

## UTILIZACION DEL TEST DE LA FORMAMIDA EN LA IDENTIFICACION DE LOS FILOSILICATOS 1:1 DE SUELOS DE LA PROVINCIA DE LA CORUÑA

R. Romero, C. García y F. Macías

*Dpto. de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Biología.  
Universidad de Santiago de Compostela. La Coruña. España.*

### RESUMEN

Se ha aplicado el test de la formamida a muestras de arcilla pertenecientes a 52 suelos desarrollados sobre diferentes materiales geológicos de la provincia de La Coruña. La mayoría de las muestras estudiadas reaccionan rápidamente con la amida, indicando la presencia de halloysita.

La formamida se muestra poco eficaz en ciertos casos, generalmente en suelos con abundancia de halloysitas en fases incipientes de formación. A pesar de esto, en la mayoría de los suelos estudiados se confirma la validez del método para la diferenciación entre filosilicatos 1:1 halloysíticos y caoliníticos, siendo un procedimiento de fácil interpretación, rápido y de escaso coste económico.

Palabras clave: Solvatación, halloysita, caolinita, formamida.

### SUMMARY

#### PHYLLOSILICATES 1:1 IDENTIFICATION USING THE FORMAMIDE TEST IN SOILS OF LA CORUÑA PROVINCE (NW. SPAIN)

A formamide test has been applied to clay samples belonging to 52 soils developed on different geologic materials in La Coruña province. Most of the samples studied have a quick reaction with amide, indicating the presence of halloysite.

Although the test shows weak efficiency in soils rich in halloysites in incipient formation phases, the method is adequate to distinguish between halloysitic and kaolinitic phyllosilicates and has the advantages of being low time-consuming, cheap and easy to interpret.

Key words: Solvation, halloysite, kaolinite, formamide.

### INTRODUCCION

En muchos suelos de Galicia la fracción arcilla suele caracterizarse por la presencia de filosilicatos 1:1 de débil cristalinidad. Sin embargo, esta descripción resulta confusa, ya que no queda claro si se refiere a la abundancia de una o varias de las diferentes formas de presentarse la halloysita o si se trata de caolinitas con tipos de apilamientos desorde-

nados, defectos reticulares o sustituciones isomórficas (Fe por Al...) que originen pérdidas de cristalinidad.

Sin embargo, como sus orígenes, formas y, sobre todo, las características que comunican a los suelos son distintas, parece necesario profundizar en la identificación y distinción de ambas especies minerales.

Con este fin se han propuesto varios métodos. Uno de los primeros fue la utilización de la forma del difractograma y la relación de intensidades entre los efectos más importantes, así como la identificación del espaciado a 10 Å originado por la capacidad de retención del agua interlamina de las halloysitas. Este último aspecto tiene el inconveniente de que la halloysita pierde rápidamente e irreversiblemente su agua interlamina, incluso en condiciones ambientales de presión y temperatura (Churchman, 1970), de modo que, lo más frecuente, es que ambos minerales tengan sólo el efecto a 7 Å haciendo imposible así su diferenciación.

Churchman y Carr (1975) puntualizan que la halloysita puede distinguirse de la caolinita según el número, posición y forma característica de los efectos de D.R.X e infrarrojos así como por su asimetría en el A.T.D.; sin embargo, tales diferencias son demasiado finas para que sean operativas cuando ambos minerales se presentan juntos.

Hasta el momento, el método más importante de diferenciación es la microscopía electrónica, ya que la halloysita suele presentar formas tubulares mientras que la caolinita aparece con morfología planar en partículas poligonales. Distinción morfológica que se usa como criterio

de diagnóstico para la halloysita en algunos sistemas de clasificación, incluyendo la Soil Taxonomy (1975). El inconveniente de este método es que la información que suministra no siempre es tan precisa como se pudiera esperar (Keller *et al.*, 1980) debido a que la halloysita puede presentarse en una amplia variedad de formas (Dixon, 1977; Kirkman, 1981; Sudo *et al.*, 1981; Churchman y Theng, 1984) y, por otra parte, la posibilidad de que la caolinita pueda adoptar morfología acicular o tubular no puede descartarse, tal como indican Brindley y de Souza (1963), Churchman y Carr (1975), etc.

