

## Áreas superficiales específicas y parámetros asociados en suelos venezolanos con diferentes grados de pedogénesis

Specific surface areas and associated parameters in Venezuelan soils with different degrees of pedogenesis

Áreas de superfície específicas e parâmetros associados em solos venezolanos com diferentes graus de pedogênese

Danilo López-Hernández\* y José Bates Rondón

Instituto de Zoología y Ecología Tropical, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (UCV). Caracas, Apartado postal 47058, Caracas 1041-A, Venezuela. danilo.lopez@ciens.ucv.ve, aylopezc@gmail.com. Fuente de financiamiento: Instituto de Zoología Tropical, Laboratorio de Estudios Ambientales, UCV.

### Resumen

El área superficial específica (ASE) contribuye a caracterizar la capacidad de los suelos para retener y transportar nutrientes y agua; sin embargo, pocos estudios se han realizado en la determinación del ASE en suelos tropicales con diferentes grados de pedogénesis. Existen múltiples métodos para la determinación del ASE, destacando por su simplicidad y economía la determinación con el etilenglicol monoetil éter (EGME). En este trabajo se presentaron estimaciones del ASE mediante el método del EGME para 17 tipos de suelos venezolanos con diferentes grados de meteorización perteneciente a nueve órdenes, los cuales se relacionaron con propiedades asociadas con los fenómenos de superficies. Las ASE de los suelos analizados se catalogaron en valores bajos, moderados y altos. En la primera categoría se ubicaron valores de  $0-15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  que correspondieron a suelos altamente meteorizados (Ultisoles y Oxisoles) y un suelo menos meteorizado (Entisol arenoso). En la categoría intermedia, con valores medios de ASE ( $16-50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), se ubicaron suelos moderadamente meteorizados de los órdenes: Entisoles, Alfisoles, Mollisoles, Inceptisoles y Vertisoles. Finalmente, con alta ASE ( $51-128 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) se encuentran suelos del orden Entisoles (arcillosos), Inceptisoles, Vertisoles e Histosoles. Se encontró una relación significativa del valor del ASE con el contenido de materia orgánica, el hierro libre y la adsorción de fósforo. La

Recibido el 12-05-2017 • Aceptado el 07-06-2018

\*Corresponding author. Email: danilo.lopez@ciens.ucv.ve

capacidad de intercambio catiónico (CIC) mostró una correlación muy alta con los valores de ASE ( $P < 0,001$ ), por lo que se discutió la posibilidad de evaluar los valores de ASE como un índice de la CIC en análisis rutinario de suelos.

**Palabras clave:** superficie específica, CIC, materia orgánica, meteorización, trópico.

### Abstract

The specific surface area (SSA) contributes to characterize the capacity of soils to retain and transport nutrients and water, although few studies have been to characterize specific surface area (SSA) in tropical soils with different degree of weathering. There are many methods to estimate SSA, however due to its simplicity to perform, and inexpensive employment of equipment, the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method is recommended. The main objectives of this work was to present estimates of the ASE in 17 Venezuelan soils with different weathering rates belonging to nine orders of soil taxonomy by using the method of EGME, and, secondly to relate the values of ASE with other soil surface-related properties. According to data, the specific surface areas of the analyzed soils can be classified in low, moderate and high values. In the first category are values from  $0-15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  that corresponded mainly to highly weathered Ultisols and Oxisols and a less weathered sandy Entisols. In the intermediate category, with moderate values of SSA ( $16-50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) are slightly weathered soils of the orders: Alfisols, Mollisols, Inceptisols, Entisols and Vertisols. Finally, with high SSA ( $51-128 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) are soils of the order Entisols (clayey), Inceptisols, Vertisols and Histosols. There were significant correlations among SSA and organic matter, free iron and phosphate sorption, properties related to surface phenomena. The highest correlation found between SSA and cation exchange capacity (CEC) appears to be sufficiently good ( $P < 0.001$ ) to enable an indication of CEC to be estimated from SSA parameters in routine analysis.

**Key words:** specific area, CEC, organic matter, weathering, tropical zone.

### Resumo

A área superficial específica (ASE) ajuda a caracterizar a capacidade dos solos de reter e transportar nutrientes e água; no entanto, poucos estudos foram conduzidos na determinação do ASE em solos tropicais com diferentes graus de pedogênese. Existem vários métodos para a determinação do ASE, destacando por sua simplicidade e economia a determinação com éter etílico de etilenoglicol (EGME). Neste trabalho, as estimativas ASE foram apresentadas usando o método EGME para 17 tipos de solos venezuelanos com diferentes graus de intemperismo pertencentes a nove ordens, que foram relacionados a propriedades associadas a fenômenos de superfície. Os ASEs dos solos analisados foram classificados em baixo, moderado e alto. Na primeira categoria, foram encontrados valores

de 0-15  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , correspondiendo a solos altamente intemperizados (Argissolos e Latossolos) e um solo menos intemperizado (Solos Arenosos). Na categoria intermédia, com valores médios de ASE (16-50  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), solos moderadamente resistido foram colocados ordens: Entisoles, Alfissolos, Mollisoles, Cambissolos e Vertisoles. Finalmente, com alto ASE (51-128  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), existem solos da ordem dos Neossolos (argilosos), Inceptissolos, Vertissolos e Histossolos. Uma relação significativa foi encontrada entre o valor de ASE e o conteúdo de adsorção de matéria orgânica, ferro livre e fósforo. A capacidade de troca de cátions (CTC) mostrou uma correlação muito elevada com os valores de ASE ( $P < 0,001$ ), de modo que a possibilidade de avaliar os valores ASE como um índice de CIC em análises de rotina de solos discutidos.

**Palavras-chave:** superfície específica, CTC, matéria orgânica, intemperismo, trópicos.

## Introducción

El área superficial específica (ASE) determina en gran medida muchas de las propiedades físicas y químicas de los materiales sólidos que constituyen arcillas, suelos y sedimentos. En el caso de los aluminosilicatos, cabe notar, que esta propiedad de superficie, es utilizada particularmente en su clasificación; por lo que el ASE permite discriminar muy bien, entre arcillas tipo 1:1, 2:1 y sus variantes (Heister, 2014). El ASE, por lo general, se define como el área superficial por unidad de masa de suelo ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Así, las arcillas no expansivas, tipo 1:1 como la caolinita y algunas micas, al tener solamente superficies de adsorción externas, presentan bajas superficies específicas (10-70  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), mientras que las arcillas expansivas tipo 2:1, tales como las montmorillonitas, otras esmectitas y las vermiculitas, tienen superficies muy extensas, tanto internas como externas, que alcanzan hasta 810  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , dependiendo de la cantidad de superficie interna que

## Introduction

The specific surface area (SSA) largely determines many of the physical and chemical properties of solid materials that make up clays, soils, and sediments. In the case of aluminosilicate, this surface property is used particularly in its classification; thus, SSA allows discriminating between clays type 1:1, 2:1 and its variants (Heister, 2014). The SSA, is generally, defined as the surface area per unit of soil mass ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Thus, non-expansive clays, type 1:1 such as kaolinite and some muscovites, having only external sorption surfaces, present low specific surfaces (10-70  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), while the expansive clays type 2:1, such as the montmorillonites, other smectites and vermiculites, have very large internal and external surfaces, reaching up to 810  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , depending on the amount of internal surface that is exposed when expanding. As regards the materials that constitute soils and sediments, these also vary widely in their reactive surfaces due

es expuesta al expandirse. En lo que concierne a los materiales que constituyen los suelos y sedimentos, estos también varían ampliamente en cuanto a sus superficies reactivas debido a la heterogeneidad en la composición mineralógica y orgánica y en la distribución de tamaño de partículas (Carter *et al.*, 1986; Macht *et al.*, 2011). En consecuencia, los tipos de minerales presentes en los suelos determinan en gran medida su área superficial específica, al igual que las propiedades relacionadas con este parámetro (Kuila y Prasad, 2013).

