

PRECIPITADOS NO CRISTALINOS DE HIERRO EN SISTEMAS NATURALES
DE GALICIA.

E.García-Rodeja* ; F. Guitián Rivera** ; F. Macías Vazquez*.

* Edafología y Geología . Fac. Biología .Univ. Santiago

** Departamento de Edafología .Fac. Farmacia.Univ. Santiago

Resumen.

Se estudian tres precipitados ferruginosos, de diferentes localidades de Galicia, mediante el empleo de diversas técnicas instrumentales (DRX, SIR, ATD, etc.), de disolución selectiva y caracterización de sus propiedades físico-químicas. Los precipitados están constituidos por compuestos de hierro, con un contenido aproximado del 50% de Fe_2O_3 que es soluble en oxalato en un 90 - 96 % y cantidades importantes de materia orgánica o sílice según los casos. Sus características de difracción de rayos X, espectros IR y curvas de ATD son próximos a los de materiales descritos como ferrihidritas de muy baja cristalinidad (protoferrihidrita). Además de la juventud de los precipitados , los efectos de materia orgánica y sílice parecen ser los responsables de su escaso grado de orden.

Summary.

Three ferruginous precipitates of different localities of Galicia are studied using instrumental (XRD, IRS,DTA, etc.) and selective dissolution techniques, and typifying their physico-chemical properties. The precipitates are rich in Fe_2O_3 (about 50%), that is almost completely oxalate soluble (90-96%), and in organic matter or silica. Their characteristics (XRD,IRS and DTA) resemble closely the ones of materials described as ferrihydrites of very low crystallinity (protoferrihydrite). Besides the short age of the precipitates, the effects of organic matter and silica seem to be the responsables for their low order.

INTRODUCCION.

En los últimos años son relativamente frecuentes las citas de la formación de precipitados ferruginosos a partir de aguas naturales ricas en Fe (3),(4),(5),(18), en las que este elemento se encuentra en forma de complejos solubles o seudosolubles que precipitan cuando se produce un aumento rápido de la aireación. En estas condiciones se favorecen tanto la oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} como la biodegradación de los ligandos orgánicos, incrementando ambos procesos la tendencia a la precipitación de los complejos organoférricos.

Entre estos, ferrihidrita y feroxihita son dos oxihidróxidos paracrystalinos naturales de Fe descritos por Chuckhrov y colaboradores (7) , (8) , formados por precipitación de soluciones del suelo con Fe y agentes orgánicos complejantes por oxidación rápida bajo la acción de microorganismos el primero y por oxidación abiótica, rápida, de Fe^{+2} a pH neutro o ligeramente ácido (4), el segundo. Ambas poseen estructura defectuosa de hematita y grados de cristalinidad variable, difiriendo básicamente en su solubilidad en oxalato y en sus diagramas de difracción de rayos X que, en las formas de mayor cristalinidad presenta un efecto a $1,97\text{\AA}$ en la ferrihidrita que no aparece en la feroxihita.

Entre las condiciones más favorables para la formación de ferrihidrita, se cita (2) la precipitación a partir de soluciones que atraviesan suelos ácidos ricos en materia orgánica. Con estas premisas, dado que las condiciones indicadas se dan con frecuencia en Galicia, hemos localizado algunos depósitos ferruginosos cuya caracterización es el objetivo de este trabajo, que forma parte de un estudio más general de los materiales no cristalinos en suelos y sistemas de alteración de Galicia .

DESCRIPCION Y LOCALIZACION DE LAS MUESTRAS.

Dos de los depósitos ferruginosos se han recogido en la provincia de La Coruña y el otro en Orense, habiendose formado todos ellos por precipitación a partir de aguas ricas en Fe.

Depósito 1.- La primera muestra procede de una pradera de la localidad de Mera, con un nivel freático próximo a la superficie durante todo el año, como consecuencia de la existencia de un sustrato impermeable bajo un material de origen eólico muy rico en cuarzo y textura arenosa. El sustrato procede de la alteración de esquistos de la serie Ordenes-Bergondo, que origina un material de textura limosa a limo-arcillosa de naturaleza caolinítica, con abundantes oxihidróxidos de Fe y pequeñas cantidades de minerales 2:1. El depósito se encuentra en el fondo del canal por donde se efectúa la salida del agua que inunda esta pradera, lugar en que se dan unas condiciones de máxima oxigenación (ver fig. 1). Presenta el aspecto de un lodo voluminoso, de muy baja densidad, en cuyo seno existe una gran cantidad de restos vegetales en diversos grados de descomposición. En la superficie del agua del canal son frecuentes las irisaciones producidas, probablemente, por una intensa actividad bacteriana.