La capacidad de ambos minerales para intercalar ciertas sales y componentes orgánicos es ampliamente conocida (Bradley, 1954; MacEwan, 1948; Fernández González *et al.*, 1976; Churchman *et al.*, 1984; Theng *et al.*, 1984...), utilizándose varios componentes orgánicos tanto para identificar caolinitas con distinto grado de cristalinidad como para diferenciar halloysitas de caolinitas. Estos métodos de intercalación tienen la ventaja, sobre las técnicas anteriormente mencionadas, de que pueden ser aplicados a las muestras sin necesidad de un equipo costoso y sin pretratamientos demasiado específicos.

Los métodos más usuales utilizan acetato potásico/agua (Wada, 1961) o hidracina/agua/glicerol (Range *et al.*, 1969). Estos procedimientos y sus variantes (Miller y Keller, 1963; Borovec, 1975; Wilson y Tait, 1977) han sido utilizados con fines cuantitativos o semicuantitativos (Hewitt y Churchman, 1982). Sin embargo, tienen el inconveniente de que gene-

ralmente se necesita mucho tiempo de contacto para ver su efectividad; además, el acetato potásico se muestra ineficaz en algunas mezclas de halloysita-caolinita y en el otro método los complejos halloysita-hidracina y caolinita-hidracina son inestables debido a la volatilización del líquido orgánico (Theng, 1974), siendo además una de las principales objeciones su alta inflamabilidad y toxicidad.

Los estudios más recientes indican que la formamida se intercala rápi-

damente en las halloysitas (en las 4 primeras horas según Churchman *et al.*, 1984 y Theng *et al.*, 1984), mientras que la caolinita la intercala muy lentamente y no consigue la expansión completa hasta después de 28 días.

Considerando las ventajas e inconvenientes de unos y otros métodos se ha seleccionado el test de la formamida para comprobar su eficacia como indicador de la presencia de formas halloysíticas en las arcillas de Galicia.

### MATERIAL

Este estudio se lleva a cabo en la fracción fina de 52 perfiles edáficos distribuidos sobre distintos materiales geológicos de la provincia de La Coruña (Fig. 1).

El tipo de material original de cada perfil y su clasificación según la clave de la FAO (1985) son los siguientes:

Perfil	Material original	Clasificación del suelo
1 Gr	Granito migmatítico inhomogéneo.	Leptosol úmbrico.
2 Gr	Granito migmatítico inhomogéneo.	Leptosol úmbrico.
3 Gr	Granito migmatítico inhomogéneo.	Cambisol úmbrico.
4 Gr	Granito migmatítico inhomogéneo.	Cambisol dístico.
5 Gr	Granito migmatítico inhomogéneo.	Cambisol úmbrico. Fase rúdica.
6 Gr	Granito de dos micas intercinemático.	Cambisol úmbrico. Fase lítica.
7 Gr	Granito de dos micas postcinemático.	Cambisol úmbrico. Fase lítica.
8 Gr	Granito de dos micas intercinemático.	Cambisol úmbrico.
9 Gr	Granito biotítico postcinemático.	Cambisol úmbrico.
10 Gr	Granito biotítico postcinemático.	Cambisol úmbrico.
11 Gr	Granito de dos micas intercinemático.	Cambisol úmbrico.
12 Gr	Ortogneis biotítico de grano grueso.	Cambisol úmbrico.
13 Gr	Ortogneis biotítico blastomilonítico.	Cambisol úmbrico. Fase rúdica.
14 Gr	Ortogneis glandular. Sedofeito.	Cambisol úmbrico. Fase rúdica.
15 Gr	Granito de dos micas postcinemático.	Cambisol úmbrico. Fase lítica.
16 Gr	Granito de dos micas intercinemático.	Cambisol úmbrico. Fase lítica.
17 Gr	Granodiorita biotítica postcinemática.	Cambisol úmbrico. Fase lítica.
18 Gr	Granodiorita biotítica postcinemática.	Leptosol úmbrico. Fase rúdica.
19 Gr	Granodiorita biotítica postcinemática.	Cambisol úmbrico.
20 Gr	Granito de dos micas postcinemático.	Cambisol úmbrico. Fase rúdica.
1 A	Anfibolitas de Santiago.	Leptosol úmbrico. Fase rúdica.
2 A	Anfibolitas de Santiago.	Leptosol úmbrico. Fase rúdica.
3 A	Anfibolitas de Santiago.	Cambisol úmbrico. Fase rúdica.
4 A	Anfibolitas de Santiago.	Andosol úmbrico.
5 A	Anfibolitas de Santiago.	Cambisol dístico.
6 A	Anfibolitas de Santiago.	Cambisol gleyco.
7 A	Anfibolitas de Cabo Ortegal.	Cambisol úmbrico. Fase lítica.

