

Influencia de la materia orgánica en la superficie específica de un Argiudol típico

Influence of the organic matter on the specific surface of a Typic argiudoll

Pablo R. Gelati ¹

Guillermo O. Sarli ¹

Carlos Germán Soracco ^{1,2}

Luis A. Lozano ^{1,3}

Roberto R. Filgueira ^{1,4}

Originales: Recepción: 12/02/2009 - Aceptación: 20/10/2009

RESUMEN

El contenido de materia orgánica (MO) del suelo se relaciona positivamente, en algunos casos, con la superficie específica (SE) del mismo, pero grandes cantidades de MO pueden resultar en una SE menor, cuando se la determina a través de la adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas. Tradicionalmente se asocia a la MO una elevada SE, del orden de los 500 a 800 m² g⁻¹. Estos valores, obtenidos mediante técnicas que emplean solventes polares, por ejemplo, etilenglicol, hicieron suponer que la misma contribuye en gran medida a la SE del suelo. No obstante, hay referencias que señalan una sobrestimación de los resultados obtenidos, atribuida a la utilización de estos solventes. Mediciones que emplean el método con adsorción de N₂ a 77 K, cuya interpretación se basa en el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), considerado internacionalmente como método patrón, arrojan valores de SE para la MO que son menores que los primeros, en dos órdenes de magnitud. Con el objetivo de aportar conocimiento que contribuyera a una mejor comprensión del papel de la MO en procesos edáficos, se realizaron determinaciones de SE en muestras de un Argiudol típico, con diferentes contenidos de MO y contenido

ABSTRACT

The organic matter (OM) of soil is positively related to the specific surface area (SSA), but large amounts of OM result in reduced SSA when determined by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method with N₂ adsorption at low temperature. It is common to assign a large SSA to OM, ranging from 500 to 800 m² g⁻¹. These values, obtained with methods using polar adsorbates, e.g. ethylene glycol, imply a high contribution of OM to soil SSA. However, some works claimed an overestimation of the effect of OM on SSA when polar solvents are used. Measurements with the BET method (using N₂ at 77 K), considered internationally as a standard method, resulted in values of SSA for OM two orders of magnitude smaller than the former ones. With the objective to contribute to a better knowledge about the OM role in edaphological processes, determinations of SSA in samples from a Typic argiudoll with different OM contents were made. Measurements of SSA were carried out with N₂ at 77 K, and the isotherms were interpreted with the BET model. Results showed a negative non linear relationship between SSA and the OM content of the samples. Destruction of OM with H₂O₂ increased SSA in all cases. The increments

¹ Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales. Universidad Nacional de La Plata. Calle 60 y 119. (1900) La Plata. Provincia de Buenos Aires. fisica@agro.unlp.edu.ar

² Becario del CONICET.

³ Becario de la UNLP.

⁴ Investigador del CONICET.

de arcilla constante (20%). Las medidas se llevaron a cabo interpretando las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, mediante el modelo BET. Los resultados obtenidos mostraron una relación no lineal negativa entre la SE y el contenido de MO. La eliminación de la MO mediante H_2O_2 incrementó la SE de las muestras en todos los casos. La variación de SE por unidad de MO eliminada sugiere que la misma no se adsorbe de manera uniforme y continua sobre la superficie de la fase mineral.

in SSA, normalized by the content of removed OM, suggested that the adsorption of OM on the mineral surface is not uniform.

Palabras clave

materia orgánica • adsorción • modelo BET

Keywords

organic matter • adsorption • BET model

INTRODUCCIÓN

La superficie específica (SE), definida como el área superficial del sólido por unidad de masa ($m^2 g^{-1}$), influye en gran medida sobre diversas propiedades físicas y químicas que presentan los suelos y, por ende, en la fertilidad de los mismos. La adsorción física de moléculas, la ganancia o pérdida de calor que resulta de esta adsorción, la expansión y contracción, y muchos otros procesos físicos y químicos, están en estrecha relación con esta propiedad del suelo (9).

