi di ferro.

### Introduzione.

Lo studio della trasformazione dell'idrossido di ferro amorfo nei prodotti cristallini ematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e goethite ( $\alpha$ -FeOOH) è stato oggetto di numerose ricerche per l'interesse che riveste nelle più svariate discipline: in geochimica [1, 2, 3], con particolare riferimento alla genesi dei cosiddetti « red beds »; nell'industria dei pigmenti [4]; in mineralurgia, sia in relazione agli effetti derivanti dalla formazione di incrostazioni di ossidi di ferro sui granuli dei minerali sul loro comportamento nella flottazione [5], sia in relazione ai prodotti finali dei processi di lisciviazione microbica dei solfuri di ferro [6, 7]; nella preparazione di supporti catalitici e di catalizzatori [8]; ed in-

---

(\*) Istituto di Chimica Applicata ed Industriale. Facoltà di Ingegneria, Università di Roma.

(\*\*) Istituto di Chimica Applicata e di Metallurgia. Facoltà di Ingegneria, Università di Cagliari.

(\*\*\*) Istituto di Arte Mineraria e Preparazione dei minerali. Facoltà di Ingegneria, Università di Cagliari.

fine in pedologia [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Anche gli autori del presente lavoro stanno conducendo da qualche tempo indagini sulla detta trasformazione ed hanno pubblicato alcune note [15, 16] riguardanti la cinetica della trasformazione.

Nel presente lavoro sono riportate le caratteristiche morfologiche degli ossidi ferrici cristallini ottenuti per invecchiamento a 100°C del gelo di idrossido ferrico in presenza e non di elettroliti a diversi valori di pH.

### Parte sperimentale.

Il programma della ricerca è stato articolato in due serie di esperimenti, riguardanti la prima l'effetto del pH e la seconda quello degli elettroliti.

Prima serie: i geli di idrossido ferrico sono stati precipitati a 25°C aggiungendo goccia a goccia una soluzione di NaOH ad una soluzione 0,10 M di FeCl<sub>3</sub> fino a raggiungere un determinato valore di pH (5,3 - 8,2 - 10 - 12 - 13,8) misurato con potenziometro Beckman tipo Expandomatie SS-2 (pH 5,3 - 8,2 - 10) o titrimetricamente (pH 12 e 13,8).

Le sospensioni sono state quindi lavate, fino a scomparsa dello ione Cl<sup>-</sup>, con soluzioni di NaOH aventi lo stesso pH. La sospensione a pH 5,3 è stata lavata con H<sub>2</sub>O distillata. Dopo l'ultimo lavaggio, le sospensioni sono state portate a volume, impiegando H<sub>2</sub>O o soluzioni di NaOH, cosicchè il contenuto di solido fosse circa 8 g di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per litro di sospensione. Tutte le operazioni sono state condotte in « glove-box » riempito di N<sub>2</sub> per evitare la contaminazione dei preparati con la CO<sub>2</sub> dell'atmosfera.

I campioni ottenuti a diversi pH sono stati tutti invecchiati a 100°C mediante ebollizione a ricadere in beute da 250 cc, munite di refrigerante e di valvola a calce sodata per impedire l'ingresso della CO<sub>2</sub>. Il tempo intercorso tra la fine della precipitazione e l'inizio dell'invecchiamento, impiegato per il lavaggio dei campioni, è stato in ogni caso di due giorni.

Alla fine del processo di invecchiamento le sospensioni sono state filtrate. I solidi ottenuti sono stati lavati con soluzione di NH<sub>4</sub>OH 1:1, essiccati in stufa a 105°C, sottoposti all'analisi ai raggi X con un diffrattometro XRD5 della General Electric ed osservati ai microscopi elettronici Philips ME 100 e ME 300.

Per le osservazioni al microscopio elettronico il materiale da esaminare è stato disperso in acqua distillata od in alcool ed una goccia della dispersione così ottenuta è stata depositata mediante un'ansa di vetro su una griglia normale da 200 maglie previamente ricoperta con una pellicola di FORMVAR; dopo evaporazione del liquido a tempe-

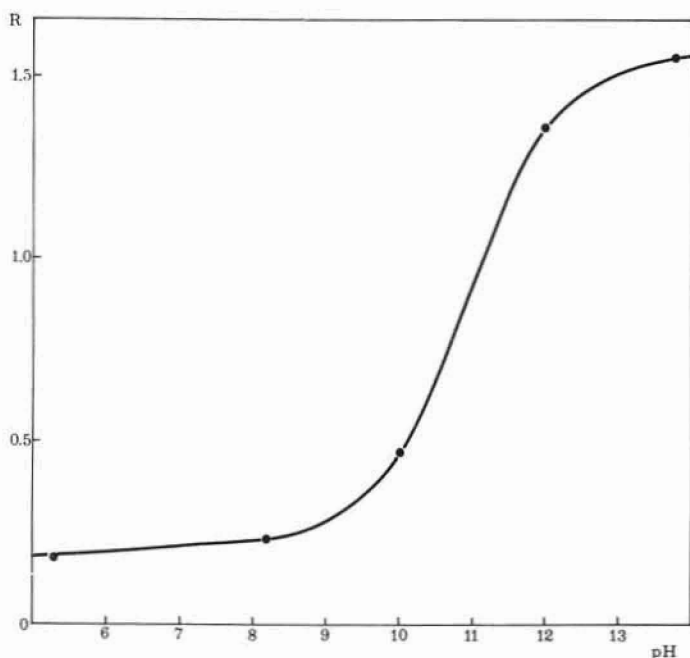


Fig. 1. — Effetto del pH sul rapporto R (intensità dei riflessi di goethite/intensità dei riflessi di ematite).

ratura ambiente sotto campana di vetro, la griglietta è stata sottoposta in evaporatore a spruzzamento con carbone di storta. Le grigliette così preparate sono state introdotte nel microscopio e osservate.

Seconda serie: limitatamente ai geli preparati a pH 5,3 e 12 il numero dei lavaggi è stato fatto variare fino a un massimo di diciannove, cosicchè fosse possibile valutare l'effetto dell'elettrolita in relazione alla quantità residua di ioni  $\text{Cl}^-$  provenienti da  $\text{FeCl}_3$ . Per ogni lavaggio sono stati impiegati 65 cc di acqua o di soluzione di NaOH per 1 g circa di gelo espresso come  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dopo l'ultimo lavaggio, al

solido è stato aggiunto acqua o soluzione di NaOH ( $\text{pH} = 12$ ) o soluzioni elettrolitiche ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ), cosicchè la sospensione contenesse 8 g di idrossido, espresso come  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , per litro di soluzione. Poichè nessuno dei suddetti elettroliti è in grado di ridurre lo ione  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ , non si è preso in considerazione l'effetto del pH sul potenziale di ossido-riduzione  $E_h$ .