Depósito 2.- Se forma, en condiciones muy similares a las del anterior, en una pradera implantada de la localidad de Marco da Curra (La Coruña). El sustrato geológico lo constituyen filitas negras del Ordovícico inferior, en cuya composición intervienen fundamentalmente cuarzo, moscovita y clorita, además de cloritoide, grafito y frecuentes impregnaciones ferruginosas. La existencia de un corte en el prado, a causa de la construcción de una pista, produce un aumento brusco de la aireación y el precipitado, con características muy similares al depósito 1, recubre las filitas

y la superficie del suelo cortadas por la carretera.

Depósito 3.- El tercer precipitado se ha recogido en un talud de la carretera Ponferrada-Orense en las proximidades de A Rua, a la altura del puente sobre el río Bibei. El precipitado se forma al aflorar aguas que circulan por el interior de esquistos y pizarras Cambro-Ordovicicos, compuestos por cuarzo, moscovita, sericita y clorita, además de circón, óxidos de Fe, etc., impregnando la pared del talud y los canales de drenaje del margen de la carretera Aunque de aspecto similar a los anteriores, el precipitado presenta mayor consistencia y los restos vegetales son mucho más escasos .

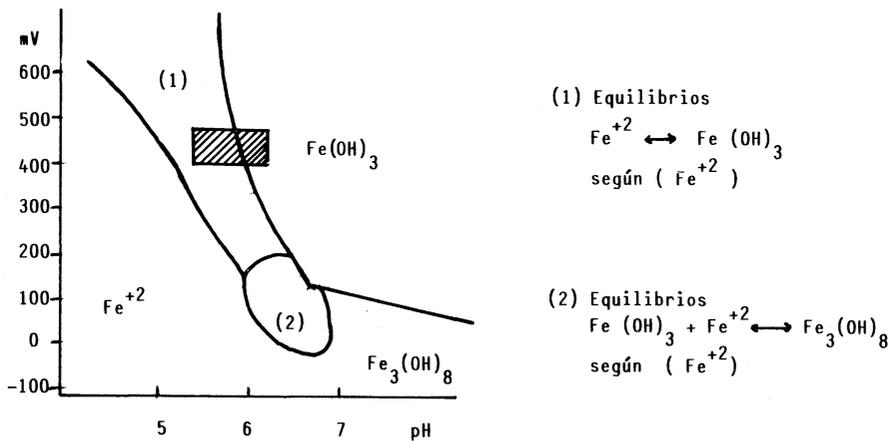


Figura 1.- Campos de estabilidad de los distintos compuestos de Fe definidos a partir de datos de Vizier (21) en el recuadro se indican las condiciones Eh-pH de los depósitos estudiados.

En los tres casos se han efectuado determinaciones de Eh y pH en los lugares de recogida de las muestras . Los valores de Eh en el seno del precipitado oscilan entre 370-430 mV y el pH entre 5.4 y 6.2 . El pH más ácido corresponde al depósito 3, siendo de destacar la fuerte acidez de las aguas que circulan sobre él (pH 3.95), que solo podrían explicarse por la existencia de ácidos orgánicos en concentraciones importantes o, más probablemente, por el efecto de la oxidación a sulfatos de sulfuros existentes en la roca . En todo caso, estos valores de Eh y pH suponen condiciones con predominio de los procesos de oxidación del Fe como se puede observar en la figura 1.

METODOS

Se han empleado diferentes técnicas instrumentales y métodos de disolución selectiva para la caracterización de los precipitados ferruginosos. La preparación de las muestras han consistido unicamente en un tamizado (63 μ) con objeto de separar los restos vegetales procediendose a continuación a su secado al aire tras una separación previa del agua por succión.

En las muestras así preparadas se han determinado Fe, Al y Si totales previa disolución en reactores de presión. C y N totales se han medido en un analizador automático de C, N y H Perkin-Elmer.

Se han efectuado también extracciones con ditionito-citrato-bicarbonato (15), oxalato amónico tamponado a pH 3 (14) y pirofosfato sódico 0.1 M a pH 10 (1). Las determinaciones de Fe, Al y Si se realizaron en todos los casos por espectrofotometria de absorción atómica.

La superficie específica se ha medido por absorción del eter monoetílico del etilenglicol (EGME)(10).

Se han utilizado además las siguientes técnicas instrumentales: difracción de rayos X en un aparato Siemens D-500; análisis térmico diferencial en un termoanalizador Stanton Redcroft DTA 673-4 ; espectroscopia infrarroja usando pastilla de BrK en un aparato Beckman IR-20 A y microscopía electrónica de barrido en un microscopio ISI Super 3A, con microanalizador Kewex 7077 con el que se ha realizado la determinación de S.

Para las medidas de Eh y pH en el campo se ha empleado un potenciómetro WTW , Digi 88.

RESULTADOS Y DISCUSION

Propiedades macroscópicas.