Muchos métodos y enfoques han sido empleados para medir la superficie específica de los suelos y minerales; pero en líneas generales son de dos categorías: los que utilizan adsorción de gases y los que se basan en la adsorción de líquidos polares (Sivapullaiah *et al.*, 2008; Heister, 2014); algunos de esos métodos involucran demasiado tiempo para la obtención de resultados, o requieren aparatos especializados como para ser utilizados en análisis de rutina (Fournier *et al.*, 2002; Heister, 2014).

Aunque las primeras determinaciones del ASE implicaron el uso de gases como adsorbato, lo que hace un tanto complicada esta metodología desde el punto de vista analítico. En 1950, Dyal y Hendrick introdujeron un método más sencillo, gravimétrico, para determinar ASE en arcillas, utilizando el etilenglicol (EG) como líquido polar que se adsorbe como una monocapa sobre la superficie de la muestra. Una vez ocurrida la adsorción, el exceso del líquido polar (no adsorbido) se elimina al vacío,

to the heterogeneity of mineralogical and organic composition and particle size distribution (Carter *et al.*, 1986; Macht *et al.*, 2011). Consequently, the types of minerals present in soils largely determine their specific surface area, as well as the properties related to this parameter (Kuila and Prasad, 2013).

Many methods and approaches have been used to measure the specific surface of soils and minerals, and general terms they belong to two categories: those that use adsorption of gases and those that are based on the adsorption of polar liquids (Sivapullaiah *et al.*, 2008; Heister, 2014); some of these methods involve too much time to obtain results or require specialized devices to be used in routine analysis (Fournier *et al.*, 2002; Heister, 2014).

Although the first determinations of the SSA involved the use of gases as adsorbate, making this methodology somewhat complicated for its analysis. In 1950, Dyal and Hendrick introduced a simpler, gravimetric method to determine SSA in clays, using ethylene glycol (EG) as a polar liquid adsorbed as a monolayer on the sample surface. Once the adsorption has occurred, the excess of the polar liquid (not adsorbed) is eliminated in vacuum, only staying in the adsorbate, the amount of EG that remains as a a monolayer on the surface. Other methods were proposed after Dyal and Hendrick (1950) essays, using polar liquids such as adsorbates. However, the modality presented by Carter *et al.* (1986), developed and adapted as a standard method for soils was

conservándose solo en el adsorbato, la cantidad de EG que se mantiene formando una monocapa sobre la superficie. Siguiendo al ensayo de Dyal y Hendrick (1950), se propusieron otros métodos que utilizan líquidos polares como adsorbatos. Sin embargo, se destacó la modalidad presentada por Carter *et al.* (1986), desarrollada y adaptada como método estándar para suelos; en el método se utilizó el EGME como adsorbato por la rapidez con que en el ensayo se alcanzaba la saturación de la muestra.

Hasta donde es conocido por los autores, si bien estas metodologías son de fácil implementación, han sido relativamente poco utilizadas en la determinación del ASE en suelos tropicales con diferentes grados de evolución pedogénica. Las investigaciones más bien se han dirigido a estudiar tipos de suelos particulares o a ensayar comparaciones con distintos grados de manejo (Fournier *et al.*, 2002). En el caso de suelos venezolanos con diferentes grados de pedogénesis, la información es prácticamente inexistente, por lo que los objetivos de este trabajo fueron: 1) determinación del área superficial específica en arcillas tipos, a fin de calibrar el método del EGME, 2) determinar el área superficial específica (ASE) de suelos representativos de Venezuela con diferentes grados de meteorización y 3) relacionar estos valores del ASE con otras propiedades del suelo asociadas con los fenómenos de superficies.

## Materiales y métodos

### Recolección de muestras

Los suelos utilizados provinieron de diferentes regiones de Venezuela

adopted; in the method, the EGME was used because of the speed to which the sample saturation was reached in the assay.

Although these methodologies are easy to implement, they have been relatively little used in the determination of the SSA in tropical soils with different degrees of weathering evolution. Researches have been conducted to study particular types of soils or to test different levels of management (Fournier *et al.*, 2002). In the case of Venezuelan soils with different weathering degrees, the information is practically non-existent; therefore, the objectives of this research were: 1) determine the specific surface area in clay types, in order to calibrate the EGME method, 2) determine the specific surface area (SSA) of representative soils of Venezuela with varying degrees of weathering and 3) relate these values of the SSA to other soil properties associated with surface phenomena.

## Materials and methods

### Sample collection

The soils used belonged from different regions of Venezuela (figure 1) and came from the sub-superficial horizon of the profile; in the moment of choosing the samples, it was treated that these would cover most of the soil orders (USDA, 2010) existing in the country. Some of the samples corresponded to soils already studied by researchers of National Institute of Agricultural Research (INIA) (former National Fund for Agricultural

(figura 1) y correspondieron al horizonte sub-superficial del perfil; en la escogencia de muestras, dentro de las limitaciones prácticas, se trató que las mismas abarcasen la mayor parte de los órdenes de suelos (USDA, 2010) existentes en el país. Algunas de las muestras correspondieron a suelos ya estudiados por investigadores del Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas (INIA) (antiguo Fondo Nacional de Investigaciones Agropecuarias, FONAIAP) y de la Facultad de Agronomía, Universidad Central de Venezuela, los cuales fueron caracterizados en publicaciones previas. Las arcillas tipo utilizadas (caolinita 5, illita 36 y montmorillonita 21), fueron adquiridas de Ward's Natural Science Establishment.

### **Caracterización química de los suelos utilizados**

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado. Determinación del pH en agua: se agitó una suspensión suelo-agua (relación 1:5) durante 30 minutos. Luego se midió el pH de la solución con electrodo de vidrio. La determinación de materia orgánica (MO) se efectuó por el método de Walkley y Black, reseñado por Anderson e Ingram (1993). La determinación de la capacidad de intercambio catiónico se efectuó mediante el uso de acetato de sodio para desplazar todos los cationes intercambiables del suelo y su sustitución con sodio, los lavados de las muestras se efectuaron con etanol; posteriormente el sodio adsorbido se extrajo con acetato de amonio, determinándose finalmente por

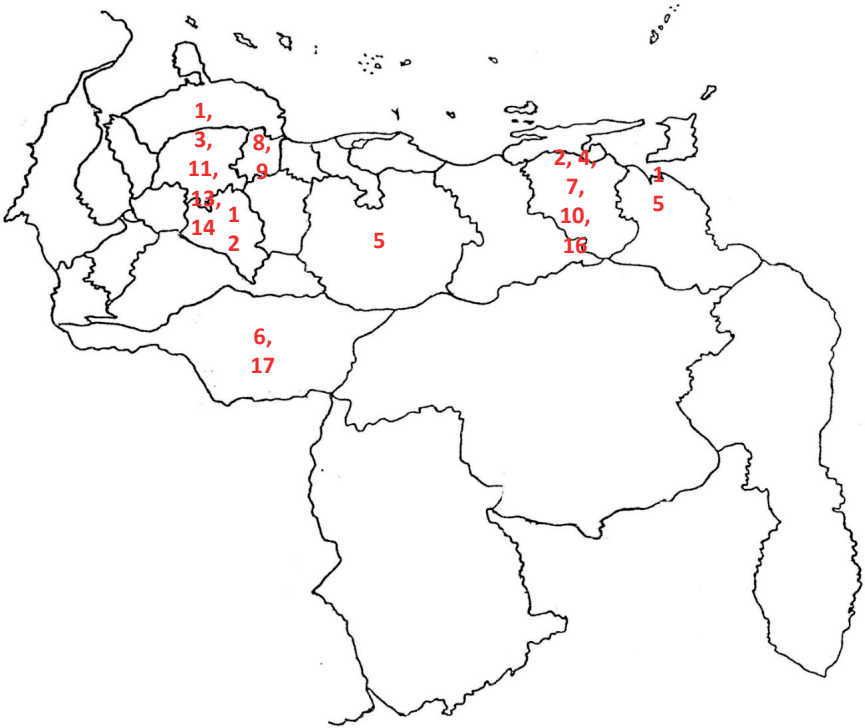
Research, FONAIAP) and the Agronomy Faculty of Universidad Central de Venezuela, which were characterized in previous publications. The type clays used (kaolinite 5, illite 36 and montmorillonite 21) were acquired from Ward's Natural Science Establishment.