Le soluzioni elettrolitiche sono state aggiunte in modo che le concentrazioni nelle sospensioni risultassero 1,80 N. Le condizioni di invecchiamento ed i procedimenti d'indagine ed analitici sono uguali a quelli descritti per la prima serie. Inoltre, e limitatamente alle sospensioni non additivate con elettroliti, si è determinato il contenuto di  $\text{Cl}^-$  in soluzione mediante elettrodo a membrana Amel per cloruri.

### Risultati e discussione.

#### a) Effetto del pH.

Nella fig. 1 è mostrata, in funzione del pH, il rapporto R tra le intensità ai raggi X dei riflessi a  $d = 2,45 \text{ \AA}$  e  $d = 2,69 \text{ \AA}$  appartenenti rispettivamente alla goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) ed all'ematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Le analisi diffrattometriche sono state effettuate dopo un invecchiamento a  $100^\circ\text{C}$  di 48 ore, dopo un tempo cioè sufficiente a completare praticamente la formazione degli ossidi cristallini, come si è potuto dedurre dalle cinetiche di invecchiamento del gelo di idrossido ferrico [16]. Si può osservare che all'aumentare del pH aumenta il rapporto  $\alpha\text{-FeOOH}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e che la variazione è molto brusca intorno a pH 11. Si potrebbe pensare che all'aumentare della concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  in soluzione diminuisca la quantità di ematite, cioè di un ossido privo di gruppi  $\text{OH}^-$ , mentre aumenti quella di goethite e cioè di un idrossido contenente gruppi  $\text{OH}^-$ .

I risultati ottenuti nel presente lavoro non sono del tutto concordanti con quelli ottenuti da SCHWERTMANN [17], il quale ha trovato che, per invecchiamento a  $100^\circ\text{C}$  del gelo di idrossido ferrico, si forma una miscela di  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ed  $\alpha\text{-FeOOH}$  (con prevalenza del primo) a pH inferiore a 12, e solo  $\alpha\text{-FeOOH}$  a pH più elevati. L'apparente disaccordo tra i dati di questo lavoro e quelli riportati da SCHWERT-

MANN può essere ascritto alle diverse condizioni sperimentali nelle quali è stato eseguito l'invecchiamento del gelo. Infatti, SCHWERTMANN ha precipitato tutti i campioni allo stesso pH, ha lavato i precipitati con acqua e quindi ha invecchiato i campioni a diversi pH. Una funzione

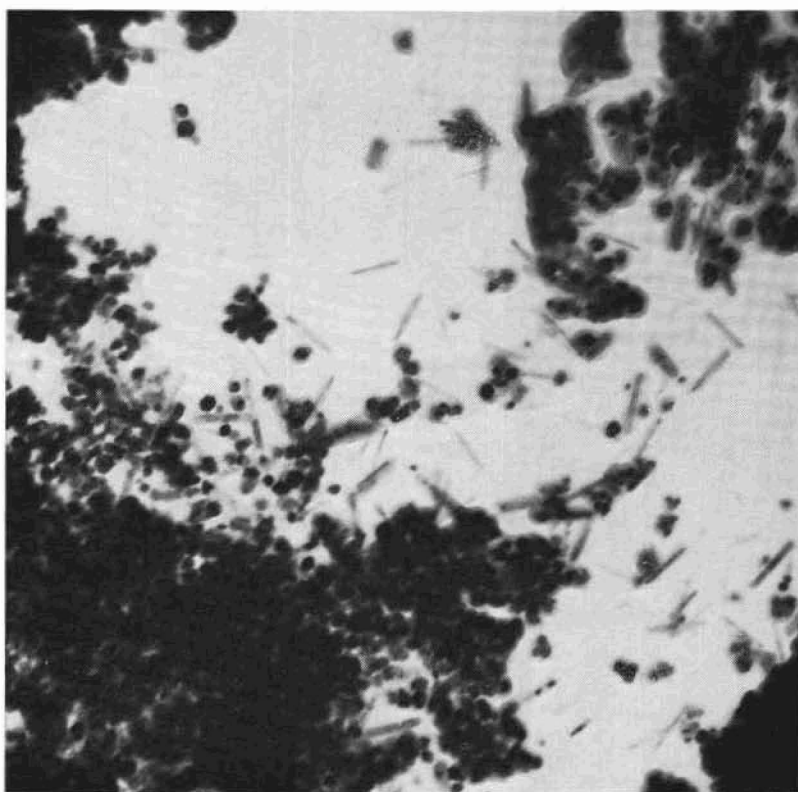


Fig. 2. — Micrografia del gelo di idrossido ferreo invecchiato a pH 5,3 per 48 ore dopo lavaggio fino a scomparsa di  $\text{Cl}^-$ .

molto importante può essere svolta inoltre, dalla  $\text{CO}_2$  dell'aria, in quanto il summenzionato Autore non ha eseguito tutte le operazioni fuori dal contatto dell'aria.

Le micrografie delle figg. 2, 3, 4 e 5 mostrano i campioni invecchiati a  $100^\circ\text{C}$  per 48 ore rispettivamente a pH 5,3 - 10 - 12 e 13,8.

Esse confermano i risultati ottenuti con l'analisi ai raggi X riportati nella fig. 1. Si può osservare infatti, che all'aumentare del pH aumenta la quantità di cristallini aciculari tipici della goethite, mentre diminuisce quella delle particelle con aspetto poligonale approssimati-

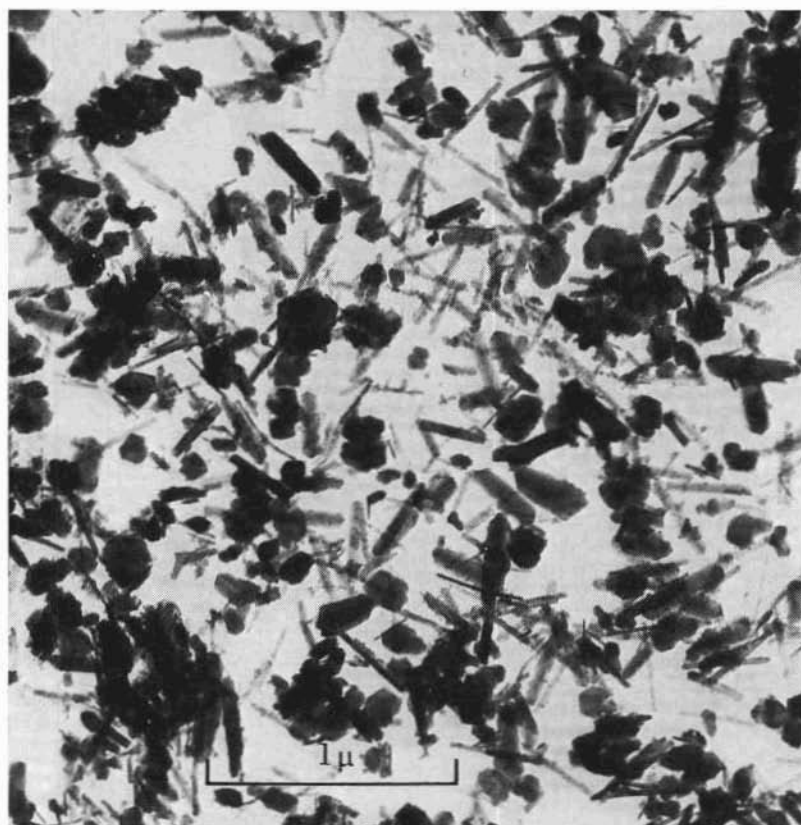


Fig. 3. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 10 per 48 ore dopo lavaggio fino a scomparsa di  $\text{Cl}^-$ .