Los precipitados ferruginosos presentan el aspecto de un lodo voluminoso, muy poco denso y con apariencia de una suspensión más que de un verdadero precipitado, especialmente en las muestras 1 y 2 . El material se pone en suspensión bastante estable con relativa facilidad, tanto a su pH natural como a pHs próximos a la neutralidad. El depósito 3 tiene características algo diferentes mostrando mayor cohesión y consistencia y menor contenido en restos vegetales.

Al secarse, se obtiene una masa pulverulenta, poco densa y de muy baja cohesión, de color pardo fuerte (7.5 YR 4/6) en la muestra 1 y rojo amarillento (5 YR 5/8) en las n^o2 y 3 , que tras calcinar a 1000°C pasan a color rojo oscuro (10 YR 3/6) (muestras 1 y 2) o a rojo (10 R 4/8) (muestra 3) .

Estas características coinciden con las dadas por diferentes autores (18) , (19) para ferrihidritas naturales.

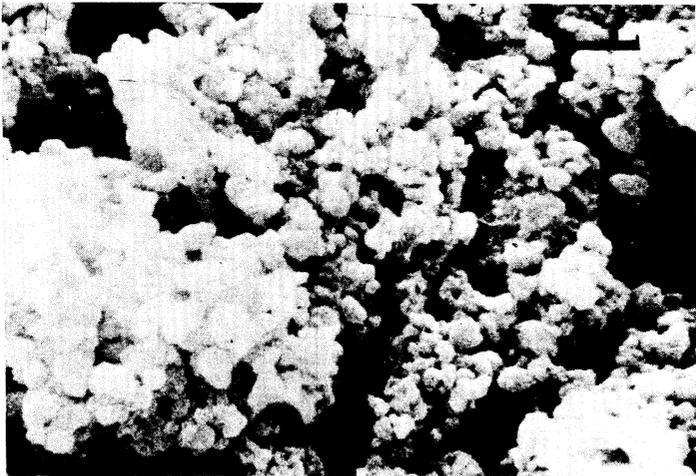
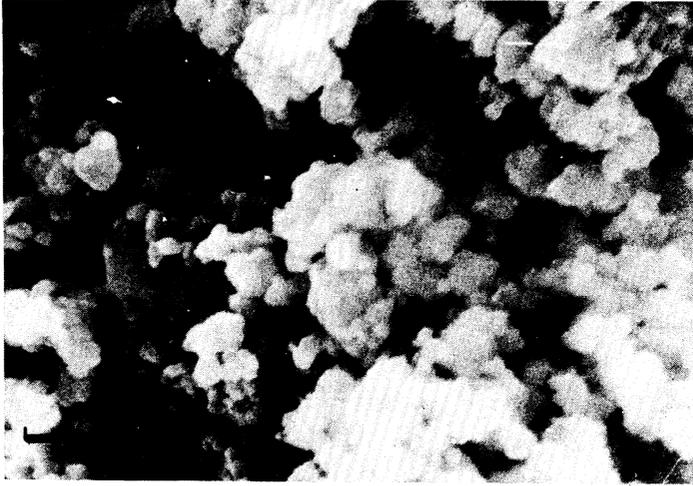


Figura 2.- Fotografías al microscopio electrónico de barrido de los depósitos ferruginosos ;nº 1 (arriba) y 3 (abajo) . (La señal en las fotos equivale a 1 micra).

Microscopía óptica y electrónica

Al microscopio óptico , los tres depósitos se caracterizan por una fuerte isotropía, presentando el aspecto de masas arracimadas más o menos redondeadas, distinguiéndose agregados de diferentes tamaños.

En el microscopio electrónico (fig. 2) se observan formas predominantemente redondeadas, globosas, de un tamaño medio entre 0.1 y 0.2 μ ., ligeramente agregadas, no apreciándose diferencias significativas entre ninguna de las muestras.

Tanto la morfología como el pequeño tamaño de las partículas justifican una superficie específica bastante alta que, por otra parte, es característica de las sustancias pobremente cristalinas.

Propiedades químicas.

En la tabla 1 , se presentan los resultados del análisis total de tres muestras estudiadas. Los depósitos 1 y 2 están constituidos esencialmente por Fe, materia orgánica y agua, mientras que en la nº 3 la cantidad de materia orgánica es mucho más baja, presentando por el contrario un contenido en SiO_2 mucho más elevado. La existencia de cantidades importantes de SO_4^{--} en la muestra puede justificar el bajo pH de las aguas a partir de las que se formó el precipitado, además de reflejar el contenido de sulfuros en las rocas que estas atraviesan, e indicar la posible presencia de algún compuesto de Fe con azufre en el precipitado.