### **Chemical characterization of the soils used**

All the determinations were made by triplicate. pH determination in water: a soil-water suspension (1:5) was stirred for 30 minutes. The pH of the glass-electrode solution was then measured. The determination of organic matter (OM) was performed by Walkley and Black method, reviewed by Anderson and Ingram (1993). The determination of cation exchange capacity is done by the use of sodium acetate to displace all the exchangeable cation of the soil and its substitution with sodium, the washing of the samples were carried out with ethanol; subsequently, the sodium adsorbed was extracted with ammonium acetate, and was finally determined by atomic absorption. The determination of the free iron was made by extraction with sodium dithionite, citric acid and sodium citrate and the Fe content was determined by atomic absorption (López-Hernández, 2016).

### **Determination of phosphate adsorption index**

A point of isotherm adsorption was used according to the method proposed by Bache and Williams (1971) and reviewed by López-Hernández (2016) which consists of stirring 1 g of soil with a solution 0.0025 M of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$



**Figura 1.** Mapa de Venezuela con la localización de los suelos. 1. Q-10, Lara (Ultisoles), 2. Uracoa, Monagas (Ultisoles), 3. S-16, Lara (Aridisoles), 4. Maturin, Monagas (Ultisoles), 5. Laterita Calabozo, Guarico (Oxisoles), 6. Mantecal Banco, Apure (Entisoles), 7. Guarapiche, Monagas (Entisoles), 8. Marín, Yaracuy (Alfisolos), 9. Chivacoa, Yaracuy (Mollisoles), 10. Viboral, Monagas (Alfisolos), 11. Tocuyo, Lara (Inceptisoles), 12. Fanfurria, Portuguesa (Inceptisoles), 13. Q-20, Lara (Entisoles), 14. Q-4, Lara (Entisoles), 15. Delta, Amacuro (Histosoles), 16. Monagas (Entisoles), 17. Mantecal Estero, Apure (Vertisoles).

**Figure 1.** Venezuelan map with the location of soils. 1. Q-10, Lara (Ultisols), 2. Uracoa, Monagas (Ultisols), 3. S-16, Lara (Aridisols), 4. Maturin, Monagas (Ultisols), 5. Laterita Calabozo, Guarico (Oxisols), 6. Mantecal Banco, Apure (Entisols), 7. Guarapiche, Monagas (Entisols), 8. Marín, Yaracuy (Alfisolos), 9. Chivacoa, Yaracuy (Mollisols), 10. Viboral, Monagas (Alfisolos), 11. Tocuyo, Lara (Inceptisols), 12. Fanfurria, Portuguesa (Inceptisols). 13. Q-20, Lara (Entisols), 14. Q-4, Lara (Entisols), 15. Delta, Amacuro (Histosols), 16. Monagas (Entisols), 17. Mantecal Estero, Apure (Vertisols).

absorción atómica. La determinación del hierro libre se realizó por extracción con ditionito de sodio, ácido cítrico y citrato de sodio y el contenido de Fe se determinó por absorción atómica (López-Hernández, 2016).

### **Determinación del índice de adsorción de fosfatos**

Se utilizó un punto de la isoterma de adsorción de acuerdo al método propuesto por Bache y Williams, (1971) y reseñado por López-Hernández (2016), el cual consiste en agitar 1 g de suelo con una solución 0,0025 M de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y 0,02 M de KCl durante 18 h en una relación 1:20. Al final del periodo de agitación se filtró o centrifugó la suspensión, procediéndose a analizar el contenido de P en la solución sobrenadante mediante el método colorimétrico de Murphy y Riley. Los valores de adsorción (x) se expresaron en  $\text{mg P} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  suelo y la concentración final de P en solución (C) en  $\mu\text{mol P} \cdot \text{L}^{-1}$ . El índice de Bache y Williams se calculó como  $x \cdot \log C^{-1}$ .

### **Tratamiento de los suelos previo a la determinación del ASE**

Muestras de 10 g de suelo se colocaron en tubos de centrifugar de 50 ml, se les añadió 30 mL de solución 0,5 M de  $\text{CaCl}_2$ , se agitaron y luego centrifugar por 5 minutos. El sobrenadante se descartó y se repitió este proceso por 3 veces. El exceso de  $\text{CaCl}_2$  se eliminó por lavados sucesivos (con agitación y centrifugación) con porciones de 30 mL de agua destilada. Se secó la muestra al aire por dos días, luego se trituró y tamizó con un tamiz de 30 mallas.

and 0.02 M de KCl for 18 h in 1:20. At the end of the agitation period, the suspension was filtered or centrifuged, analyzing the P content in the supernatant solution using Murphy and Riley colorimetric method. The adsorption values (x) were expressed in  $\text{mg P} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  soil and the final concentration of P in a solution (C) in  $\mu\text{mol P} \cdot \text{L}^{-1}$ . Bache and Williams index was calculated as  $x \cdot \log C^{-1}$ .

### **Soil treatment prior to the determination of the SSA**

Soil samples of 10 g were placed in centrifuge tubes of 50 mL, were added 30 mL of solution 0.5 M of  $\text{CaCl}_2$ , were agitated and then centrifuged for 5 minutes. The supernatant was discarded and this process was repeated 3 times. Excess of  $\text{CaCl}_2$  was eliminated by successive washings (with agitation and centrifugation) with portions of 30 mL of distilled water. The sample was dried to the air for two days, then mashed and sieved in a 30 net sieve.

### **SSA soil estimation**

The adsorption method of ethylene glycol monoethyl ether was used, adopted by the American Society of Soil Science as standard test in the determination of the specific surface areas (Eltanawy and Arnold, 1973; Carter *et al.*, 1986; Cerato and Lutenegeger, 2002).

Four mL of EGME were added to the soil samples (1 g) previously treated with  $\text{CaCl}_2$  and placed in a vacuum desiccator containing  $\text{CaCl}_2$  and EGME as separate phases. It was empty for 2 hours, then it was proceeded to open the desiccator and the soils were weighed, the samples



## Estimación del ASE de los suelos

Se utilizó el método de adsorción del etilenglicol monoetil éter, adoptado por la Sociedad Americana de Ciencia del Suelo como prueba estándar en la determinación de las áreas superficiales específicas (Eltanawy y Arnold, 1973; Carter *et al.*, 1986; Cerato y Lutenegeger, 2002).

A las muestras de suelo (1 g) previamente tratadas con  $\text{CaCl}_2$  se añadieron 4 mL de EGME y se colocaron en un desecador para vacío que contenía  $\text{CaCl}_2$  y EGME como fases separadas. Se hizo vacío durante 2 horas, luego se procedió a abrir el desecador y se pesaron los suelos, las muestras fueron devueltas al desecador, repitiéndose el proceso hasta obtener peso constante.