vamente regolare. Con l'osservazione a maggiori ingrandimenti si è potuto precisare il carattere morfologico di queste ultime particelle che, nella maggioranza dei casi, si presentano con un contorno rombico (fig. 6).

b) *Effetto degli elettroliti.*

Secondo WEISER e MILLIGAN [18] l'aggiunta di un sale ad un gelo di idrossido ferrico, lavato con acqua fino a scomparsa di ioni  $\text{Cl}^-$  secondo il test all' $\text{AgNO}_3$ , ritarda la velocità di trasformazione del gelo

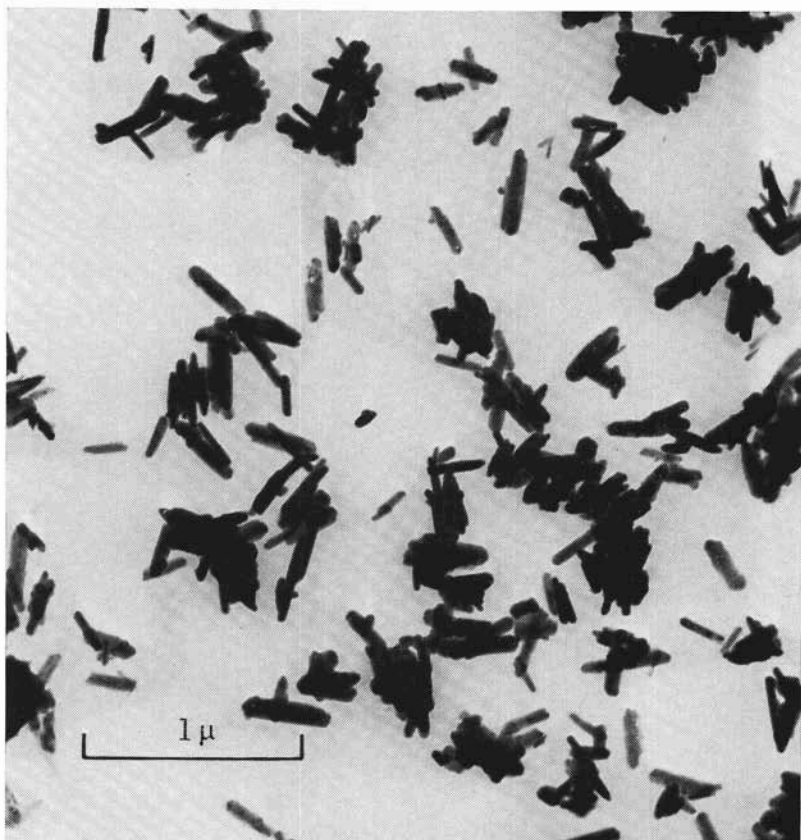


Fig. 4. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 12 per 48 ore dopo lavaggio fino a scomparsa di  $\text{Cl}^-$ .

in ematite. I risultati ottenuti dagli autori del presente lavoro hanno indicato [15], al contrario, un forte effetto accelerante sulla stessa trasformazione esercitato da alcuni sali (per es.  $\text{NaCl}$ ) aggiunti al gelo non sottoposto ad alcun lavaggio. In un successivo lavoro [16], gli au-

tori di questa nota hanno tentato di spiegare l'apparente discordanza di questi risultati esaminando l'effetto dell'aggiunta dei sali sulla cinetica di formazione degli ossidi di ferro cristallini in relazione al numero di lavaggi ai quali veniva sottoposto il gelo prima dell'invec-

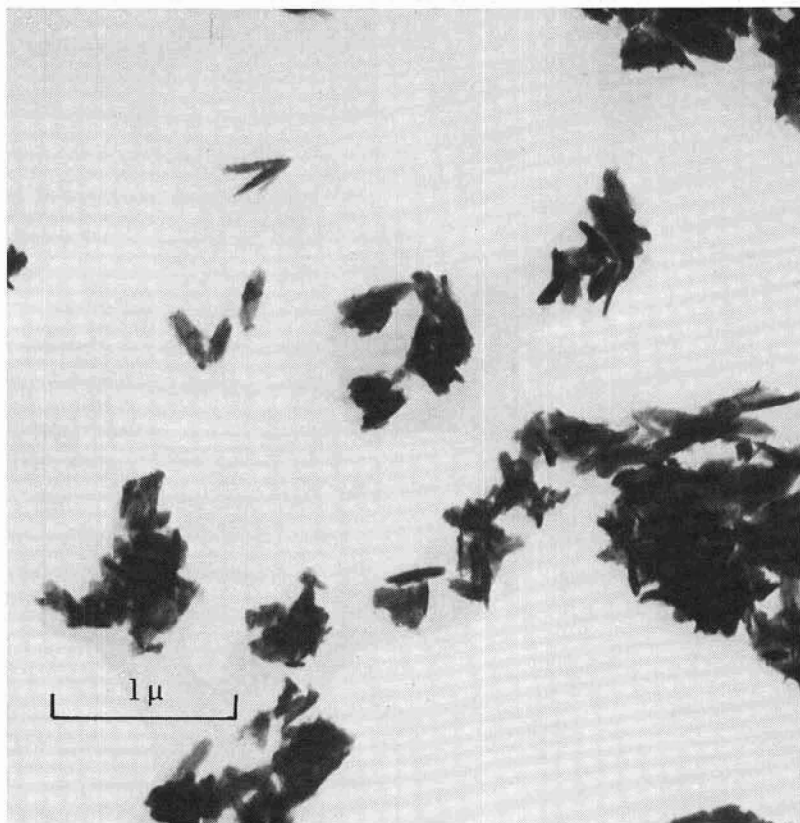


Fig. 5. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 13,8 per 48 ore dopo lavaggio fino a scomparsa di  $\text{Cl}^-$ .

chiamento, e subito dopo la precipitazione dell'idrossido a partire da  $\text{FeCl}_3$  per aggiunta di  $\text{NaOH}$ . Le analisi per diffrazione dei raggi X dei campioni invecchiati a  $100^\circ\text{C}$  hanno portato alle seguenti conclusioni [16]:

1) l'aggiunta della maggior parte degli elettroliti (ad eccezione di alcuni, dei quali sarà discusso in seguito) ad un gelo di idrossido



ferrico, precipitato a pH 5,3, provoca un marcato effetto accelerante sulla formazione di ematite, purchè l'invecchiamento del gelo non sia preceduto da alcun lavaggio con acqua. L'effetto accelerante diminuisce progressivamente se, prima dell'aggiunta del sale, si sottopone il gelo a un numero crescente di lavaggi, che hanno come risultato l'eliminazione dello ione  $\text{Cl}^-$  proveniente dall' $\text{FeCl}_3$  da cui il gelo è stato

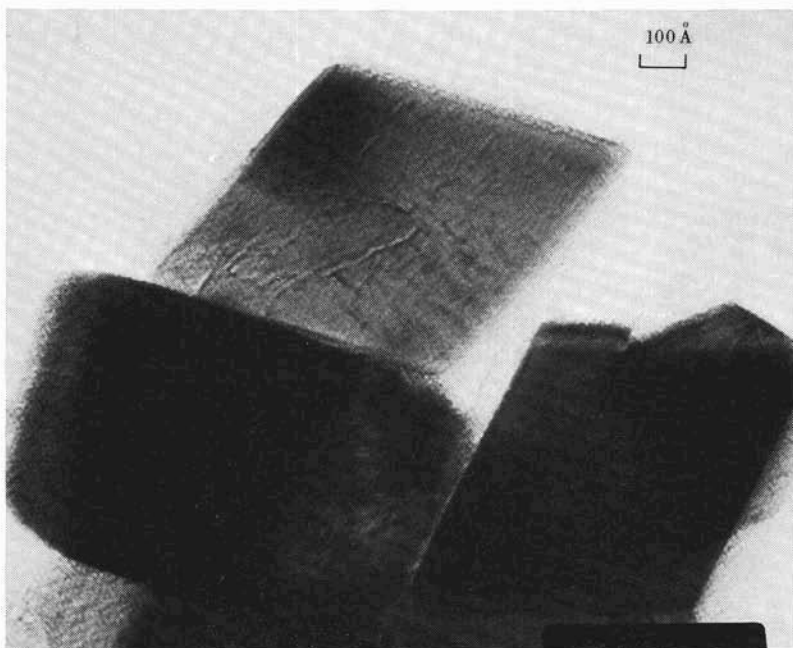


Fig. 6. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 5,3 per 48 ore dopo lavaggio fino a scomparsa di  $\text{Cl}^-$ .

precipitato. Quando la concentrazione del  $\text{Cl}^-$  nella fase liquida in cui avviene l'invecchiamento scende al disotto di un determinato valore, l'aggiunta del sale provoca una diminuzione della velocità di formazione dell'ematite;

2) indipendentemente dal numero dei lavaggi, l'aggiunta del sale impedisce la formazione di goethite se la precipitazione e l'invecchiamento del gelo sono condotti a pH 5,3, in condizioni, cioè, favorevoli alla formazione di ematite (fig. 1);

3) se la precipitazione e l'invecchiamento sono eseguiti a pH più favorevoli alla formazione di goethite (per es. pH 12) l'aggiunta del sale ad un gelo non lavato non ha praticamente alcun effetto nè sulla cinetica di trasformazione nè sul tipo di ossido ottenuto.

Nella presente nota viene ora fornita una ulteriore evidenza sperimentale, mediante le microfotografie dei preparati, delle conclusioni riassunte nei punti 1-3 di questo paragrafo. Le microfotografie elettroniche riportate nelle figg. da 7 a 12 si riferiscono a campioni di gelo invecchiati per 8 ore dopo essere stati sottoposti a un numero crescente di lavaggi (4, 10 e 19) con e senza aggiunta di NaCl. Si può osservare che nei campioni lavati 4 volte (figg. 7-8) e 10 volte (figg. 9-10), l'aggiunta del sale provoca una più abbondante formazione di ematite sotto forma di aggregati della dimensione di 500-1000 Å dal contorno rombico (figg. 8 e 10), unitamente ad altri, meno frequenti, dal contorno esagonale. Tutti gli aggregati, in maggior misura quelli tondeggianti ed in minore quelli dal contorno regolare, appaiono costituiti da subunità delle dimensioni di circa 50-100 Å, molto simili ai campioni osservati da TOWE e BRADLEY [19] ed ottenuti per idrolisi a 85°C di nitrato ferrico. Un tempo più lungo di invecchiamento (per es. 48 ore) porta alla formazione di particelle di circa 500-1000 Å dal contorno poligonale più netto nelle quali non sono più individuabili le summenzionate subunità (fig. 6).

Nel campione lavato 19 volte (figg. 11-12), l'aggiunta del sale rende più lenta la formazione di ematite sotto forma di aggregati dal contorno poligonale approssimativamente regolare.

La concentrazione del  $\text{Cl}^-$  nella fase liquida dei campioni non additivati con NaCl è risultata pari a circa  $3 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$  e  $1,8 \cdot 10^{-5}$  M rispettivamente nei campioni lavati 4, 10 e 19 volte. Questi risultati confermano, quindi, che l'effetto dell'aggiunta del sale è fortemente dipendente dalla concentrazione dello ione  $\text{Cl}^-$  residuo (proveniente dall' $\text{FeCl}_3$ ) presente nella fase liquida. WEISER e MILLIGAN hanno lavato il gelo di idrossido ferrico fino a scomparsa del  $\text{Cl}^-$  con il test dell' $\text{AgNO}_3$ , e probabilmente la concentrazione del cloruro residuo nella sospensione invecchiata è risultata minore di  $1 \cdot 10^{-5}$  M. In queste condizioni i risultati di questo lavoro sono in accordo con quelli ottenuti da WEISER e MILLIGAN e mostrano un effetto ritardante del sale sulla formazione di ematite.

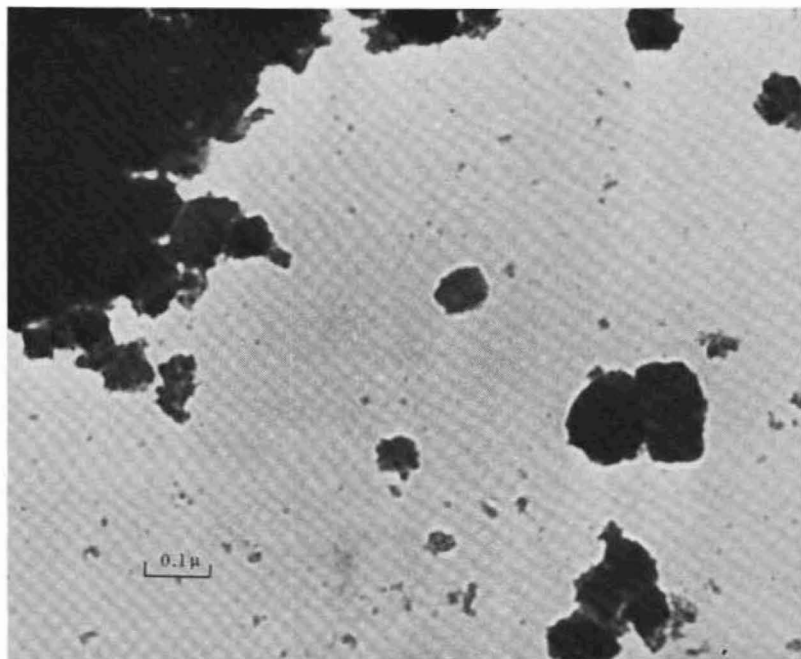


Fig. 7. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 5,3 per 8 ore (4 lavaggi).