Perfil	Material original	Clasificación del suelo
8 A	Anfibolitas de Cabo Ortegal.	Cambisol úmbrico. Fase lítica.
1 G	Granulitas de Cabo Ortegal.	Cambisol úmbrico. Fase lítica.
2 G	Granulitas de Cabo Ortegal.	Cambisol úmbrico.
1 S	Rocas ultramáficas serpentinizadas.	Cambisol úmbrico-crómico.
1 Gb	Gabros de Monte Castelo.	Anthrosol.
2 Gb	Gabros de Monte Castelo.	Anthrosol.
3 Gb	Gabros de Monte Castelo.	Cambisol úmbrico.
4 Gb	Gabros de Monte Castelo.	Cambisol úmbrico.
5 Gb	Gabros de Monte Castelo.	Cambisol gleyco.
1 CEF	Cuarzo-esquisto-filitas.	Cambisol gleyco.
2 CEF	Cuarzo-esquisto-filitas.	Gleysol úmbrico.
3 CEF	Cuarzo-esquisto-filitas.	Leptosol úmbrico.
1 E	Esquistos de Ordenes.	Cambisol dístico.
2 E	Esquistos de Ordenes.	Cambisol úmbrico.
3 E	Esquistos de Ordenes.	Cambisol úmbrico.
4 E	Esquistos de Ordenes.	Gleysol úmbrico.
5 E	Esquistos de Ordenes.	Cambisol úmbrico.
6 E	Esquistos de Ordenes.	Cambisol úmbrico. Fase lítica.
7 E	Esquistos de la Fosa Blastomilonítica.	Cambisol úmbrico.
8 E	Esquistos de la Fosa Blastomilonítica.	Cambisol úmbrico.
1 sd	Sedimentos cuaternarios de Puentes.	Cambisol úmbrico.
2 sd	Antigua playa.	Cambisol úmbrico.
3 sd	Sedimentos limosos aluviales.	Fluvisol eutricto.
4 sd	Depósitos limo-arenosos.	Fluvisol eutricto.
5 sd	Depósitos limo-arenosos.	Fluvisol eutricto.

Con objeto de que los resultados se puedan utilizar en la determinación de "las clases mineralógicas" según la Soil Taxonomy (1975), no se realiza el sistema habitual de toma de muestras (por horizontes) sino que el muestreo se efectúa de dos formas distintas: En los suelos con

menos de 25 cm de espesor se recoge una única muestra que incluye a todo el suelo; en los más profundos se toman dos muestras (una corresponde a los 30 cm superiores y la otra incluye el material situado desde los 25 cm hasta el contacto lítico).