Las áreas reales de las superficies sólidas difieren, en general, de las áreas geométricas. Esto es debido a las irregularidades de las mismas, incluida la eventual porosidad del sólido (8).

La habilidad del suelo para acumular y preservar la materia orgánica (MO) ha sido objeto de especial interés en las últimas décadas, por la posibilidad de controlar la creciente concentración de CO_2 en la atmósfera. Sin embargo, la acumulación de MO en el suelo es limitada, probablemente por el valor de la SE disponible para la adsorción, ya que parecería que este proceso junto con la manera en que la MO se asocia a la superficie mineral serían los de mayor importancia en la preservación de la misma (11, 12). Un indicio de mayor importancia sobre la forma en que se acumula y estabiliza la MO en los horizontes superficiales de los suelos y los sedimentos marinos, es la relación positiva entre la concentración de MO y SE (7, 13, 15), cuando a esta última se la determina mediante la adsorción de N_2 gaseoso a 77 K.

Por otro lado, otros estudios han mostrado que la remoción de MO de las partículas del suelo y la variación de la SE evaluada mediante esta técnica, estarían negativamente correlacionadas (10, 11). La MO formaría una cubierta molecular que ocuparía la superficie disponible de las partículas y obstruiría poros. La metodología usada para llegar a esta conclusión fue saturar suelos y fracciones minerales del mismo con soluciones de MO en agua, previo a las mediciones, y eliminaciones posteriores con $NaOCl$ (11).

Por lo común, la medida de la SE de un sólido finamente dividido se basa en la determinación de la cantidad adsorbida de una molécula de prueba (adsorbato), cuando

ésta cubre la totalidad de la superficie del mismo, formando una capa monomolecular. Conocido el número de moléculas adsorbidas por unidad de masa del sólido y el área que ocupan cada una de éstas, se puede estimar la SE de la muestra (18).

Los suelos presentan un amplio rango de valores de SE en función de las diferencias mineralógicas, composición orgánica y distribución de tamaño de partículas (9). Diversos métodos permiten llevar a cabo la determinación de la SE en muestras de suelo y los valores que se obtengan diferirán según el adsorbato empleado, sea polar (por ejemplo, agua, etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, azul de metileno) o no polar (N_2 , Ar, entre otros) (17). Dado que las moléculas no polares generalmente no penetran entre las capas de las arcillas expansibles, su adsorción sólo suministra información de la superficie externa de las mismas. Por otro lado, las moléculas polares pueden forzar la separación de los planos cristalográficos entrando entre las capas, permitiendo medir la superficie externa y una superficie interna, atribuida a las intercapas de las arcillas (9).

Sin embargo, cuando se usan gases o líquidos para medir el área superficial, se debe distinguir entre adsorción física, quimiadsorción y disolución. La adsorción física implica fuerzas de Van der Waals y la formación de una monocapa, permitiendo una precisa determinación del área superficial. La quimiadsorción involucra energías de activación, como en el caso de la hidratación, mientras que en la disolución, el gas o el líquido se disuelve en el sólido, es decir, penetra en el campo de fuerzas existente entre los átomos, iones o moléculas del mismo. Gases o líquidos que sean sorbidos por cualquiera de estos dos últimos procesos deben ser considerados inapropiados para la medida del área superficial (17).

En el caso de las moléculas polares, al interactuar fuertemente con sitios cargados en la superficie del sólido, darían origen a una adsorción específica. Es de esperar que estas moléculas, por lo general, no se acomoden uniformemente sobre esta superficie en una verdadera monocapa (8). Por este motivo, el empleo de compuestos polares, que en principio permitiría registrar una SE más aproximada a la superficie total que presenta el suelo en condiciones ambientales, proporcionaría resultados que son inciertos (17).

Hasta el presente, el método aceptado internacionalmente como más confiable para la determinación de la SE externa de un sólido y considerado como método patrón, se basa en la interpretación de las isotermas de adsorción de N_2 a bajas temperaturas mediante el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET- N_2) (2, 8, 9, 18). El mismo permite determinar la capa monomolecular teórica que se forma en un sólido cuando sobre su superficie se adsorbe isotérmicamente un gas a presiones por debajo de su presión de vapor saturado.