	Depósito 1	Depósito 2	Depósito 3
Fe ₂ O ₃ %	48	49	59
SiO ₂ %	1.1	3.3	12.7
Al ₂ O ₃ %	1.2	1.5	1.8
MnO %	0.08	0.02	trazas
SO ₄ ⁻ %	n.d.	n.d.	3.4
C %	17.05	10.85	0.93
N %	0.79	0.33	0.15
Pérdida peso 1000 °C	49.8	45.0	28.5
C/N	22	33	6

Tabla N^o 1.- Análisis total de los tres depósitos ferruginosos .

El reactivo ditionito-citrato, extractante muy utilizado en la solubilización de formas de Fe libres, cristalinas o no, consigue la disolución de la práctica totalidad del Fe presente en los depósitos estudiados, como indican las relaciones Fe ditionito-citrato/Fe total (0.98-0.99) que figuran en la tabla 2 . Al igual que este reactivo, el oxalato amónico ácido a pH 3 en oscuridad es capaz de disolver gran parte (91-98 %) del Fe presente. El oxalato se considera un extractante más o menos específico de componentes pobremente cristalinos, cuya capacidad de disolución de óxidos cristalinos de Fe como goethita, hematita y lepidocrocita es muy baja, aunque puede disolver otros como la magnetita o la maghemita (17) . Relaciones Fe oxalato/Fe dit.-cit. mayores de 0.8 son características de las ferrihidritas naturales y sintéticas (4), (18),(19) y, como en

este caso, indican un bajo grado de cristalinidad del Fe disuelto.

La solubilidad de la feroxihita en oxalato es bastante más baja, del orden del 50 % del hierro, dependiendo del grado de cristalinidad (3) .

			Depósito 1	Depósito 2	Depósito 3
D-C	Fe ₂ O ₃	%	47.33	48.80	53.82
	Al ₂ O ₃	%	0.55	0.66	1.02
	SiO ₂	%	1.09	0.78	5.60
O	Fe ₂ O ₃	%	42.90	48.05	51.62
	Al ₂ O ₃	%	0.47	0.51	0.94
	SiO ₂	%	0.83	0.31	2.60
P	Fe ₂ O ₃	%	25.74	22.88	28.60
	Al ₂ O ₃	%	0.23	0.57	0.74
	SiO ₂	%	0.84	0.36	2.22
	Fe DC/T		0.98	0.99	0.99
	Fe O/DC		0.91	0.98	0.96
	Fe P/DC		0.54	0.47	0.53

Tabla 2.- Resultados de las extracciones con ditionito-citrato (DC) , oxalato (O) y pirofosfato (P) .

T = total .

El tercer método de disolución selectiva utilizado, la extracción con pirofosfato, se considera específico de formas de Fe y Al ligados a la materia orgánica con poco efecto sobre formas inorgánicas ya sean amorfas o cristalinas (13) Esta especificidad es discutida por otros autores (2),(12), quienes señalan su capacidad de extraer Fe de óxidos, hidróxidos e incluso silicatos. En el caso de los precipitados estudiados, el pirofosfato disuelve cantidades sensiblemente inferiores, del orden de la mitad (tabla 2), que los otros extractantes, sin establecer ninguna diferencia entre las muestras 1 y 2 , ricas en materia orgánica, y la 3 , con muy poco carbono. Debido a esto, la especificidad del pirofosfato para formas de Fe ligadas a la materia orgánica debe ponerse en cuestión, al menos en este tipo de materiales.

Además de Fe, se han determinado Al y Si disueltos por los tres métodos. En los tres precipitados la capacidad de disolución disminuye en el orden dit-cit. > oxalato > pirofosfato. Aunque las cantidades disueltas no son muy importantes, representan la mitad o más de las cantidades totales de Al y algo menos en el caso de la sílice. La importante cantidad de sílice disuelta por el reactivo dit-cit. en la muestra nº 3 indica la existencia de cantidades importantes de sílice no cristalina que, por otra parte, es frecuente en las ferrihidritas naturales, que poseen una capacidad importante de adsorber sílice polimerizada o no (4). Finalmente, se ha estimado la reactividad al FNa de los 3 precipitados mediante la determinación de su pH en FNa (9) .Los valores obtenidos (tabla 3) son bajos, lo que refleja la escasa reactividad de los compuestos no cristalinos de Fe frente al anión F^- ya señalada en otras ocasiones (16).

Superficie específica.

La superficie específica (tabla 3) es alta y, de acuerdo con los datos de Schwertmann y Fischer (18) en un estudio de 24 ferrihidritas naturales, se correlaciona positivamente con el contenido en Fe de la muestra y negativamente con la cantidad de materia orgánica presente, que actúa como floculante . De hecho, la muestra 3 es la que, una vez seca, presenta menor agregación .

	pH FNa			Syp. esp.
	2 min.	30 min.	60min	m ² / g
1	8.55	8.75	8.75	180.2
2	8.20	8.45	8.55	243.7
3	8.45	8.75	8.80	319.0

Tabla 3.- Reactividad al FNa y superficie específica .