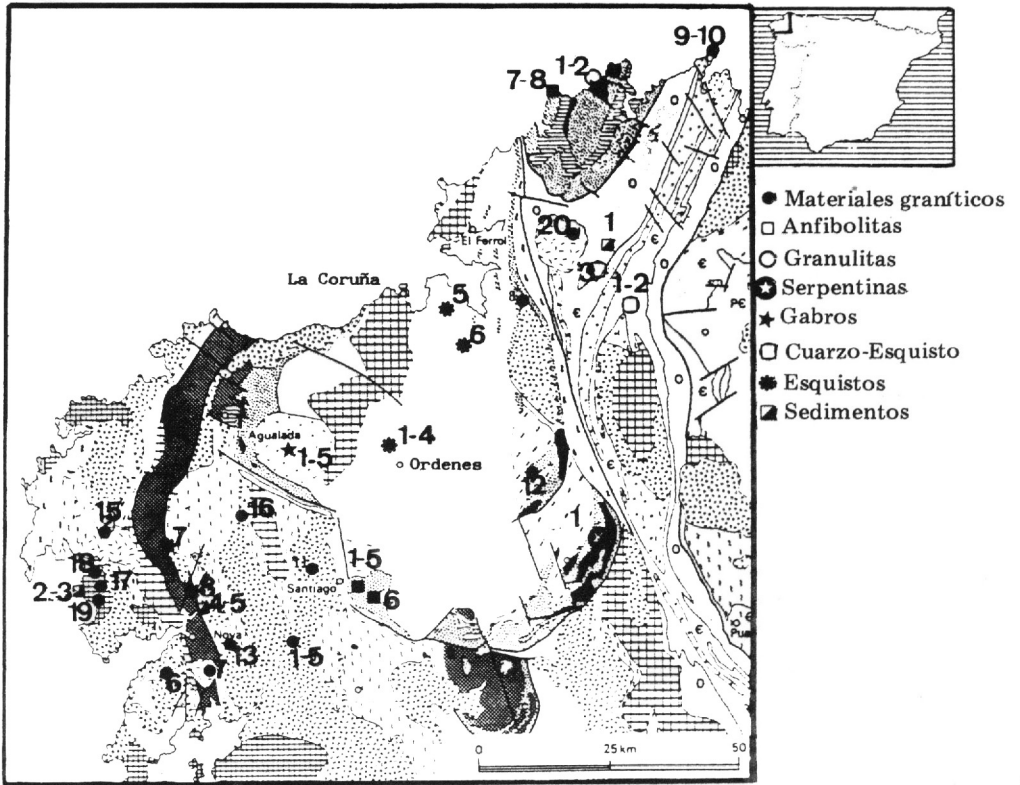
## MÉTODOS

### *Test de la formamida*

Se ha seguido el método propuesto por Churchman *et al.* (1984), según el cual la saturación de una muestra en formamida permite distinguir la halloysita del filosilicato 1:1 tipo caolinita, ya que si existe el primero de los minerales el efecto inicial a 7 Å se desplaza a 10 Å en un periodo de tiempo comprendido

dentro de las 4 horas siguientes a la aplicación de la amida.

Para cada muestra de arcilla se han realizado cuatro ensayos en rayos X, uno sobre el agregado orientado normal, otro a las 4 horas una vez aplicada la amida, el tercero a las 24 horas, a fin de comprobar el grado de cristalinidad de la caolinita, y el último tras calentar a 110 °C para ver la interferencia de las micas y si inicial-



Leyenda:

- Gabro
- Granito biotítico postcinemático
- Granodiorita biotítica intercinemática
- Granito de dos micas postcinemático
- Granito de dos micas intercinemático
- Granito migmatítico inhomogéneo
- Migmatitas
- Metasedimentos ordovícicos y silúricos
- Metasedimentos cámbricos ordovícicos
- Metasedimentos del precámbrico superior, facies grano fino
- Metasedimentos del precámbrico superior, facies Olla de Sapo
- Metasedimentos indiferenciados
- Gneis de grano grueso
- Ortogneis indiferenciado del precámbrico más reciente y ordovícico
- Metasedimentos polimetamórficos
- Rocas metabásicas (parcialmente metamórficas)
- Rocas ultramáficas

FIG. 1.—Situación de los perfiles. Base geológica según Engels (1972).

mente ya existía halloysita hidratada.

Las muestras han sido analizadas con un equipo Philips que consta de un generador con un goniómetro PW-1729 con monocromador, un registrador gráfico PM 8203A y un microordenador de control PW 1710. Se ha utilizado la radiación  $\text{Cu}-\infty$ .

En la identificación mineralógica se han utilizado también ensayos de A.T.D. y espectroscopía de I.R. Además, en algunas de las muestras (7 Gr, 10 Gr, 17 Gr, 4 Gb y 5 Gb) se ha utilizado la microscopía electrónica de transmisión como técnica complementaria.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos mediante el test de la formamida aparecen recogidos en la Tabla I. En ella se han expresado las relaciones existentes entre la intensidad ofrecida por el efecto a  $10 \text{ \AA}$  y la del efecto a  $7 \text{ \AA}$  en el agregado orientado sin tratar, a los distintos tiempos y tras calentamiento a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para facilitar la comprensión de los resultados se presenta también el cociente de intensidades  $I_{10}/I_7$  (24 horas):  $I_{10}/I_7$  (4 horas), ya que cuanto más tarde se produzca el incremento del efecto a  $10 \text{ \AA}$  mejor cristalizado estará el filosilicato 1:1.