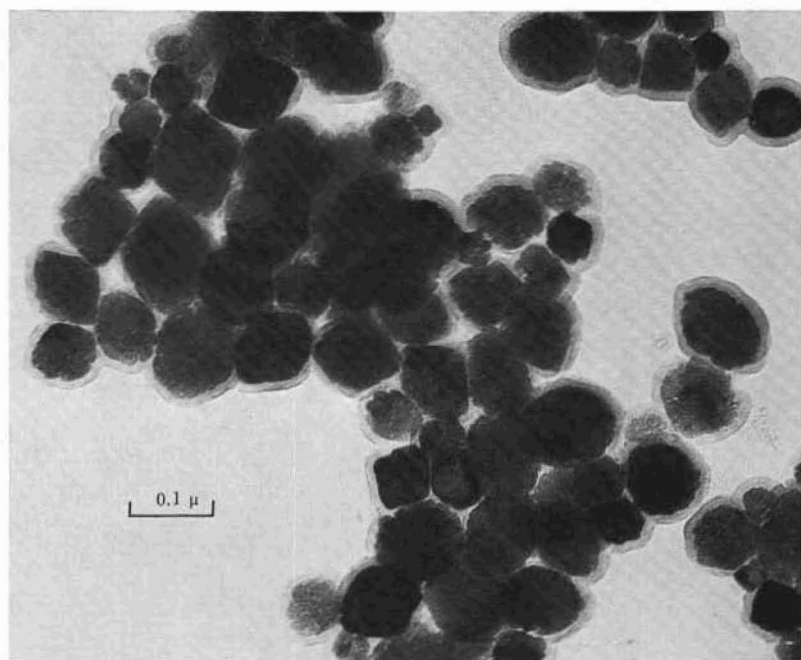


Fig. 8. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 5,3 per 8 ore (4 lavaggi + NaCl).

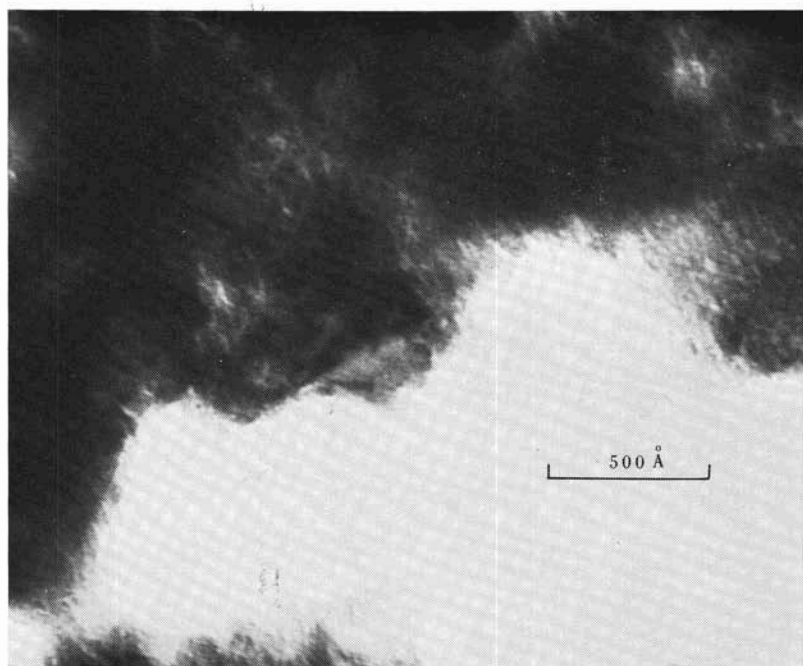


Fig. 9. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 5,3 per 8 ore (10 lavaggi).

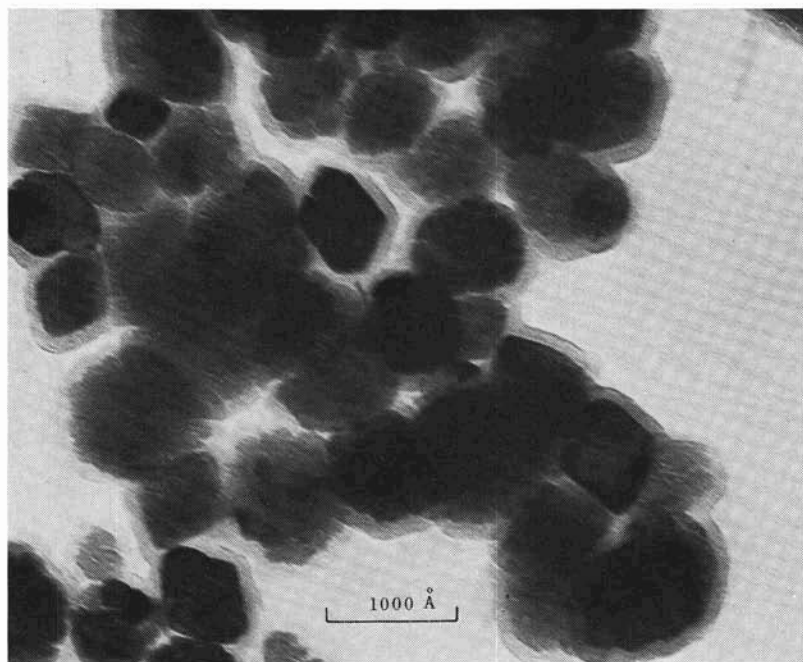


Fig. 10. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 5,3 per 8 ore (10 lavaggi + NaCl).