### Cálculo del ASE

La superficie específica se calculó por la ecuación,  $A = Pa / (Ps \times 0,000286)$  donde A es la superficie específica en  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  y Pa es el peso de EGME retenido por la muestra en g, Ps es el peso de la muestra seca en g y 0,000286 es el peso de EGME requerido para formar una capa monomolecular en  $1 \text{ m}^2$  de superficie.

### Análisis estadístico

La relación entre los valores del ASE y otras propiedades del suelo fueron establecidas mediante el coeficiente de correlación de Pearson.

## Resultados y discusión

### Características generales de los suelos analizados

Los pH más bajos (4,4-5,0) se encontraron en los suelos ubicados en

were returned to the desiccator, repeating the process until obtaining constant weight.

### SSA calculation

The specific surface was calculated using the equation,  $A = Pa / (Ps \times 0.000286)$  where A is the specific surface in  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  and Pa is the weight of EGME retained by the sample in g, Ps is the weight of the dry sample in g and 0.000286 is the weight of EGME required to form a monomolecular layer in  $1 \text{ m}^2$  of the surface.

### Statistical analysis

The relationship between SSA values and other soil properties were established by Pearson correlation coefficient.

## Results and discussion

### General characteristics of the analyzed soils

The lowest pH (4.4-5.0) was found in soils located in the Q-10 series, Uracoa, Guarapiche, Q-4, Mantecal Banco, Majomal and Mantecal Estero (table 1), while the soils of the series: Maturin, Marin, Chivacoa, Viboral-9, Fanfurria and Delta present moderately low pH values (5.1-6.9), in contrast, soils S-16, Chivacoa, Tocuyo and Q-20 present neutral values to alkaline (7.0-8.2).

From the analyzed soils, a good proportion showed low to moderate values of cation exchange capacity, with a range of 0-20  $\text{cmol kg}^{-1}$ ; on the other hand, another group was located in the range of soils with high capacity of exchange with values ranging from 21 to 54  $\text{cmol kg}^{-1}$ . As regards the contents of organic matter, these were

las series Q-10, Uracoa, Guarapiche, Q-4, Mantecal Banco, Majomal y Mantecal Estero (cuadro 1), mientras que los suelos de las series: Maturín, Marín, Chivacoa, Viboral-9, Fanfurria y Delta presentaron valores de pH moderadamente bajos (5,1-6,9), en contraste de pH, los suelos S-16, Chivacoa, Tocuyo y Q-20 presentaron valores neutros a alcalinos (7,0-8,2).

De los suelos analizados, una buena proporción presentaron valores

low (2.2-4.9%) in the case of Uracoa soils, Mantecal Banco, Marín and Q-4; medium (5.0-7.5%) for S-16, Maturín, Guarapiche, Chivacoa, Q20 and Mantecal Estero; and high (7.6-10.6%) for the soils of Viboral-9, Majomal and Delta. The free iron content in most of the chosen soils exceeded 1.0%, except the soils Q-10, Maturín, Guarapiche, Marín, Viboral-9, Fanfurria and Mantecal Banco with low values (0.5-0.7%) (table 1).

**Cuadro 1. Principales propiedades de los suelos analizados. Capacidad de intercambio catiónico (CIC,  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), contenido de materia orgánica (MO, %), hierro libre (Fe libre, %) e índice de Bache y Williams (IBW).**

**Table 1. Main properties of the soils analyzed. Cation exchange capacity (CEC,  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), content of organic matter (OM, %), free iron (free Fe, %) and Bache and Williams index (IBW).**

Suelo	Orden	Localización	pH	CIC	MO	Fe libre	IBW
Q10	Ultisoles	Lara	4,4	7,5	5,02	0,7	16,9
Uracoa	Ultisoles	Monagas	4,8	8,5	2,22	1,25	17,0
S16	Aridisoles	Lara	7,7	15,7	6,47	1,12	15,0
Maturín	Ultisoles	Monagas	5,2	10,0	7,33	0,6	16,9
Banco	Entisoles	Apure	5,0	8,7	2,38	0,7	18,7
Guarapiche	Entisoles	Monagas	4,9	13,0	6,14	1,3	16,9
Marín	Alfisoles	Yaracuy	5,9	7,6	4,89	0,5	23,2
Chivacoa	Mollisoles	Yaracuy	7,8	14,8	5,72	1,3	22,3
Viboral 9	Alfisoles	Monagas	6,2	18,3	8,24	0,6	17,4
Tocuyo	Inceptisoles	Lara	8,1	23,5	5,53	0,98	13,1
Fanfurria	Inceptisoles	Portuguesa	6,8	20,9	5,53	0,7	21,5
Q20	Entisoles	Lara	8,2	34,7	6,03	1,45	18,3
Q4	Entisoles	Lara	4,9	33,0	7,05	1,63	12,1
Delta	Histosoles	Amacuro	6,5	43,4	8,57	1,2	8,9
Majomal	Entisoles	Monagas	4,6	40,4	10,6	1,66	83,0
Estero	Vertisol	Apure	4,6	38,3	5,6	1,2	59,0

bajos a moderados de capacidad de intercambio catiónico, con un rango de 0-20  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , mientras que por el contrario, otro grupo se ubicó en el rango de suelos con alta capacidad de intercambio con valores que oscilaron de 21 a 54  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En lo que concierne a los contenidos de materia orgánica estos fueron bajos (2,2-4,9%) en el caso de los suelos de Uracoa, Mantecal Banco, Marín y Q-4, medianos (5,0-7,5%) para S-16, Maturín, Guarapiche, Chivacoa, Q20 y Mantecal Estero, y altos (7,6-10,6%) para los suelos de Viboral-9, Majomal y Delta. El contenido de hierro libre en la mayor parte de los suelos escogidos superó el 1,0%, se exceptuaron los suelos Q-10, Maturín, Guarapiche, Marín, Viboral-9, Fanfurria y Mantecal Banco con valores bajos (0,5-0,7%) (cuadro 1).

De acuerdo a la escala propuesta por Burnham y López-Hernández (1982) para el índice de adsorción (IBW) de P de Bache y Williams, de los suelos analizados solo el suelo Delta, con alto contenido de materia orgánica, presentó un valor muy bajo del índice de adsorción de P (8,9); resaltó el hecho de que la mayor parte de los suelos estudiados se ubicaron, ya bien, en valores de bajos a medianos de adsorción (15-19 IBW), o medianos (20-23 IBW), representados estos últimos por los suelos de Fanfurria, Chivacoa y Marín, por el contrario, los suelos de Mantecal Estero y Majomal presentaron altos valores que correspondieron a 59 y 83 del IBW, respectivamente.

### Calibración del método del EGME y ASE en arcillas tipos

En el cuadro 2 se presentan los valores de las áreas superficiales

According to the scale proposed by Burnham and López-Hernández (1982) for the Bache and Williams P Adsorption Index (IBW) of the soils analyzed only Delta soil, with high content of organic matter, presented a very low value of the P adsorption index (8.9); it was noteworthy the fact that most of the soils studied were located in low to medium adsorption values (15-19 IBW), or medium (20-23 IBW), represented by the soils of Fanfurria, Chivacoa and Marín; on the contrary, the soils of Mantecal Estero and Majomal presented high values that corresponded to 59 and 83 of the IBW, respectively.

### Calibration of EGME method and SSA in clay types

Table 2 presents the values of the specific surface areas obtained with the EGME method for different types of clays. These values were compared with those presented in the literature, using the same methodology (EGME) by Cerato and Lutenegeger (2002) for kaolinite, and Macht *et al.* (2011) for montmorillonite and illite. The values reported in this research for types of clays were similar to those presented by those authors (table 2), and as expected, kaolinite 5 showed the lowest value of the SSA ( $23 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), contrasting with the high value of montmorillonite 21 ( $737 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) while the illite 36 was placed in an intermediate value ( $112 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).