Los ensayos realizados con la formamida permiten dividir las muestras estudiadas en dos grandes grupos en función de la mayor o menor respuesta al test:

*Grupo 1:* Incluye las muestras en las que no se aprecian cambios por efecto del tratamiento con la formamida; en esta situación estarían las muestras 1 Gr, 3 Gr, 8 Gr, 9 Gr (0-30), 12 Gr (0-30), 13 Gr (+ 25), 14 Gr, 16 Gr, 17 Gr (+ 25), 18 Gr, 19 Gr y 20 Gr, 3 A, 5 A (0-30); 4 E (+ 25), 6 E, 7 E (0-30), 8 E (+ 25), 1 sd, 2 sd (+ 25) y 3 sd (Tabla I), que corresponden a dos situaciones:

a) Muestras con contenido muy bajo de filosilicato 1:1.

b) Muestras con un filosilicato 1:1 que apenas se orienta (lo cual es un signo de su baja cristalinidad). Un ejemplo de esto sería la muestra 17 Gr, en la que el diagrama de D.R.X (Fig. 2a) presenta un efecto a  $4.4 \text{ \AA}$  mucho más intenso que a  $7 \text{ \AA}$  (que resuelve en banda) no existiendo efecto a  $3,56 \text{ \AA}$  ni realzamiento de las intensidades de los planos basales en el agregado orientado, lo que induce a pensar en un filosilicato 1:1 de muy débil organización interna, corroborado además por los espectros de I.R. en los que prácticamente no aparecen vibraciones nítidas sino bandas anchas (en torno a  $1000$  y entre  $3000$  y  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ) características de los geles (fig. 2c). Las estimaciones cuantitativas obtenidas por A.T.D. indican el predominio del filosilicato 1:1 y al microscopio electrónico se observan, efectivamente, formas incipientes de halloysitas todavía inmersas en el gel (foto 1). Todo esto induce a pensar en la necesidad de una cierta organización interna para que las halloysitas puedan intercalar la formamida en su estructura y, por tanto, la respuesta negativa al test de la formamida en muchas arcillas no sería indicio de la existencia exclusiva de filosilicatos

TABLA 1

*Datos obtenidos con el test de la formamida.*

Suelo	I10/I7A.O.	I10/I7 110 °C	I10/I7(4h)	I10/I7(24h)	I10/I7(4h): I10/I7A.O.	I10/I7(24h): I10/I7(4h)
1 Gr	1.46	1.70	1.60	1.10	1.09	<1
2 Gr	1.00	1.10	2.00	1.07	2.00	<1
3 Gr	1.10	1.50	1.14	1.10	1.03	<1
4 Gr	0.74	0.40	0.87	1.05	1.17	1.20
	0.65	0.65	0.78	0.74	1.20	<1
5 Gr	0.95	1.00	1.17	1.20	1.23	1.02
6 Gr	1.70	2.20	1.90	1.92	1.11	1.01
7 Gr	0.71	0.94	1.20	1.10	1.69	<1
8 Gr	1.50	1.60	1.20	1.20	0.80	1.00
	Se deshace el efecto de 7 A y el de 10 A queda como una banda irreconocible.					
9 Gr	1.50	1.64	1.20	1.20	0.80	1.00
	1.09	1.10	0.95	1.20	0.87	1.20
10 Gr	0.64	0.50	1.10	1.80	1.71	1.63
	0.00	0.00	∞	∞	∞	∞
11 Gr	1.26	1.60	1.50	1.50	1.19	1.00
	0.58	0.85	0.73	0.80	1.25	1.09
12 Gr	0.78	0.73	0.78	0.76	1.00	<1
	0.72	0.65	0.87	0.74	1.20	<1
13 Gr	0.82	1.03	1.00	1.00	1.22	1.00
	0.62	0.63	0.62	1.00	1.00	1.61
14 Gr	0.00	0.00	0.25	0.25	∞	1.00
15 Gr	2.10	3.80	2.44	1.60	1.16	<1
16 Gr	Efectos a 7 A irreconocibles					
17 Gr	1.20	1.20	1.30	1.30	1.08	1.00
	1.55	1.12	1.40	0.81	0.90	<1
18 Gr	No determinable.					
19 Gr	No determinable.					
20 Gr	3.10	3.40	2.30	4.40	0.74	1.91
	3.00	3.60	1.20	7.50	0.40	6.25
1 E	0.00	0.30	0.13	0.13	∞	1.00
	0.05	0.00	0.19	0.05	3.80	<1
2 E	0.00	0.13	0.22	0.19	∞	<1
	0.04	0.04	0.50	0.58	12.50	1.16
3 E	0.17	0.14	0.58	1.25	3.40	2.15
	0.15	0.12	0.79	1.70	5.26	2.15
4 E	0.12	0.13	0.20	0.14	1.66	<1
	0.15	0.20	0.16	0.37	1.06	2.31
5 E	0.15	0.24	0.21	0.27	1.40	1.28
	0.26	0.23	0.36	0.39	1.38	1.08
6 E	No determinable.					