Difracción de rayos X.

En la figura 3 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de los depósitos estudiados. Su primera característica destacable es la escasez de máximos de difracción, reflejo de una cristalinidad muy baja y/o de un tamaño de partícula muy pequeño, exceptuando los debidos a impurezas presentes en las muestras : en la n° 1 se aprecia un pequeño efecto a 3.33 Å debido a impurezas de cuarzo; en la n°2 los máximos a 9.82 y 5.01 Å se atribuyen a la presencia de micas, probablemente moscovita, y el de 4.33 Å a cloritoide; en el tercer caso se distinguen efectos a 3.33 y 4.71 Å debidos a cuarzo y , posiblemente , a una clorita ferrífera respectivamente . Estas impurezas se explican

DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RX.

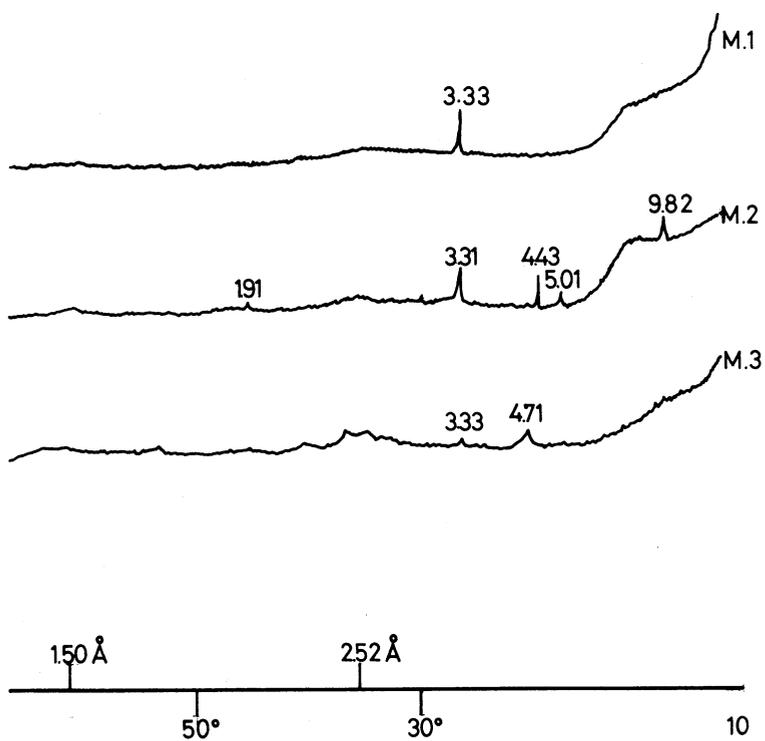


FIGURA 3 .

DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X
DE LOS DEPOSITOS 1.3 ENTRE 30 Y 60°

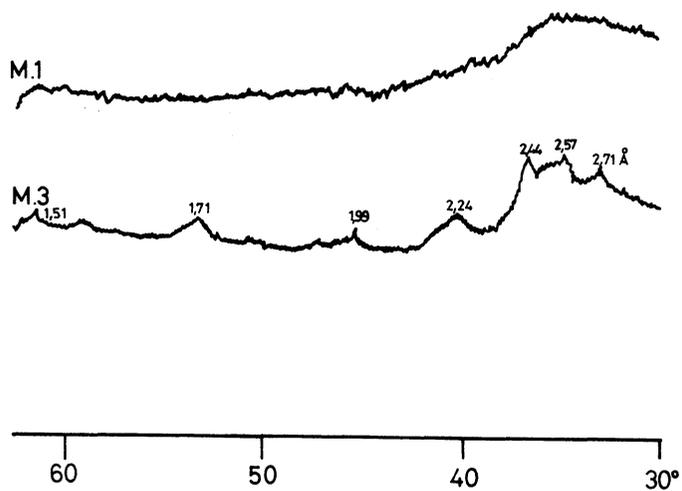


FIGURA 4 .

con facilidad ya que todas ellas forman parte de los materiales sobre los que se forman los depósitos y su cantidad no es importante dado que al calcinar la muestra solo aparecen en los diagramas de rayos X las difracciones correspondientes al Fe_2O_3 , además de pequeños efectos de cuarzo, indicando que es el Fe el componente fundamental.

Al margen de estas impurezas se observan bandas poco definidas con máximos sobre 2.5 y 1.5 Å , apreciándose una mayor definición en la muestra 3.

Con objeto de mejorar la resolución de los difractogramas se han amplificado entre 30 y 63 grados utilizando una velocidad más lenta (1/8º por minuto) (figura 4) . En las muestras 1 y 2 (no representada) se mantienen las bandas a 2.5 y 1.5 Å mientras que en la nº 3 se definen efectos a 2.71 , 2.57 y 2.44 ; 2.24 ; 1.99; 1.71 y 1.51 Å , que están muy próximos a los de las ferrihidritas. Las bandas a 2.5 y 1.5 Å son características de las fases menos cristalinas de estos componentes, que han sido consideradas por Chukhrov y colaboradores (8) como precursores de ferrihidrita (protoferrihidrita).