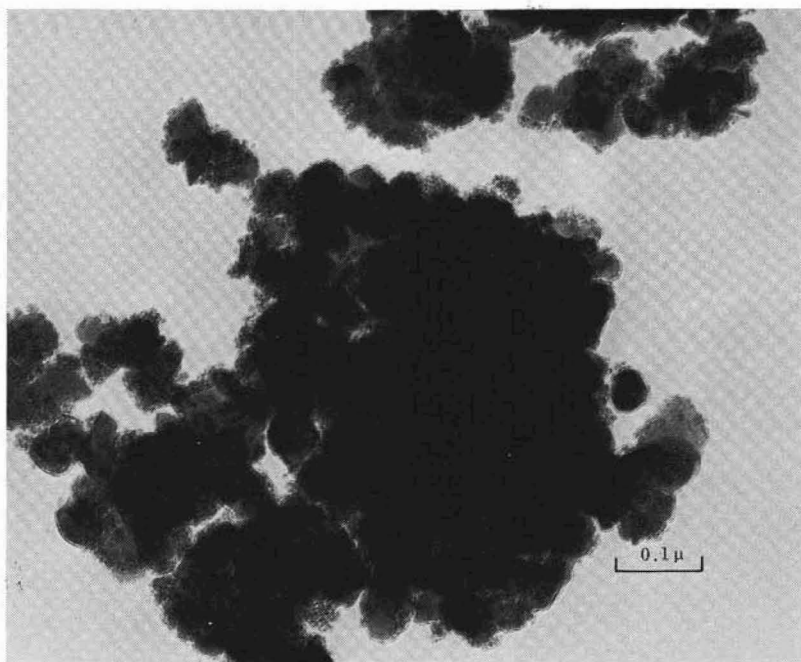


Fig. 11. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 5,3 per 24 ore (19 lavaggi).

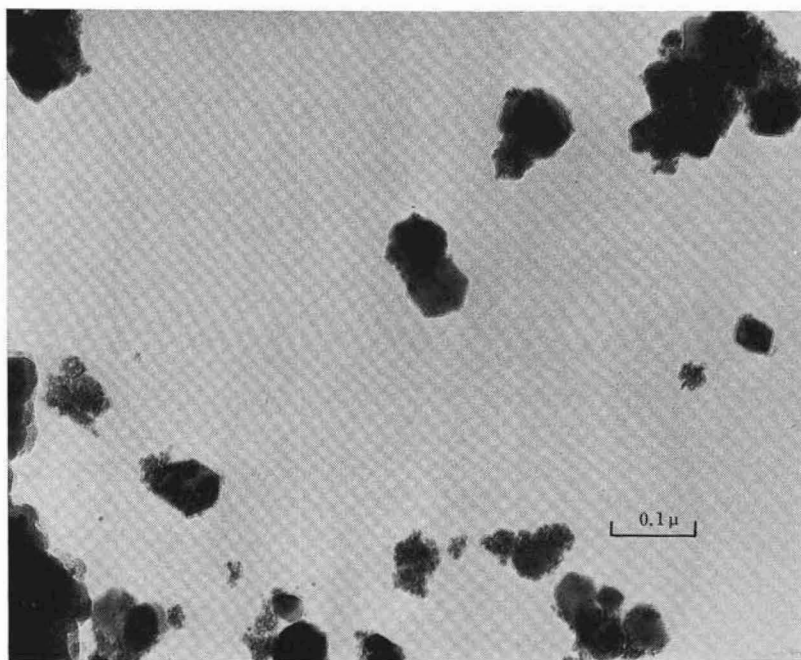


Fig. 12. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 5,3 per 24 ore (19 lavaggi + NaCl).

TABELLA 1. — *Effetto degli elettroliti e del numero dei lavaggi sulla trasformazione del gelo di idrossido ferrico in ematite.*

(Invecchiamento a 100°C per 8 ore)

Numero dei lavaggi Elettrolita aggiunto	10	13	16	19
Nessuno	8	7	6,5	6
LiCl	76	—	—	—
NaCl	68	14	9	1
KCl	60	11	8	1
CsCl	39	—	—	—
NaF	0	—	—	—
NaBr	12	8	5	1
KBr	—	7	3	1
MgCl <sub>2</sub>	90	28	17	4
CaCl <sub>2</sub>	94	29	15	4
SrCl <sub>2</sub>	90	28	15	3
BaCl <sub>2</sub>	80	22	15	3
NaNO <sub>3</sub>	12	—	—	—
Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	0	—	—	—

A conferma dei risultati ottenuti con l'analisi ai raggi X [16], in tutti i campioni preparati e invecchiati a pH 5,3 con l'aggiunta di un elettrolita non è mai stato possibile osservare al microscopio elettronico i cristallini di goethite dal caratteristico abito aciculare. Tuttavia, se l'invecchiamento è eseguito a pH più elevati (per es. pH 12), nè gli effetti del lavaggio (figg. 4 e 13), nè l'aggiunta di NaCl (figg. 13 e 14), impediscono la formazione di goethite sotto forma di cristalli aciculari lunghi qualche decimo di  $\mu\text{m}$  e spessi qualche centinaio di Å.

Nelle micrografie delle figg. 15 e 16 sono mostrati due campioni ottenuti per invecchiamento a pH 5,3 del gelo non lavati ed additivati rispettivamente con  $\text{CaCl}_2$  ed  $\text{NaF}$ . L'aggiunta del primo elettrolita esercita una notevole azione accelerante sul processo di formazione del-

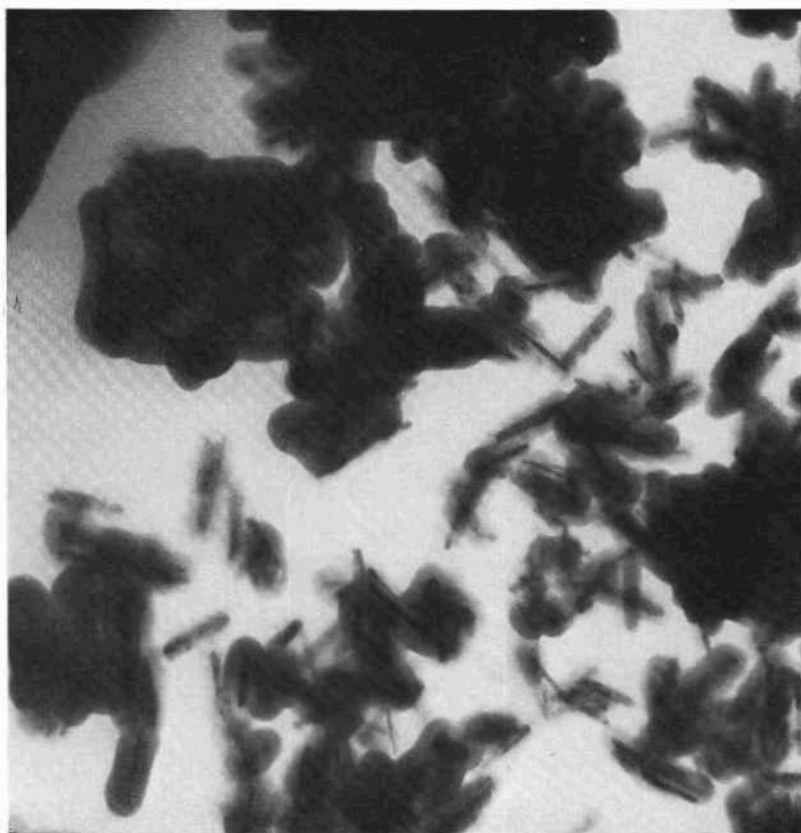


Fig. 13. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 12 per 48 ore (nessun lavaggio).