TABLA 1 (Continuación)

*Datos obtenidos con el test de la formamida.*

Suelo	I10/I7A.O.	I10/I7 110 °C	I10/I7(4h)	I10/I7(24h)	I10/I7(4h): I10/I7A.O.	I10/I7(24h): I10/I7(4h)
7 E	0.53	0.29	0.40	0.37	0.75	<1
	0.40	0.00	1.00	0.87	2.50	<1
8 E	0.40	0.50	0.25	0.66	0.62	2.64
	0.63	0.55	0.55	0.45	0.87	<1
1 sd	0.56	0.61	0.62	0.74	1.10	1.20
	0.44	0.56	0.48	0.48	1.09	1.00
2 sd	0.52	0.58	0.65	0.52	1.25	<1
	0.66	0.66	0.66	0.70	1.00	1.06
3 sd	1.10	1.40	0.94	0.99	0.85	1.05
	1.20	1.09	1.10	1.10	0.91	1.00
4 sd	0.60	0.77	0.71	0.76	1.18	1.07
5 sd	0.45	0.64	0.56	0.65	1.24	1.16
1 CEF	3.00	3.20	4.60	5.33	1.53	1.15
2 CEF	3.50	4.20	4.80	3.84	1.37	<1
3 CEF	2.27	2.40	3.68	4.41	1.62	1.20
1 A	0.12	0.37	0.37	0.26	3.08	<1
2 A	0.37	0.30	0.50	0.30	1.35	<1
3 A	0.30	0.36	0.27	0.22	0.90	<1
4 A	0.40	0.60	0.80	1.00	2.00	1.25
	0.28	0.33	0.80	0.40	2.85	<1
5 A	0.36	0.37	0.20	0.30	0.55	1.55
	0.14	0.14	0.44	0.70	3.14	1.60
6 A	0.25	0.20	0.50	1.00	2.00	2.00
	0.25	0.30	0.50	0.40	2.00	<1
7 A	0.37	0.77	0.62	0.36	1.67	<1
8 A	0.12	0.30	0.26	0.26	2.16	1.00
1 G	0.20	0.20	0.37	0.83	1.85	2.24
2 G	0.30	0.00	0.30	0.60	1.00	2.00
1 S	0.72	0.91	0.83	0.69	1.15	<1
1 Gb	0.19	0.00	0.30	0.60	1.57	2.00
2 Gb	0.00	0.00	0.70	0.54	∞	<1
3 Gb	No determinable.					
	0.25	0.00	0.55	0.00	2.20	0.00
4 Gb	No determinable.					
	0.10	0.10	0.70	0.68	7.00	<1
5 Gb	0.00	0.00	0.55	0.55	∞	1.00

Gr: Materiales granfíticos. E: Esquistos. sd: Sedimentos. CEF: Series cuarzo-esquistos-filíticas. A: Anfibolitas. g: Granulitas. S: Materiales serpentinizados. Gb: Gabros.