It is important to mention that the SSA values for the same sample (clay or soil) could differ in a very contrasting way according to the methodology used in its determination; thus, the SSA values corresponding to the BET

**Cuadro 2. Cantidad de EGME retenido ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y áreas superficiales específicas ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) en arcillas tipos comparada con valores de la literatura, ASE= Área superficial específica.**

**Table 2. Quantity of retained EGME ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and specific surface areas ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) in clays types compared with values of the literature, SSA= specific surface area.**

Adsorbato	EGME adsorbido ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	ASE ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	ASE literatura ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Referencia de literatura
Caolinita 5	6,7	23,4	15-26	Cerato y Lutenegger, 2002.
Ilita 36	32,2	112,2	112	Macht <i>et al.</i> , 2011.
Montmorillonita 21	210,7	737,4	534-767	Cerato y Lutenegger, 2002.

específicas obtenidas con el método del EGME para diferentes arcillas tipos, esos valores se compararon con los presentados en la literatura, utilizando la misma metodología (EGME) por Cerato y Lutenegger (2002) para caolinita y por Macht *et al.* (2011) para montmorillonita e ilita. Los valores acá reportados para arcillas tipos fueron similares a los presentados por esos autores (cuadro 2), como era de esperar, la caolinita 5 mostró el valor más bajo del ASE ( $23 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), contrastando con el alto valor de la montmorillonita 21 ( $737 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) mientras que la ilita 36 se situó en un valor intermedio ( $112 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Cabe destacar que los valores del ASE para la misma muestra (arcilla o suelo) podrían diferir de manera muy contrastante de acuerdo a la metodología que sea utilizada en su determinación; así, los valores del ASE correspondiente al método de BET que se realizó con la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  gaseoso y que correspondió a la adsorción del gas solo en las superficies

method that was carried out with the isotherm adsorption of gaseous  $\text{N}_2$  that corresponded to the adsorption of gas on the external surfaces, were very below the values that were presented for the determination with liquids polar type EG or EGME (Gallez *et al.*, 1976; Cerato and Lutenegger, 2002) that involved external and internal surfaces. Thus, the comparison of the data hereby described with those presented in the literature was carried out with determined values, in all cases, with information from samples treated with the EGME method. Moreover, the concordance of these determinations with the values of the clays references indicated the convenient technique of EGME as an appropriate method to compare SSA values in soils and Venezuelan sedimentary materials with varying degrees of weathering.

#### **Soil-specific surface areas**

The capacity of the different solid components of the soil to generate a specific surface area has complex

externas, fueron muy por debajo de los valores que arrojaron la determinación con líquidos polares tipo EG o EGME (Gallez *et al.*, 1976; Cerato y Lutenegger, 2002) que involucraron superficies externas e internas. De manera tal que la comparación de los datos acá reseñados con los presentados en la literatura se realizó con valores determinados, en todos los casos, con información proveniente de muestras tratadas con el método del EGME. Más aún, la concordancia de estas determinaciones con los valores de las arcillas referencias, indicó lo conveniente de la técnica del EGME como un método apropiado para comparar valores del ASE en suelos y materiales sedimentarios venezolanos con diferentes grados de meteorización.

### Áreas superficiales específicas de los suelos

La capacidad que tienen los diferentes componentes sólidos del suelo para generar un área superficial específica es de naturaleza compleja, ya que involucra a diferentes materiales (orgánicos e inorgánicos), los cuales pueden encontrarse en distintos grados de evolución pedogenética.

Los suelos analizados provenientes de diferentes regiones del país (figura 1) estuvieron representados por 9 órdenes, según el USDA (2010), por tanto, presentaron diferentes grados de evolución pedogénica y concomitantemente una amplia variación en sus propiedades físico-químicas, destacándose igualmente un gran intervalo de variación en lo concerniente a los valores de superficie específica, la misma osciló

nature, since it involves different materials (organic and inorganic), which can be found in different degrees of weathering evolution.

The soils analyzed from different regions of the country (figure 1) were represented by nine orders, according to the USDA (2010); therefore, presented different degrees of weathering and concomitantly evolution with a wide variation in their physic-chemical properties, also emphasizing a large range of variation in relation to the values of specific surface, which oscillated from 5 to 128 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> for the soil Q-10 (Ultisol) and Mantecal Estero (Vertisol), respectively. Heilman *et al.* (1965) in a pioneering work in specific surface areas using the EGME technique for temperate-region soils presented values between 35-220 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>; however, they did not consider the taxonomic aspects of the soils used, only taking into consideration for their differentiation the texture of the soil series studied. On the other hand, Gallez *et al.* (1976) analyzed 13 tropical soils with the BET and EGME methods, and reported for trials with EGME an interval between 18-222 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, corresponding the lowest value to a kaolinitic soil, but in this case the BET and EGME measure coincided as it was a clay with only outer surface.

EGME adsorption data for specific surface areas of the soils studied could be classified in low, moderate and high values (table 3). In the first category were located values of 0-15 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> that corresponded mainly to highly weathered soils of the orders Ultisols (Q-10, Uracoa, Maturin) and

entre 5 y 128  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  para el suelo Q-10 (Ultisol) y Mantecal Estero (Vertisol), respectivamente. Heilman *et al.* (1965) en un trabajo pionero en áreas superficiales específicas mediante la técnica del EGME para suelos de regiones templadas presentaron valores entre 35-220  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ; sin embargo, ellos no hicieron ninguna consideración sobre los aspectos taxonómicos de los suelos usados, limitándose a diferenciarlos tomando en consideración solo la textura de las series de suelos estudiadas; por otro lado, Gallez *et al.* (1976) analizaron 13 suelos tropicales con el método BET y el del EGME, reportaron para los ensayos con EGME un intervalo entre 18-222  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , correspondiendo el valor más bajo a un suelo caolínico, cabe destacar que en ese caso coincidieron la medida BET y EGME ya que se trató de una arcilla con solo superficie externa.

Los datos de adsorción de EGME para áreas superficiales específicas de los suelos estudiados podrían ser catalogados en valores bajos, moderados y altos (cuadro 3). En la primera categoría se ubicaron valores de 0-15  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  que correspondieron principalmente a suelos altamente meteorizados de los órdenes Ultisoles (Q-10, Uracoa, Maturín) y Oxisoles (Laterita de Calabozo). También se encontraron en este rango de ASE el suelo del Banco de Mantecal (estado Apure) (Entisoles arenosos). En la categoría intermedia, con moderados valores de ASE (16-50  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), se ubicaron suelos medianamente meteorizados de los órdenes: Entisoles (Guarapiche), Alfisoles (Marín,

Oxisols (Laterita de Calabozo). The soil of Banco de Mantecal (Apure state) (Sandy Entisols) was also found in this range. In the intermediate category, with moderate values of SSA (16-50  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), were located the medium weathered soils of the orders: Entisols (Guarapiche), Alfisols (Marín, Viboral-9), Mollisols (Chivacoa), Inceptisols (Tocuyo). Finally, with high SSA (51-128  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) moderately weathered soils were found of the order Entisols (Q-4 and Q-20), Inceptisols (Fanfurria), Vertisols (Mantecal Estero) and the very little weathered soil of the Orinoco Delta (Histosols), all these soils showed greater organic matter content and cationic exchange capacity.