l'ematite, la forma delle cui particelle è sostanzialmente simile a quella osservata in presenza di  $\text{NaCl}$ . In modo analogo si sono comportati numerosi altri elettroliti (quali per es.:  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ) e gli effetti acceleranti più pronunciati sono stati osservati, a parità di concentrazione equivalente, per i sali con cationi bivalenti. Anche in presenza di questi sali non si sono mai po-

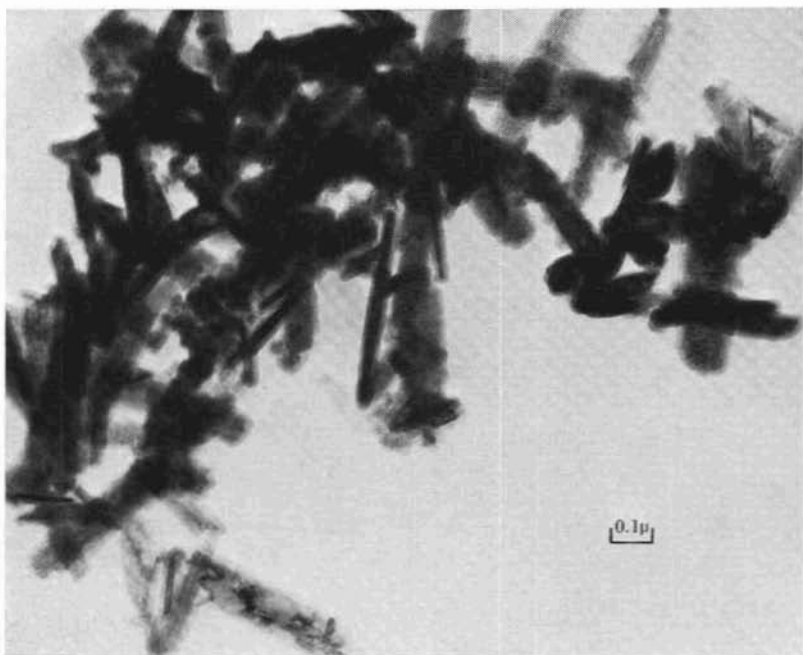


Fig. 14. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 12 per 48 ore (nessun lavaggio).

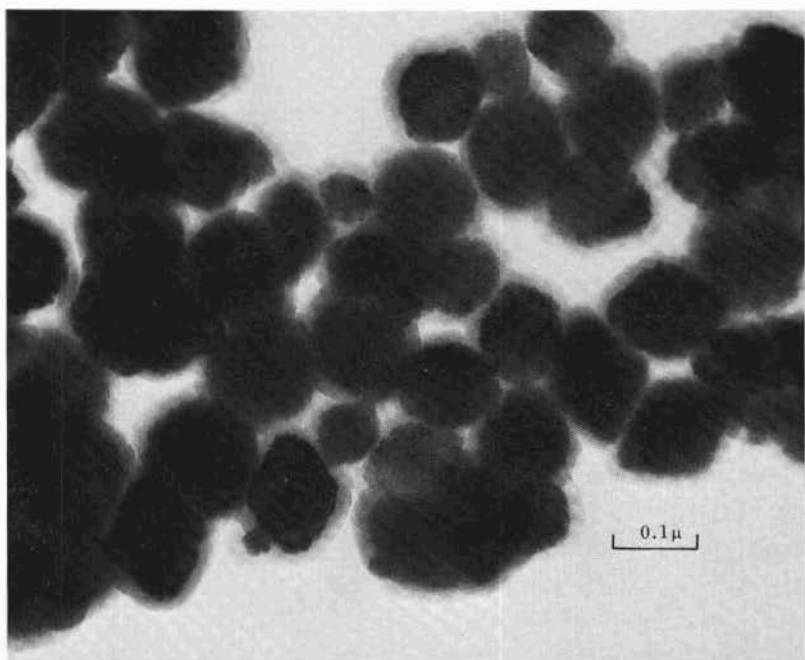


Fig. 15. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 5,3 per 8 ore (nessun lavaggio +  $\text{CaCl}_2$ ).



tute osservare le caratteristiche particelle aciculari di goethite. Il fluoruro di sodio (come anche il tartrato di sodio) invece presenta un notevole effetto ritardante sul processo di formazione di entrambi gli ossidi cristallini, e la micrografia della fig. 16 illustra molto bene questo effetto: sono completamente assenti sia i cristallini aciculari di goethite sia quelli dal contorno rombico di ematite. Si possono individuare

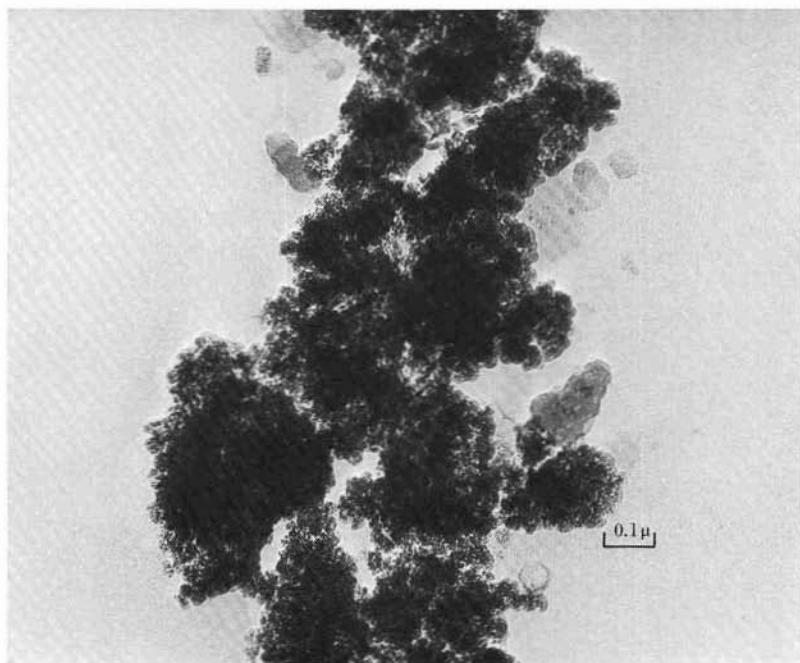


Fig. 16. — Micrografia del gelo di idrossido ferrico invecchiato a pH 5,3 per 24 ore (nessun lavaggio + NaF).

invece aggregati di dimensione variabile dal contorno irregolare costituiti da subunità di circa 100 Å. Poiché sia il fluoruro sia il tartrato sono due anioni capaci di formare complessi molto stabili [20] con lo ione  $Fe^{+3}$ , l'effetto ritardante di questi due sali potrebbe suggerire l'ipotesi che la trasformazione da gelo in ossidi cristallini possa avvenire per dissoluzione e riprecipitazione degli ioni  $Fe^{+3}$  dalla fase liquida.