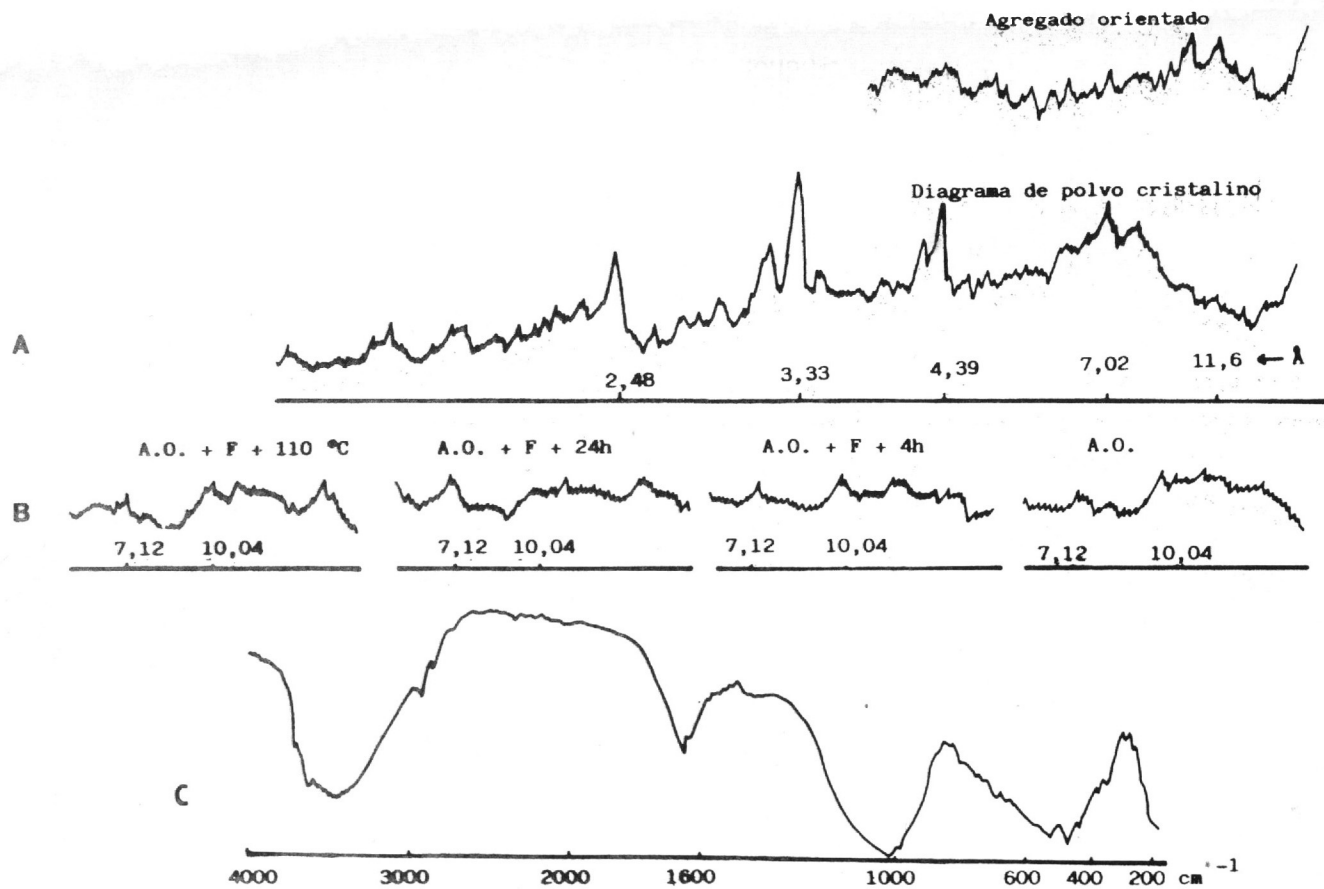


FIG. 2.—Fracción arcilla del perfil 17 Gr.

FIG. 2c.—I. R.

FIG. 2b.—Respuesta al test de la formamida.

FIG. 2a.—D. R. X.