Highly weathered tropical soils (Oxisols and Ultisols) presented a very low surface area, as they had the main mineralogical components kaolinite and highly crystallized aluminium and iron oxides (López-Hernández, 2016). In this case, the SSA was dominated mainly by the external surfaces. Fournier *et al.* (2002) reported very low SSA values (4  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) in a typical Ultisol. Also, it is to be expected low SSA values in little weathered sandy soils (Sandy Entisols), the information presented in table 3 is consistent with these assertions.

In moderately weathered soils, the mineral content is modified and clays with greater capacity appear in the mineral complex to generate internal surfaces (expansive), and the content of organic matter in many cases increases; in this group of soils the order are: Mollisols, Inceptisols

**Cuadro 3. Cantidad de EGME retenido ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y áreas superficiales específicas ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) de los suelos seleccionados de acuerdo a su localización geográfica y ubicación taxonómica (USDA).**

**Table 3. Quantity of retained EGME ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and specific surface areas ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) of the selected soils according to their geographical location and taxonomic location (USDA).**

Suelo	Orden	EGME retenido	Área superficial
Q10	Ultisoles	1,2	5
Uracoa	Ultisoles	2,5	9
S16	Aridisoles	2,6	9
Maturín	Ultisoles	3,4	12
Calabozo	Oxisoles	3,6	13
Banco	Entisoles	4,0	14
Guarapiche	Entisoles	4,7	16
Marín	Alfisoles	5,4	19
Chivacoa	Mollisoles	5,6	20
Viboral 9	Alfisoles	10,0	35
Tocuyo	Inceptisoles	13,6	48
Fanfurria	Inceptisoles	16,1	56
Q20	Entisoles	18,3	64
Q4	Entisoles	19,6	69
Delta	Histosoles	28,0	98
Majomal	Entisoles	35,0	122
Estero	Vertisoles	36,6	128

Viboral-9), Mollisoles (Chivacoa), Inceptisoles (Tocuyo). Finalmente, con alta ASE ( $51\text{-}128 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) se encontraron suelos moderadamente meteorizados del orden Entisoles (Q-4 y Q-20), Inceptisoles (Fanfurria), Vertisoles (Mantecal Estero) y el muy poco meteorizado suelo del Delta del

and Alfisols, also non-Sandy entisols (table 3).

Soils that presented the highest SSA values corresponded to soils of the peat bogs of the Orinoco Delta (Histosols), with low mineral content but with abundance of organic matter, which explained its greater capacity to

Orinoco (Histosoles) todos estos suelos presentaron mayores contenidos de materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico.

Los suelos tropicales altamente meteorizados (Oxisoles y Ultisoles), presentaron un área superficial muy baja, ya que tuvo como principales componentes mineralógicos caolinita y óxidos de hierro y de aluminio altamente cristalizados (López-Hernández, 2016). En este caso las ASE estuvieron dominados principalmente por las superficies externas. Así, Fournier *et al.* (2002) reportaron valores muy bajos de ASE ( $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) en un Ultisol típico. También, es de esperar bajos valores de ASE en suelos arenosos poco meteorizados (Entisoles arenosos), la información presentada en el cuadro 3, es en una buena medida consistente con estas aserciones.

En suelos moderadamente meteorizados el contenido mineral se modificó y aparecieron en el complejo mineral, arcillas con mayor capacidad para generar superficies internas (expansivas), y el contenido de materia orgánica en muchos casos incrementó, en este grupo de suelos aparecieron los órdenes: Mollisoles, Inceptisoles y Alfisoles, también Entisoles no arenosos (cuadro 3).

Los suelos que presentaron los valores más altos de ASE correspondieron a suelos de las turberas del Delta del Orinoco (Histosoles), con bajo contenido mineral pero con abundancia de materia orgánica lo que explicó su mayor capacidad para retener EGME, también destacaron en esta categoría

retain EGME; in this category were also highlighted Vertisols of the savannas flooded with estero (Mantecal, Apure state) with important components of expansive clays in its constitution (López-Hernández, 2015), two non-Sandy entisols of the series Quediche (Lara state) and the Majomal series of the Guara island in the Orinoco Delta, these soils presented an important clay component of the non-kaolinitic type, as well as significant levels of organic matter.

### **SSA in relation to other soil properties**

The magnitude of the surface phenomena was reflected in its specific surface area, which in turn depended on the quality and size of the components of the humic-clayey fraction of the soils. Both positive and negative adsorption areas set in that fraction (Arthur, 2017; Khaledian *et al.*, 2017). Thus, an increase in the number of negative adsorption areas per surface unit will result in an increase in the total number of cations that can be adsorbed (increase in CEC). Therefore, the surface properties and the values of the soil components that produce them are well related to each other.

A significant relation of the SSA value was found in the analyzed soils with the content of organic matter (OM) and the free iron content, both properties related to the surface phenomena (table 4). The OM as well as the clay and silt contents contribute significantly in generating the specific surface area of the soils. However, there are discrepancies in the literature of SSA about SSA



Vertisoles de las sabanas inundadas de estero (Mantecal, estado Apure) con importantes componentes de arcillas expansivas en su constitución (López-Hernández, 2015), dos Entisoles no arenosos de la Serie Quediche (estado Lara) y la serie Majomal de la Isla Guara en el Delta del Orinoco, estos suelos presentaron un componente importante de arcillas del tipo no caolínicas, además de niveles significativos de materia orgánica.

### **ASE en relación a otras propiedades de los suelos**

La magnitud de los fenómenos de superficies se vio reflejada en su área superficial específica que a su vez dependió, de la calidad y tamaño de los componentes de la fracción húmico-arcillosa de los suelos. Los sitios de adsorción tanto positivos como negativos, presentaron, por tanto, su asiento en dicha fracción (Arthur, 2017; Khaledian *et al.*, 2017). De manera tal, que un aumento en el número de sitios negativos de adsorción por unidad de superficie, redundará en un aumento del número total de cationes que pueden ser adsorbidos (incremento en CIC). Por lo que las propiedades de superficie y los valores de los componentes del suelo que las producen estén bien relacionados entre sí.

En los suelos analizados se encontró una relación significativa del valor de ASE con el contenido de materia orgánica (MO) y el contenido de hierro libre, ambas propiedades relacionadas con los fenómenos de superficies (cuadro 4). La MO al igual que los contenidos de arcillas y limos contribuyen significativamente

values for OM, according to the methodologies employed for their determination. Indeed, very large differences in values have been reported (several units of powers) to see if SSA of the OM is determined by the EGME method with polar liquids (with values ranging between 550 and 800 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) or by the adsorption method of N gaseous such as that of the BET (1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) (Pennell *et al.*, 1995), such discrepancy is because the BET method only includes the external surfaces.

P adsorption is a soil property closely linked to the presence of oxides and hydroxides of Fe and Al, compounds of Ca and presence of clays in the profile (López-Hernández, 1977; Pinto *et al.*, 2013; Campos *et al.*, 2016; López-Hernández, 2016). Between the adsorption of P and SSA, as properties related to adsorption surfaces, it would be expected that there was a direct relationship as well as the one obtained with CEC. However, the relationship found in this research, although positive, was below the one obtained for CEC (table 4). It should be noted that the values of SSA are basically determined by physical adsorption phenomena controlled by the abundance of clays type 1:1, 2:1 and organic matter, thus, the greater abundance of the last two components, the greater the value of SSA. The low values of SSA are notorious in kaolinitic clays that are usually accompanied in soils with low values of organic matter. Meanwhile, P adsorption phenomenon is complex and occurs by chemical adsorption, and is not necessarily

en generar el área superficial específica de los suelos; sin embargo, en la literatura sobre ASE existe discrepancias sobre los valores de ASE para la MO, de acuerdo a las metodologías empleadas para su determinación. En efecto, se han reportado diferencias muy grandes en los valores (varias unidades de potencias) de acuerdo a, sí, el ASE de la MO se determina por el método del EGME con líquidos polares (con valores que oscilan entre 550 y 800  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) o por el método de adsorción de N gaseoso como el del BET (1  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Pennell *et al.*, 1995), tal discrepancia se debe a lo ya anotado sobre que el método del BET solo incluye las superficies externas.