Análisis térmico.

En atmósfera de aire, las curvas de ATD de los depósitos 1 y 2 (fig. 5) se caracterizan por un endotermo acusado a baja temperatura (aproximadamente a 100°C),seguido de un fuerte efecto exotérmico a partir de los 200°C . este efecto, que es muy poco manifiesto en el depósito 3, se atribuye a la combustión de la materia orgánica y su intensidad coincide con los contenidos en C de las tres muestras Este exotermo está probablemente constituido por diferentes efectos que se superponen, no pudiendo excluirse la oxidación del Fe^{+2} presente.

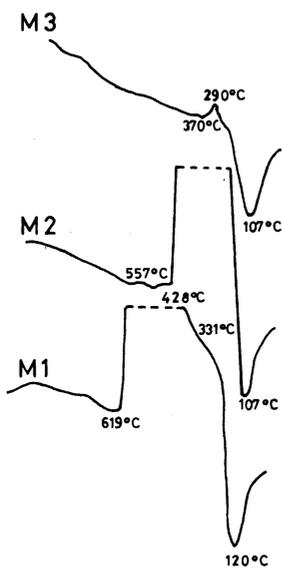


Fig 5. CURVAS DE A.T.D. EN ATMOSFERA DE AIRE.

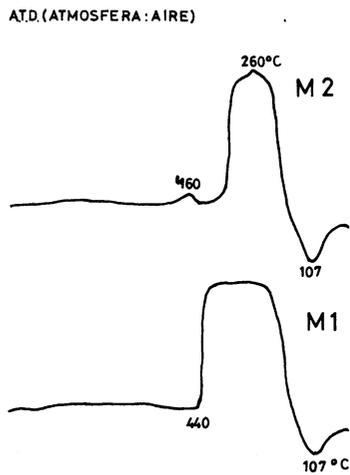
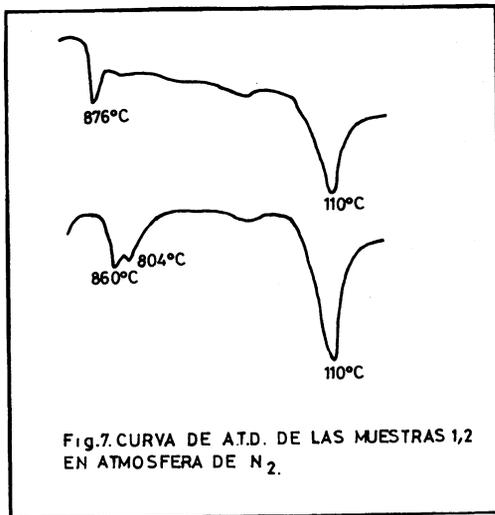


Fig 6. CURVAS DE A.T.D DE LAS MUESTRAS TRAS 1Y2 EN ATMOSFERA DE AIRE (SENSIBILIDAD REDUCIDA A LA MITAD EN COMPARACION A LA Fig 5.)

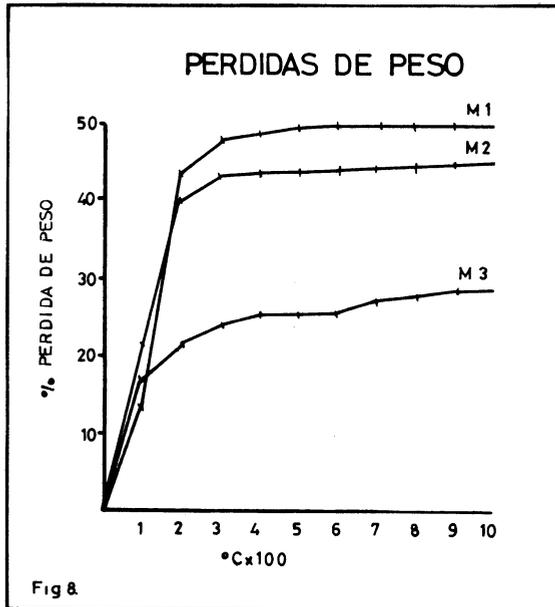
En la figura 6 ,las curvas de ATD , realizadas con una sensibilidad inferior para que el exotermo se defina, muestran que este es más ancho y llega a temperaturas más altas en el precipitado más rico en materia orgánica. En la muestra nº 2 , aparece además un efecto exotérmico a 460°C que podría atribuirse a la combustión de complejos organoférricos más estables que el resto, o a una transformación en hematita. Esta segunda explicación parece más lógica ya que en las curvas de pérdida de peso no existe ningún cambio apreciable entre 400 y 500 °C.