Si bien la MO es un componente minoritario en suelos minerales, ésta tiene gran influencia en las características físicas y químicas del mismo. Tradicionalmente se le asocia una gran SE del orden de los 500 a 800 $m^2 g^{-1}$ (1, 5, 9). Estos valores, obtenidos en base a la retención de solventes polares, hacen suponer que contribuye

en gran medida a la SE del suelo. Por otro lado, hay referencias que señalan una sobrestimación de la SE de la MO por el empleo de estos solventes. Esto surgiría de la compleja interacción entre la MO y los compuestos polares, que incluiría, además de adsorción física, partición y solvatación de cationes. Por lo tanto, la retención de estos solventes no daría información sobre el área superficial de la MO, sino de su capacidad para absorberlos. Chiou (4) y Pennell y Rao (16), utilizando el método BET-N₂ para la determinación de SE de la MO del suelo, obtuvieron valores del orden de 1 a 20 m² g⁻¹.

Kaiser y Guggenberger (11) encontraron que la sorción de MO en la fase mineral del suelo induce importantes cambios en sus propiedades superficiales, por ejemplo, reduce la adsorción física de N₂ a 77 K. Según estos investigadores, debido a una sorción preferencial de la MO en los sitios reactivos, próximos a las bocas de los microporos, éstos se harían inaccesibles para el N₂. La relación entre la disminución de la SE accesible al N₂ con la sorción de MO no sería lineal y dependería, además, de la fase mineral.

De lo expuesto se desprende que la influencia de la MO en la SE del suelo es aún un tema de debate (21). Con el objetivo de aportar información que contribuyera a una mejor comprensión del papel de la MO en los procesos del suelo, se evaluó la SE, BET-N₂ de un suelo, Argiudol típico, de La Plata, con diferentes contenidos de MO iniciales y los cambios originados en dicha superficie por eliminación de la MO.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras estudiadas fueron obtenidas en la Estación Experimental Central, perteneciente a la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales de la Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina (latitud 34°5' S; longitud 57°58' W, 15 msnm). Las mismas fueron extraídas de la serie Centeno, Argiudol típico, arcillosa fina, illítica, térmica según la Carta de Suelos de dicha Estación (14).

Se corroboró la homogeneidad de los contenidos de arcilla en las muestras, evaluando textura por el método del hidrómetro de Bouyoucos modificado (6). Al material de estudio se le determinó el contenido inicial de MO, por Walkley-Black, micrométodo, según el Sistema de Apoyo Metodológico para Laboratorios de Análisis de Suelos, Aguas, Vegetales y Enmiendas Orgánicas (19), expresando los resultados sobre suelo seco a 105°C. Cinco muestras: A, B, C, D y E, con sus contenidos originales de MO, conformaron el tratamiento CMO.

A una porción de estas muestras se les eliminó la MO inicial, empleando H₂O₂ 100 volúmenes, en cama de arena caliente a 50°C: tratamiento SMO. A estas submuestras se les evaluó el contenido residual de MO también por Walkley-Black.

Las determinaciones de SE, BET-N₂ se realizaron para cada tratamiento, CMO y SMO, utilizando el método volumétrico con adsorción de nitrógeno a bajas tempe-

raturas (77 K). Muestras de 1 g aproximadamente se llevaron a los portamuestras y se les hizo vacío (0,133 Pa) por un período de 12 horas, a 378 K, con el objetivo de eliminar la fase gaseosa adsorbida, preparando así la superficie para la deposición del nitrógeno. Para cada muestra pretratada se determinó la isoterma de adsorción, midiendo las cantidades sucesivas de gas adsorbidas por las mismas a diferentes presiones parciales y a temperatura constante (77 K). Las isotermas de adsorción obtenidas se interpretaron mediante el modelo BET (2), cuya ecuación en su forma linealizada es la siguiente (18):