La adsorción de P es una propiedad del suelo estrechamente ligada a la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe y Al, compuestos de Ca y presencia de arcillas en el perfil (López-Hernández, 1977; Pinto *et al.*, 2013; Campos *et al.*, 2016; López-Hernández, 2016); entre la adsorción de P y el ASE, por ser propiedades relacionadas con las superficies de adsorción, sería de esperar que hubiese una relación directa al igual que la que se obtiene con la CIC. Sin embargo, la relación acá encontrada, aunque positiva resultó por debajo de la obtenida para la CIC (cuadro 4). Conviene señalar que los valores de ASE están determinados básicamente por fenómenos de adsorción física controlados por la abundancia de arcillas tipo 1:1, 2:1 y materia orgánica, así, a mayor abundancia de los dos últimos componentes, mayor el valor de ASE. Son notorios los bajos valores de ASE en arcillas caolíníticas que por lo general vienen acompañadas en los

a physical adsorption on surfaces (external and internal). In this case, it is known that type 1:1 clays present P adsorption values higher than those of the expansive clays type 2:1 (López-Hernández, 1977; Burnham and López-Hernández, 1982) these last clays are more abundant in less weathered soils. However, the P adsorption phenomenon is not limited to this scenario, since the levels of the oxy-hydroxides of Fe and Al, partially associated to the organic matter and intermingled with the clays, also present high capacity to retain the P by chemical adsorption. These latter compounds are particularly abundant in the two clay soils studied (Majomal and Estero Mantecal), certainly contributing to the strong association reported for the SSA and the adsorption index (table 4).

On the other hand, the cation exchange capacity (CEC), being a phenomenon closely linked to surfaces (such as SSA), depends on both the content of organic matter and the presence of colloidal clays (Gelati *et al.*, 2009; Skic *et al.*, 2016), so it showed a very high correlation with the SSA values ( $P < 0.001$ , figure 2). Similar information has been presented by other authors (Arnepalli *et al.*, 2007; Skic *et al.*, 2016).

### **The specific surface area as a measure or index of the ion exchange capacity**

From the different soil properties, the one that best correlates with the specific surface area is the cation exchange capacity. However, the determination of CEC, it has the disadvantage of consuming a lot of

suelos por bajos valores de materia orgánica. Mientras que el fenómeno de adsorción de P es complejo y ocurre por adsorción química y no es necesariamente una adsorción física en superficies (externas e internas). En este caso, es conocido que las arcillas tipo 1:1 presentan más bien valores de adsorción de P superiores a los de las arcillas expansivas tipo 2:1 (López-Hernández, 1977; Burnham y López-Hernández, 1982), estas últimas arcillas son más abundantes en los suelos menos meteorizados. Sin embargo, el fenómeno de adsorción de P no se limita a ese escenario, ya que los niveles de los oxi-hidroxidos de Fe y Al, parcialmente asociados a la materia orgánica y entremezclados con las arcillas, igualmente presentan alta capacidad para retener el P por adsorción química; estos últimos compuestos son abundantes particularmente en los dos suelos arcillosos estudiados (Majomal y Estero Mantecal), contribuyendo sin duda a la fuerte asociación reportada para el ASE y el índice de adsorción (cuadro 4).

time, particularly because of the washing that needs to be done in the course of the method, This situation has directed geotectonic engineers to seek simpler and faster methodologies to evaluate CEC (Khaledian *et al.*, 2017). Therefore, the use of the specific surface area has been proposed as CEC index, based on the correlations between both parameters that were high (Yukselen and Kaya, 2006).

Given that the instrumental used in the determination of SSA in soils was very economical, only a vacuum pump and a desiccator and a minimum dose of EGME were needed, these tests could also be evaluated as a CEC index in routine analyses of soils. Such implementation would require a more complete study (greater number of soils, types of soils and management) than the one here tested. Likewise, from the measure of SSA it was possible to obtain an approximate estimation of the dominant mineral clay (Heister, 2014).

**Cuadro 4. Coeficientes de correlación de Pearson entre ASE y otras propiedades del suelo. Capacidad de intercambio catiónico (CIC,  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), contenido de materia orgánica (MO, %), hierro libre (Fe libre, %) e índice de Bache y Williams (IBW).**

**Table 4. Pearson correlation coefficients between SSA and other soil properties. Cation exchange capacity (CEC,  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), content of organic matter (OM, %), free iron (free Fe, %) and Bache and Williams index (IBW).**

Propiedad	CIC	MO	Fe libre	IBW
ASE	0,938****	0,553**	0,514*	0,658***

\*, \*\*, \*\*\* y \*\*\*\* significativos  $P < 0,05$ ;  $0,01$  y  $0,001$ ; respectivamente.

Por otro lado, la capacidad de intercambio catiónico (CIC), por ser un fenómeno muy ligado a las superficies (como lo es la ASE), depende tanto del contenido de materia orgánica como de la presencia de arcillas coloidales (Gelati *et al.*, 2009; Skic *et al.*, 2016), por lo que mostró una muy alta correlación con los valores de ASE ( $P < 0,001$ , figura 2). Información similar ha sido presentada por otros autores (Arnepalli *et al.*, 2007; Skic *et al.*, 2016).

### El área superficial específica como una medida o índice de la capacidad de intercambio iónico

De las diferentes propiedades del suelo, la que mejor se correlacionó

### Conclusion

The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) as a method to determine specific surface areas was appropriate to assist in the characterization of a set of Venezuelan soils with varying degrees of weathering evolution. The methodology is highly recommended because it does not require any highly sophisticated instruments; on the contrary, the method is simple and economic. From the properties of the tested soils, the one that presented greater association with the SSA measures was CIC; the content of organic matter showed a positive correlation, although weaker. As

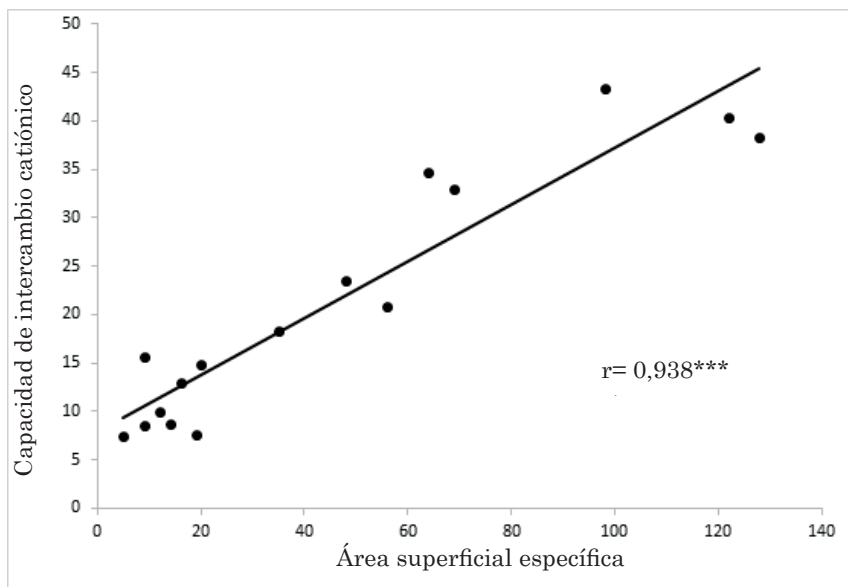


Figura 2. Correlación entre el área superficial específica ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) y la capacidad de intercambio catiónico ( $cmol \cdot kg^{-1}$ ).