Con objeto de comprobar si el exotermo se debe a la combustión de materia orgánica, se han efectuado los diagramas de ATD en atmósfera de nitrógeno (fig.7) de las muestras 1 y 2, pudiendose comprobar su total desaparición. La aparición de endotermos muy netos entre 800 y 900 °C , que no se observan en atmósfera de aire, no puede ser explicada por el momento .



En los tres casos, se producen importantes pérdidas de peso, del orden del 45-50 % en los depósitos 1 y 2 y algo menor, sobre el 30% en la n^o 3 . Prácticamente toda la pérdida se produce entre los 50 y los 200-300 °C (fig. 8) ,indicando una gran labilidad de la materia orgánica, así como un contenido de agua muy similar en las tres muestras si se descuenta la materia orgánica.

A igual conclusión se llega si se realiza la estimación del contenido en agua a partir de los diagramas de ATD. A lo largo del proceso de calentamiento el color de la muestra experimenta cambios importantes, adquiriendo matices rojos (10 R) a partir de los 200°C.



ESPECTROS IR DE LAS MUESTRAS 1.2.3.

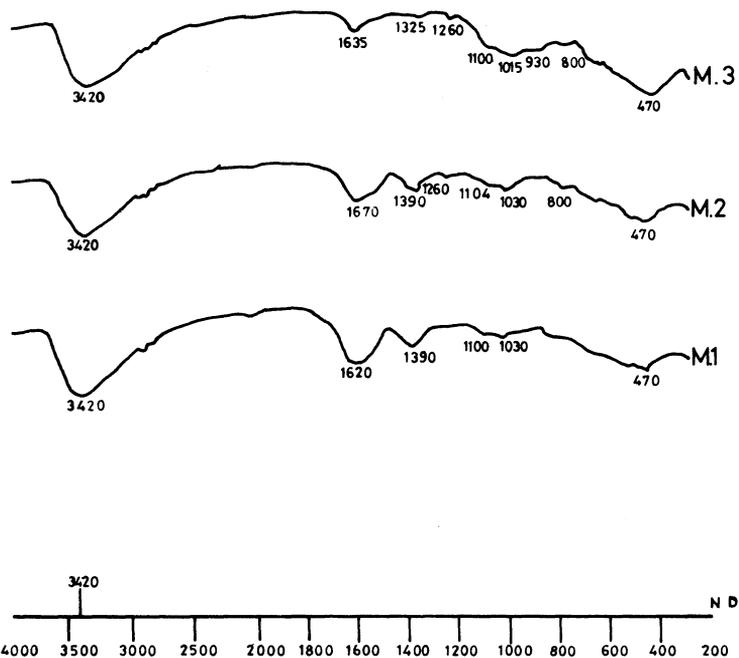


FIGURA 9 .

Espectroscopía infrarroja.

Los espectros infrarrojos de muestras correspondientes a los tres depósitos estudiados (fig. 9) presentan las características típicas de componentes poco cristalinos, con bandas anchas y poco definidas. En los tres casos hay efectos importantes en las regiones de 3400 y 1600 cm^{-1} debidos a agua molecular unida por puentes de H. A la segunda banda contribuyen también compuestos orgánicos, pudiendose apreciar como disminuye su intensidad al decrecer el contenido de materia orgánica. La banda de absorción a 1400cm^{-1} , debida a vibraciones de grupos COO^- , experimenta también esta disminución hasta casi desaparecer en la muestra 3 (con poca materia orgánica).

La zona entre $700 - 1100\text{ cm}^{-1}$ presenta bandas con máximos poco definidos que, de forma general, se atribuyen a enlaces Fe-O (también Si-O y Al-O) y en la zona entre 700 y 900 mc^{-1} a vibraciones Fe-OH (18) .

La existencia de una banda sobre 1100 cm^{-1} , cuya intensidad aumenta con el contenido en SiO_2 debe atribuirse a los enlaces Si-O . Así mismo, una pequeña banda a aproximadamente 900 cm^{-1} podría indicar sílice poco polimerizada o enlaces Si-O-Fe (4) .

Conclusiones.

Todas las características de los precipitados estudiados, tanto morfológicas como químicas y estructurales conducen a su caracterización como oxihidróxidos muy pobremente cristalinos de Fe. Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras 1 y 2, caracterizadas unicamente por dos bandas muy poco definidas, tienen propiedades muy similares a las de los precursores de la ferrihidrita (protoferrihidrita) si bien la falta de rasgos definidos no permite una

identificación positiva. En el caso del depósito nº 3, su grado de cristalinidad es mayor y presenta a rayos X los efectos característicos de la ferrihidrita si bien con escasa intensidad, por lo que podría considerarse como un grado de evolución más avanzado en el proceso de organización estructural de los oxihidróxidos de Fe.