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} \frac{p}{p_0}$$

donde v es el volumen de gas adsorbido ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$), a la presión parcial p del adsorbato (Pa) y p_0 es la presión de saturación (Pa) a la temperatura de la isoterma. La constante c depende del calor de adsorción y v_m , la capacidad de monocapa, se corresponde con el volumen de gas (CNPT) por gramo de sólido, requerido para formar una monocapa molecular en la totalidad de la superficie del sólido ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$). La expresión de la izquierda de esta ecuación, $p/(v(p_0 - p))$ es la variable dependiente, mientras que la relación p/p_0 es la variable independiente. Una regresión lineal de y sobre x conduce a los valores de la pendiente, $b=(c-1)/v_m c$, y la ordenada al origen $a=1/v_m c$. Por lo tanto, el valor de la capacidad de monocapa es igual a $v_m = 1/(a+b)$. En la práctica se utilizan presiones relativas en el rango $0,05 < p/p_0 < 0,35$, donde la condición de linealidad está asegurada (8).

Para la estimación del valor de la SE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) se empleó la siguiente expresión (18):

$$SE = 4,464 \cdot 10^{-17} v_m \sigma N$$

donde σ es el área ocupada por una molécula de adsorbato cuando está depositada sobre la muestra (nm^2), N es el número de Avogadro. Para el nitrógeno como adsorbato se utilizó un valor de $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ (8). El tratamiento estadístico de los resultados fue a través de prueba de T, ANOVA, test de Tukey y análisis de regresión simple, empleando Statgraphics plus 5.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis textural permitió corroborar la homogeneidad en los contenidos de arcilla de las muestras ($20 \pm 1\%$). Los resultados obtenidos de MO y SE, para los tratamientos CMO y SMO, se muestran en la tabla (pág. 122).

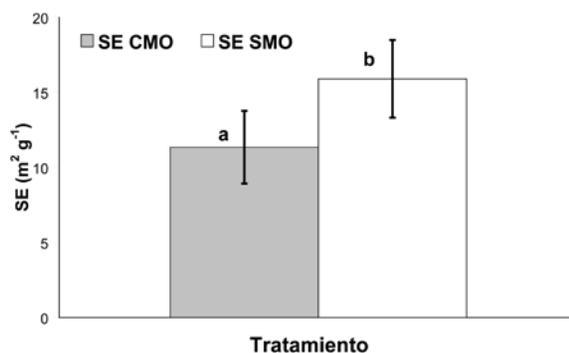
En un primer análisis se compararon los valores medios de SE para ambos tratamientos. El valor mayor correspondió a las muestras SMO. La diferencia fue estadísticamente significativa $p < 0,0001$. En la figura 1 (pág. 122) se representa el promedio y desvío estándar para cada tratamiento.

Tabla. Valores medios y desvíos estándares de contenidos de materia orgánica y superficie específica de muestras de suelos, para los tratamientos con (CMO) y sin materia orgánica (SMO).

Table. Mean values and standard deviations of organic matter content and specific surface area of soil samples for both treatments, with (CMO) and without (SMO) organic matter.

Muestra	A		B		C		D		E	
	Valor medio	Desvío est.								
MO (CMO) (mg g ⁻¹)	29,98	0,43	35,40	2,11	43,54	1,07	63,28	0,53	128,22	2,34
MO res. (SMO) (mg g ⁻¹)	2,36	0,08	4,68	0,40	3,68	0,12	5,17	0,76	10,06	0,39
SE (CMO) (m ² g ⁻¹)	14,44	0,97	11,47	0,90	10,48	0,62	12,61	0,92	7,71	0,58
SE (SMO) (m ² g ⁻¹)	20,01	0,97	15,24	0,41	12,81	0,70	16,73	0,97	14,69	0,81

Las mediciones fueron realizadas por triplicado.
Measurements were made in triplicate.



Letras distintas indican diferencias significativas ($p < 0,0001$).
Different letters indicate statistical differences ($p < 0,0001$).

Figura 1. Valores medios y desvíos estándares de la SE, según tratamientos con (CMO) y sin (SMO) materia orgánica.

Figure 1. Mean values and standard deviation of SSA, for treatments with (CMO) and without (SMO) organic matter.