Figure 2. Correlation between the specific surface area ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) and the cation exchange capacity ( $cmol \cdot kg^{-1}$ ).

con el área superficial específica fue la capacidad de intercambio catiónico. La determinación de CIC; sin embargo, tuvo la desventaja de consumir mucho tiempo particularmente por los lavados que hubo que realizar en el transcurso del método, esta situación ha orientado a los ingenieros geotectónicos a buscar metodologías más sencillas y rápidas para evaluar la CIC (Khaledian *et al.*, 2017). Por lo cual, se ha propuesto el uso del área superficial específica como un índice de la CIC, basándose en que las correlaciones entre ambos parámetros fueron suficientemente altas (Yukselen y Kaya, 2006). En vista que el instrumental que se utilizó en la determinación de ASE en suelos fue muy económico, solo fue necesario una bomba de vacío y un desecador y dosis mínima de EGME, estas determinaciones también podrían ser evaluadas como un índice de la CIC en análisis rutinarios de suelos. Tal implementación requeriría de hacer un estudio más completo (mayor número de suelos, tipos de suelos y manejos) que el acá ensayado. Igualmente, a partir de la medida de ASE fue posible obtener una estimación aproximada de la arcilla mineral dominante (Heister, 2014).

## Conclusión

El método del EGME para determinar áreas superficiales específicas resultó apropiado para ayudar en la caracterización de un conjunto de suelos venezolanos con diferentes grados de evolución pedogenética. La metodología es altamente recomendable porque no

regards the relationship between the SSA and the adsorption values of P, although the correlation was positive it was lower than in the case of CEC, which is not surprising because these are two phenomena that, although they are associated with the surfaces, belong to different nature; SSA values correspond to phenomena of physical adsorption, whereas in the case of the P adsorption deprives the specific chemical adsorption.

## Acknowledgment

The authors thank the technical collaboration of the Lic. A. Febres in the determination of the characteristics the soils studied.

*End of English version*

---

requiere de ningún instrumental altamente sofisticado, al contrario, el método es sencillo y económico. De las propiedades de los suelos ensayadas, la que resultó con una gran asociación con las medidas de ASE, como era de esperar, fue la CIC, el contenido de materia orgánica mostró una correlación positiva, aunque más débil. En lo que concierne a la relación entre el ASE y los valores de adsorción de P, si bien la correlación fue positiva fue menor que en el caso de la CIC, lo que no es de extrañar por tratarse de dos fenómenos que, si bien son asociados a las superficies, son de distinta naturaleza; los valores

de ASE corresponden a fenómenos de adsorción física mientras que en el caso de la adsorción de P priva la adsorción química específica.

## Agradecimientos

Se agradece la colaboración técnica del Lic. A. Febres en la determinación de características de los suelos estudiados.

## Literatura citada

- Anderson, J.M. and J.S. Ingram. 1993. Tropical soil biology and fertility: a handbook of methods, CAB International, UK. 221 p.
- Arnepalli, D.N., S. Shanthakumar, B.H. Rao and D.N. Singh. 2007. Comparison of methods for determining specific-surface area of fine-grained soils. *Geotech. Geol. Eng.* 26:121-132.
- Arthur, E. 2017. Rapid estimation of cation exchange capacity from soil water content. *European J. Soil Sci.* 68:365-373.
- Bache, B.W. and E.G. Williams. 1971. A phosphate sorption index for soils. *J. Soil. Sci.* 22:289-301.
- Burnham, C.P. and D. López-Hernández. 1982. Phosphate retention in different soil taxonomic classes. *Soil Sci.* 134:376-380.
- Campos, M. de, J.A. Antonangelo and L.R. Ferracciú Alleoni. 2016. Phosphorus sorption index in humid tropical soils. *Soil Till. Res.* 156:110-118.
- Carter, D.L., M.M. Mortland and W.D. Kemper. 1986. Specific surface. *In: Methods of soil analysis.* Chapter 16. Agronomy, No. 9, Part 1, 2<sup>nd</sup> Ed. American Society of Agronomy.
- Cerato, A.B. and A.J. Luttenegger. 2002. Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method. *Geotech. Test. J.* 25:315-321.
- Dyal, R.S. and S.B. Hendricks. 1950. Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index. *Soil Sci.* 69:421-432.
- Eltanawy, I.M. and P.W. Arnold. 1973. Reappraisal of ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method for surface area estimations of clays. *J. Soil Sci.* 24:232-238.
- Fournier, L.L., R.R. Filgueira, L.J. Sikora, W.J. Rawls y Y.A. Pachepsky. 2002. Superficie específica de un Hapludult típico. Efectos de la aplicación de materia orgánica. *Cienc. Suelo* 20:118-121.
- Gallez, A., A.S.R. Juo and A.J. Herbillon. 1976. Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 40:601-605.
- Gelati, P.R., L.A. Lozano, G.O. Sarli, R.R. Filgueira y C.G. Soracco. 2009. Influencia de la materia orgánica en la superficie específica de un Argiudol típico. *Rev. FCA UNCuyo. Tomo XLI. N° 2:*117-126.
- Heilman, M.D., D.L. Carter and C.L. González. 1965. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. *Soil Sci.* 100:409-413.
- Heister, K. 2014. The measurement of the specific surface area of soils by gas and polar liquid adsorption methods -Limitations and potentials. *Geoderma* 216:75-87.
- Khaledian, Y., E.C. Brevik, P. Pereira, A. Cerdà, M.A. Fattah and H. Tazikeh. 2017. Modeling soil cation exchange capacity in multiple countries. *Catena* 158:194-200.
- Kuila, U. and M. Prasad. 2013. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. *Geophysical Prospecting* 61:341-362.
- López-Hernández, D. 1977. La química del fósforo en suelos ácidos. Ediciones de la Biblioteca. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 123 p.
- López-Hernández, D. 2015. Phosphorous cycling and biogeochemistry in a

- Venezuelan flooded savanna. Chem. Ecol. 31(5):389-401.
- López-Hernández, D. 2016. Soils with hardened laterites are they really high P-sorbing? Ciencia 24:178-186.
- Macht, F., K. Eusterhues, G.J. Pronk and K.U. Totsche. 2011. Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N<sub>2</sub>) and -liquid (EGME) adsorption methods. App. Clay Sci. 53:20-26.
- Pennell, K.D., S.A. Boyd and L.M. Abriola. 1995. Surface area of soil organic matter reexamined. Soil Sci. Soc. Amer. J. 59:1012-1018.
- Pinto, F.A., E.D. De Souza, H.B. Paulino, N. Curi and C.M.A. Carbone. 2013. P-sorption and desorption in savanna Brazilian soil as a support for phosphorus fertilizer management. Cienc. Agrotec. 37:521-530.
- Skic, K., P. Boguta and Z. Sokołowska. 2016. Analysis of the sorption properties of different soils using water vapour adsorption and potentiometric titration methods. Int. Agrophys. 30:369-374.
- Sivapullaiah, P.V., B.G. Prasad and M.M. Allam. 2008. Methylene blue surface area method to correlate with specific soil properties. Geotech. Test. J. 31:503-512.
- United States Department of Agriculture (USDA). 2010. Keys to Soil Taxonomy. 11th Edition. Soil Survey Staff. Natural Resource Conservation Service. U.S. Agriculture Department.
- Yukselen, Y. and A. Kaya. 2006. Prediction of cation exchange capacity from soil index properties. Clay Minerals 41(4):827-837.