La falta de cristalinidad de las muestras, además de estar relacionada con el escaso tiempo de desarrollo, puede atribuirse a una ralentización de la cristalización por la presencia de compuestos orgánicos que, según han demostrado diversos autores (6), (11), pueden inhibir la cristalización de los óxidos de Fe y, en el tercer depósito, al efecto del anión silicato que adsorbido sobre el Fe puede ejercer un papel similar inhibiendo o retardando la evolución de los compuestos con bajo grado de orden y concretamente de la ferrihidrita, hacia formas más estables como la goethita (4), (20).

Bibliografía.

- 1.- BASCOMB,C.L. (1968): Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils various groups. J.Soil Sci.19, 251-268.
- 2.- BRUCKERT,S; SOUCHIER;B. (1975) :Mise au point d'un test de différenciation chimique des horizons cambiques et spódiques. C.R. Acad.Sci. Paris, Sér D. 280 p. 1361-1364.
- 3.- CARLSON,L.; SCHWERTMANN,U. (1980) : Natural occurrence of feroxyhite (S'-Fe OOH): Clays Clay Min., 28,p 272-280.
- 4.- CARLSON,L.;SCHWERTMANN,U. (1981) : Natural ferryhydrites in surface deposits from Finland and their association with silica: Geochim. et Cosmochim. Acta, 45 , p 421-429.
- 5.- CARLSON,L.; SCHWERTMANN,U. .; MURAD,E.(1980): Young iron oxides from ferriferous waters in Finland: Abstracts 4 th. Meeting European Clay Groups, Freising ,F.R.G. p. 34-35.
- 6.- CORNELL,R.M.; SCHWERTMANN,U. (1979) : Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite: Clays Clay Min. 27 p 402-410.
- 7.- CHUKHROV;F.V. et al. (1977) : Feroxyhyte, a new modification of Fe OOH : Int.Geol.Rev. 19 p 873-890.
- 8.- CHUKHROV ,F.V. et al. (1972): New data on iron oxides .in the weathering zone: Proc.Int. Clay Conf. Madrid 1972, 1 p 397-404.

- 9.- FIELDES,M.; PERROT,K.W. (1966): Nature of allophane in soils .III.Rapid field and laboratory test for allophane .N. Zeal.J. Sci. 9, p 623-629.
- 10.- HEILMAN,M.D.; CARTER,D.L.; GONZALES ,C.L. (1965): The ethylene glycol monoethyl ether technique for determining soil surface area.Soil Sci. 100, p 409-413.
- 11.- KODAMA,H; SCHNITZER,M. (1977) : Effect of fulvic acid on the crystallization of Fe (III) oxides.Geo-derma, 19 p 279-291.
- 12.- KONONOVA,M.M.; BEL'CHICOVA ,N.P. (1970) : Use of sodium pyrophosphate to separate and characterize organo-iron and organo-aluminum compounds in soil. Pochvovedeniye 6, 61-74.
- 13.- McKEAGUE,J.M.(1967) : An evaluation of 0,1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils Can.J. Soil. Sci. 47, 95-99.
- 14.- McKEAGUE,J.M.; DAY,J.H. (1966) : Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils.Can. J. Soil. Sci. 46, 13-22.
- 15.- MEHRA,O.P.; JACKSON;M.L. (1960) : Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Min. 7 p 317-327.
- 16.- PERROT,K.W.; SMITH,B.F.L.; MITCHELL,B.D. (1976): Effect of pH on the reaction of sodium fluoride with hydrous oxides of silicon,aluminium, and iron, and with poorly ordered aluminosilicates. J.Soil.Sci. 27 : 348-56 .

- 17.- RUTHON, et al. (1981): Contribution of magnetite to oxalate extractable iron in soils and sediments from the Maunee River Bassin od Ohio. Soil Sci. Soc. Am. J. 45, 645-649.
- 18.- SCHWERTMANN,U.; FISCHER,W.R. (1973) : Natural "amorphous" ferric hydroxide. Geoderma, 10 p 237-247.
- 19.- SCHWERTMANN,U; FISCHER,W.R.; TAYLOR,R.M. (1974) : New aspects of iron oxide formation in soils .10 th. Int. Congr. Soil.Sci. Moscow 1974, 6 p 237-249.
- 20.- SCHWERTMANN,U; THALMANN,H.(1976) : The influence of (Fe (II)) (Si) and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous Fe Cl₂ solutions. Clay Min. 11, 189-200.
- 21.- VIZIER,J.F. (1978) : Etude de la dynamique du fer dans les sols evoluant sous l'effect d'un excès d'eau. Etude expérimentale sur les sols de rizières de Madagascar. Cahiers ORSTOM ser, Pedol. 16 ,p 23-41.