Los resultados concuerdan con lo informado por Burford *et al.* (3) y Kaiser y Guggenberger (11), quienes, luego de remover la MO en muestras de suelo, observaron un incremento en la SE BET-N₂. Estos autores concluyeron que la MO se presenta como una cubierta de la superficie mineral o ligando las partículas del suelo entre sí, reduciendo en ambos casos, pero de diferente manera, la superficie del mineral disponible para la adsorción del N₂. Esto indicaría que el área superficial del suelo no es una propiedad aditiva, es decir, la SE total no es igual a la suma de las SE de los componentes individuales. A resultados y conclusiones similares arribaron Theng *et al.* (20).

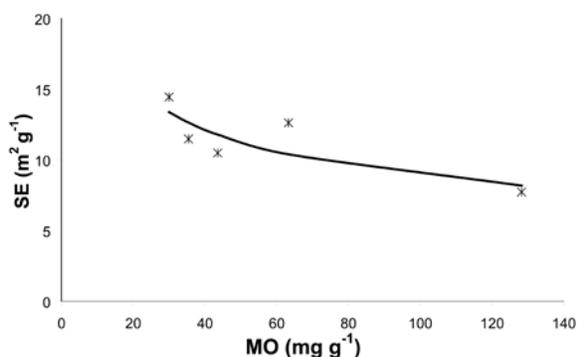
Por otra parte, los resultados de SE BET-N₂ para el tratamiento SMO presentan, entre sí, diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,01$). En este trabajo, si bien se empleó una técnica muy agresiva para eliminar la MO, su remoción fue incompleta; los contenidos residuales se muestran en la tabla. Lo encontrado concuerda con

lo reportado por Kaiser y Guggenberger (11) quienes advirtieron que la eliminación de la MO por oxidación no permitiría una recuperación total de la SE mineral, especialmente de la asociada con los microporos. Esto fue atribuido a una incompleta remoción de la cobertura orgánica, parte de la cual quedaría bloqueando algunos de estos sitios muy reactivos, en donde la MO estaría fuertemente unida al mineral a través de múltiples ligaduras.

El análisis de los resultados de SE BET-N₂ para el tratamiento CMO permitió ajustar los valores de esta variable en función del contenido de MO, representados en la figura 2, mediante la siguiente expresión:

$$SE_{CMO} = 42,13 MO^{-0,34}$$

$$R^2 = 0,68$$



Cada punto representa el promedio de tres medidas de SE BET-N₂.
Each value represents the mean of three measurements of SSA.

Figura 2. Relación entre la SE y el contenido de MO de las muestras de suelo.
Figure 2. Relationship between SSA and OM content for the soil samples.

El ajuste de los valores obtenidos, si bien no es significativo ($p=0,08$), muestra una tendencia que relaciona la SE BET-N₂ y el contenido de MO con una ecuación potencial de exponente negativo. Por otra parte, estos resultados difieren de lo expresado por Bower y Gschwend (1) y otros reportes bibliográficos (5, 9) en los cuales se informan relaciones positivas entre el contenido de MO y la SE del suelo, evaluada esta última mediante adsorbatos polares.

La relación entre la variación de SE (SMO-CMO) por unidad de MO inicial presente en cada muestra y el contenido de MO pudo ajustarse ($p=0,16$) mediante una función potencial, como la indicada y graficada en la figura 3 (pág. 124).

$$\frac{\Delta SE}{MO} = 1,42 MO^{-0,72}$$

$$R^2 = 0,53$$

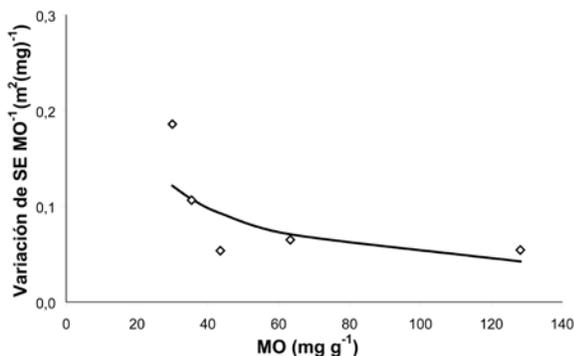


Figura 3. Variación de SE entre los tratamientos SMO y CMO por unidad de MO, en función de los contenidos iniciales de MO de las muestras.