L'effetto ritardante del tartrato è in accordo con i risultati ottenuti da SCHWERTMANN [14] il quale ha potuto accertare che gli acidi

organici contenuti nei terreni vegetali rallentano la cristallizzazione dell'idrossido ferrico amorfo. Egli attribuisce questo effetto alla presenza di anioni di acidi organici che verrebbero adsorbiti dal gelo di idrossido ferrico ed impedirebbero un rapido processo di cristallizzazione. I risultati del presente lavoro suggeriscono un'altra possibile interpretazione dell'effetto ritardante basata sulla formazione di complessi del ferro. D'altra parte che gli acidi organici dei terreni siano in grado di complessare lo ione  $Fe^{+3}$  è dimostrato dai risultati ottenuti da SCHNITZER e SKINNER [11, 12, 13].

### Conclusioni.

Se la precipitazione e l'invecchiamento dei geli, lavati fino a scomparsa di ioni  $Cl^-$  provenienti dal sale ferrico, sono eseguiti a pH crescenti da 5,3 a 13,8, aumenta la quantità di goethite sotto forma di cristalli aciculari e diminuisce quella di ematite per lo più sotto forma di romboedri o tabulare con base a contorno esagonale.

L'effetto dell'aggiunta di un sale dipende: a) dal pH; b) dal tipo di sale; c) dalle modalità di aggiunta. a) A pH relativamente bassi (5,3) con la maggior parte dei sali si impedisce la formazione di goethite e si favorisce quella di ematite; a pH più elevati (12) l'effetto dell'aggiunta è praticamente trascurabile. b) Tutti i sali qui sperimentati accelerano a pH 5,3 la formazione di ematite, ad eccezione dei sali di fluoruro e di tartrato capaci di formare complessi molto stabili con lo ione  $Fe^{+3}$ . c) Se (a pH 5,3) l'aggiunta dei sali (eccetto i due ultimi citati) è fatta su geli non lavati, o comunque contenenti ancora una concentrazione relativamente elevata (per es.  $10^{-3}$  M) del cloruro proveniente dal sale ferrico con cui si è ottenuto il precipitato, viene accelerata la formazione di ematite; se, invece, gli elettroliti sono aggiunti ai geli di idrossido ferrico dopo lavaggio con acqua fino a scomparsa del cloruro, la formazione di ematite risulta rallentata mentre quella di goethite non viene impedita.

### Ringraziamenti.

Gli autori desiderano ringraziare vivamente i proff. Mario Carta e Renato Turziani per il vivo interessamento al lavoro e per l'incoraggiamento nella ricerca. Desiderano inoltre manifestare la loro più viva gratitudine al prof. Ivo Uras per gli utili suggerimenti e per le fruttuose discussioni ed al prof. Giovanni Montaldo, Direttore del Centro di Microscopia Elettronica della Università di Cagliari presso cui sono state eseguite le osservazioni con il microscopio elettronico.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] VAN HOUTEN F. B. (1968) - *Iron oxides in red beds*. Bull. geol. Soc. Am. 79, 399-416.
- [2] BERNER R. A. (1969) - *Goethite stability and the origin of red beds*. Geoch. cosmochim. Acta, 33, 267-74.
- [3] SCHELLMANN W. (1959) - *Experimentelle Untersuchungen über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hämatit*. Chemie der Erde 20, 104-35.
- [4] HEDVALL J. A. (1948) - *Réactivité des corps solides, applications techniques actuelles et perspectives d'avenir*. Colloques int. CNRS no. 10, 209-21.
- [5] ROSSI G. (1969) - *Un effetto del trattamento termico del quarzo attivato dal ferro trivalente sulla sua flottabilità con esadecilsofato di sodio*. Resoconti Ass. Miner. Sarda, 8, 31-58.
- [6] CHUKHROV F. V., ZVYAGIN B. B., ERMILOVA L. P., GORSHKOV A. I. (1972) - *New Data on Iron Oxides in the Weathering Zone*. International Clay Conference, Madrid, 397-404.
- [7] ROSSI G. (1969) - *I primi risultati di una ricerca sulla lisciviazione microbica*. Resoconti Associazione Miner. Sarda, 6, 1-23.
- [8] SVADLENAK R. E., SCOTT A. B. (1957) - *The conversion of ortho- to para-hydrogen on iron oxide-zinc oxide catalyst*. J. Am. chem. Soc. 79, 5385-8.
- [9] COLLINS J. F., BUOL S. W. (1970) - *Effects of Fluctuation in the Eh-pH Environment on Iron and/or Manganese Equilibrium*. Soil Science, 110, 2, 111-8.
- [10] TAYLOR R. M., GRALEY A. M. (1967) - *The Influence of Ionic Environments on the Nature of Iron oxides in Soils*. Journal of Soil Science, 18, 2, 341-8.
- [11] SCHNITZER M., SKINNER S. I. (1963) - *Organo-Metallic Interactions in Soils: 1. Reactions Between a number of Metal Ions and the Organic Matter of a Podzol B<sub>H</sub> Horizon*, Soil Science, 96, 86-93.
- [12] SCHNITZER M., SKINNER S. I. (1963) - *2. Reaction Between Different forms of Iron and Aluminum and the Organic Matter of a Podzol B<sub>H</sub> Horizon*, 96, 181-6.
- [13] SCHNITZER M., SKINNER S. I. (1963) - *3. Properties of Iron- and Aluminum-organic-matter complexes, prepared in the laboratory and extracted from a Soil*, 96, 197-203.
- [14] SCHWERTMANN U. (1966) - *Inhibitory Effect of Soil Organic Matter on the Crystallization of Amorphous Ferric Hydroxide*. Nature, November 5, 5062, 212, 1966, 645-6.
- [15] COLLEPARDI M., MASSIDDA L., ROSSI G. (1972) - *Aging of iron oxide gels*. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), 81, C 43-6.

- [16] COLLEPARDI M., MASSIDDA L., ROSSI G. - *The effect of pH and salt additions on aging of ferric iron oxide gels*. Trans. Instn. Min. Metall. In corso di stampa.
- [17] SCHWERTMANN U. (1959) - *Über die Synthese definierter Eisenoxide unter verschiedenen Bedingungen*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Band 298, 337-48.
- [18] WEISER H. B., MILLIGAN W. O. (1940) - *An electron diffraction study of hydrous oxides amorphous to X-rays*. J. phys. Chem. 44, 1081-94.
- [19] TOWE K. M. and BRADLEY W. F. (1967) - *Mineralogical Constitution of Colloidal «Hydrous Ferric Oxides»*. Journal of Colloid and Interface Science, 24, 384-92.
- [20] SILLEN L. G., MARTELL A. E. (1964) - *Stability Constants of Metal Ion Complexes*. Chem. Soc., Spec. Publ. n. 17, London.