Figure 3. Values of SSA differences among treatments SMO and CMO by unit of OM, with reference to the initial OM content of the samples.

A través de un procedimiento inverso al realizado en este trabajo, Kaiser y Guggenberger (11) encontraron que la disminución de la SE BET-N₂ de la matriz mineral del suelo, por la adsorción de MO, depende del tipo de mineral y presenta una relación inversa con la cantidad de MO adsorbida. Lo anterior fue atribuido a una sorción preferencial en sitios reactivos tales como bordes, superficies rugosas y microporos. Después de que estos sitios han sido ocupados, una posterior sorción de MO produce menores diferencias en la SE, sugiriendo que la MO no se distribuye de manera uniforme sobre la superficie mineral, sino que se acumularía en zonas reactivas formando parches en lugar de una película continua. Es importante destacar que la metodología de deposición de la MO se hizo colocando las muestras de suelos y minerales en solución acuosa de MO para asegurar la máxima adsorción.

Fournier *et al.* (7) estudiaron el comportamiento de la SE de un suelo muy erosionado y pedregoso, un Hapludult típico, que contenía aproximadamente 27% de arena, 62% de limo y 11% de arcilla, antes y después de cuatro años de enmendado con varios tipos de compostado y estiércol, y que fuera cultivado con soja y maíz en rotación. Utilizando el método BET, con adsorción de nitrógeno (77 K) para la determinación de la SE, encontraron que después de cuatro años de enmendado, el suelo incrementó la SE BET-N₂ (promedio 0,82 m²g⁻¹ por cada 1% de C incorporado).

Este pequeño incremento de la SE podría atribuirse a una baja interacción entre la MO incorporada y una fase mineral poco reactiva. Bajo este supuesto, la MO y otros posibles compuestos inorgánicos incorporados con la enmienda, aportarían superficie sin modificar la original del suelo (promedio 3,08 m²g⁻¹). En este caso, la SE final resultaría de un efecto aditivo de superficies, dependiente de los porcentajes de los distintos componentes del suelo, a diferencia de lo reportado por Kaiser y Guggenberger (11) y lo hallado en el presente estudio.

Por otra parte, los cambios de SE BET N₂ por contenido de MO incorporada indicarían que el orden de magnitud de la SE BET N₂ de la MO sería coherente con lo reportado por Chiou *et al.* (4) y Pennell & Rao (16).

Se destaca que las enmiendas aplicadas directamente al suelo por procedimientos mecánicos resultan en un aporte de MO de diferente calidad al reportado por Kaiser y Guggenberger (11). En efecto, estos autores obtuvieron la MO por lavado de un horizonte Oa (Podzol) y generaron distintas diluciones, que fueron incorporadas a las muestras de suelos y fases minerales.

La naturaleza de la MO en las muestras analizadas en el presente trabajo difiere de los casos anteriores. Los contenidos de MO resultaron de la evolución natural de restos orgánicos en el suelo, con diferentes culturas (pradera por más de 25 años, labranza convencional y bosque) y sin aportes externos al sistema.

Si bien se considera que el método BET con adsorción de N₂ constituye una herramienta útil para estudiar la influencia de la MO en la SE del suelo, en diferentes situaciones, se entiende que una mejor interpretación de los resultados que esta técnica puede arrojar exige de un estudio más amplio sobre la relación entre el contenido y calidad de la MO y los porcentajes y características mineralógicas de las fracciones más reactivas del suelo.

CONCLUSIONES

Para un suelo mineral de condiciones templadas con 20% de arcillas, la presencia de MO disminuyó la SE BET N₂ asociada a la fracción mineral, resultando la relación entre la SE BET-N₂ y el contenido de MO no lineal e inversa.

La efectividad de la MO para reducir la SE externa de la fracción mineral del suelo decrece con el contenido de MO, mostrando que la misma no se adsorbe de manera uniforme y continua sobre esta fase.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bower, C. W.; Gschwend, F. B. 1952. Ethylene glycol retention by soils as a measure of surfase area and interlayer swelling. *Soil Science Society of America Proceedings*. 16(4): 342-345.
2. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60: 309-319.
3. Burford, J. R.; Deshpande, T. L.; Greenland, D. J.; Quirk, J. P. 1964. Influence of organic materials on the determination of the specific surface areas of soils. *Journal of Soil Science*. 15 (2): 192-201.
4. Chiou, C. T.; Lee, J. F.; Boyd, S. A. 1990 The surface area of soil organic matter. *Environmental Science Technology*. 24: 1164-1167.

5. Fassbender, H. W. 1978. Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas. San José de Costa Rica, Ed. IICA. 398 p.
6. Filgueira, R. R.; Gelati, P. R.; Soracco, C. G.; Sarli, G. O. 2005. Mejora en la metodología para determinar la fracción arcilla utilizando un hidrómetro. VIII Congreso Argentino de Ingeniería Rural. Villa de Merlo. 9 al 12 de noviembre de 2005.
7. Fournier, L. L.; Filgueira, R. R.; Sikora, L. J.; Rawls, W. J.; Pachepsky, Y. A. 2002. Superficie específica de un Hapludult Típico. Efecto de la aplicación de materia orgánica. *Ciencia del Suelo*. 20(2): 118-121.
8. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. 1995. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. Academic Press, London. 303 p.
9. Jury, W. A.; Gardner, W. R.; Gardner, W. H. 1991. Soil Physics. John Wiley y Sons, Inc. New York. 328 p.
10. Kaiser, K.; Zech, W. 1998. Soil dissolved organic matter sorption as influenced by organic and sesquioxide coatings and sorbed sulfate. *Soil Science Society of America Journal*. 62(1): 129-136.
11. _____; Guggenberger, G. 2003. Mineral surface and soil organic matter. *European Journal of Soil Science*. 54(2): 219-236.
12. _____; Guggenberger, G.. 2007. Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: sorption into small pores vs surface complexation. *European Journal of Soil Science*. 58(1): 45 - 59.
13. Keil, R. G.; Tsamakís, E.; Fuh, C. B.; Giddings, J. C.; Hedges, J. I. 1994. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: hydrodynamic separation using SPLITT fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58(2): 879-893.
14. Lanfranco, J. W.; Carrizo, R. 1987. Carta de suelos de la Estación Experimental Central. Cátedra de Edafología. Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales. Universidad Nacional de La Plata. Inédito.
15. Mayer, L. M. 1994. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology*. 114(3-4): 347-363.
16. Pennell, K. D.; Rao, P. S. C. 1992. Comment on "The surface area of soil organic matter". *Environmental Science and Technology*. 26(2): 402-404.
17. _____; Boy, S. A.; Abriola, L. M. 1995. Surface area of soil organic matter reexamined. *Soil Science Society of America Journal*. 59(4): 1012-1018.
18. Sarli, G. O.; Piro, A.; Filgueira, R. R.. 1993. Puesta a punto de un método para medir la superficie específica de suelos. *Ciencia del Suelo*. 10-11(1): 85-88.
19. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación de la República Argentina. 2005. Sistema de Apoyo Metodológico para Laboratorios de Análisis de Suelos, Aguas, Vegetales y Enmiendas Orgánicas (SAMLA). Dirección de Producción Agrícola. Versión electrónica.
20. Theng, B. K. G.; Ristori, G. G.; Santi, C. A.; Percival, H. J. 1999. An improved method for determining the specific surface areas of topsoils with varied organic matter content, texture and clay mineral composition. *European Journal of Soil Science*. 50(2): 309-316.
21. Wagai, R.; Mayer, L. M.; Kitayama, K. 2009. Extent and nature of organic coverage of soil mineral surface assessed by a gas sorption approach. *Geoderma*. 149(1-2): 152-160.