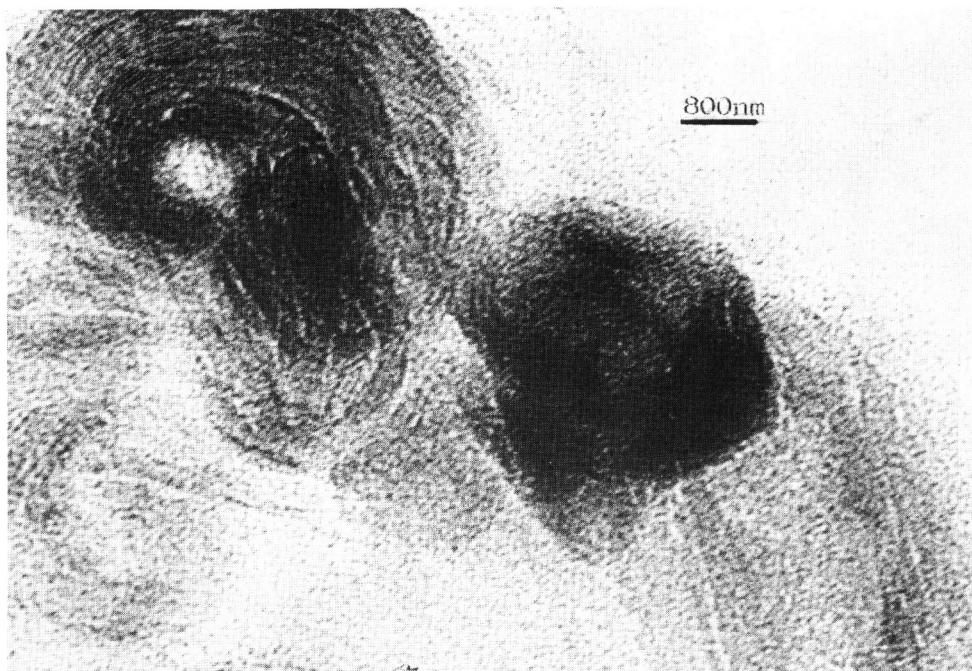


FOTO 1.—*Halloysita esferoidal* (en estado incipiente de formación) y "geles".



FOTO 2.—*Halloysitas tubulares* con espaciado a  $10\text{\AA}$ .

Las fotos han sido realizadas en el laboratorio del INRA, Versailles, bajo la dirección del Dr. Michel Robert.

1:1 bien cristalizados, sino por el contrario del predominio de interfases gel-halloysita.

**Grupo 2:** En las muestras que configuran el segundo grupo aparecen respuestas al test más claras, observándose en el ensayo a las 4 horas signos inequívocos del desplazamiento del efecto inicialmente situado a 7 Å hacia 10 Å, hecho que, como ya se ha dicho, demostraría la presencia de halloysita. Incluso algunas de estas muestras —4 Gr, 10 Gr (+ 25), 1 g, 2 Gb, 1 E (0-30), 3 E (0-30), 5 E, 7 E, 8 E (+ 25), 1 sd (+ 25) y 3 sd— presentan un decrecimiento del efecto a 10 Å tras calentar el agregado orientado a 110 °C, con lo que se puede sospechar la presencia de halloysitas previamente hidratadas (Tabla 1, Fig. 3a). Por otra parte en la inmensa mayoría de las muestras estudiadas permanece un efecto a 7 Å lo que se podría interpretar, según Churchman *et al.* (1984), como un indicio de su coexistencia con filosilicatos 1:1 de tipo caolinita (Fig. 3a y 3b).

La excepción es la muestra 10 Gr (+ 25) en la que todo el efecto inicial a 7 Å se desplaza a 10 Å (Fig. 3c), lo cual querría decir que todo el filosilicato 1:1 es de tipo halloysita. Los estudios de microscopía electrónica de transmisión realizados sobre esta muestra han confirmado este hecho. Incluso se han observado las típicas formas hidratadas reconocidas en la bibliografía como “verdaderas halloysitas” o “halloysitas s.s”. En la foto 2 se puede apreciar la existencia de tubos de halloysita en los que el espaciado es de 10 Å.

Como ya se ha mencionado, el test de la formamida no sólo se utiliza para verificar la presencia de halloy-

sita sino también para determinar el grado de cristalinidad de la caolinita. Con este último objetivo se han sometido las muestras en las que a las 4 horas permanece el efecto a 7 Å a estudios secuenciales de saturación y se han observado dos comportamientos (Tabla 1):

a) Un desplazamiento paulatino del efecto de 7 Å hacia 10 Å a medida que transcurre el tiempo de contacto con la formamida (Fig. 4), indicativo de la existencia de caolinita de débil cristalinidad (hay que recordar que la caolinita s.s. no sufre desplazamiento hacia 10 Å hasta después de 28 días de aplicación del tratamiento).

b) Muestras sin incremento en el efecto a 10 Å al cabo de 24 horas, lo que podría interpretarse como debido a la presencia de filosilicatos 1:1 de mejor cristalinidad. Sin embargo tal deducción en este caso deberá hacerse con prudencia, ya que la intercalación de compuestos orgánicos se hace más difícil en las caolinitas de menor tamaño (Martín Vivaldi *et al.*, 1973, Churchman *et al.*, 1984). Por otra parte no hay que olvidar —tal como se indicaba anteriormente— la necesidad de una cierta organización interna en las halloysitas para que reaccionen con la formamida, en cuyo caso los filosilicatos 1:1 presentes en este grupo de muestras serían halloysitas y sus precursores morfológicos (componentes hacia los que apuntan los estudios de microscopía electrónica realizados hasta el momento).

Así pues, el método de la formamida nos indicaría que el filosilicato 1:1 de la mayoría de las muestras estudiadas es una mezcla de halloysitas y caolinitas de débil cristalini-

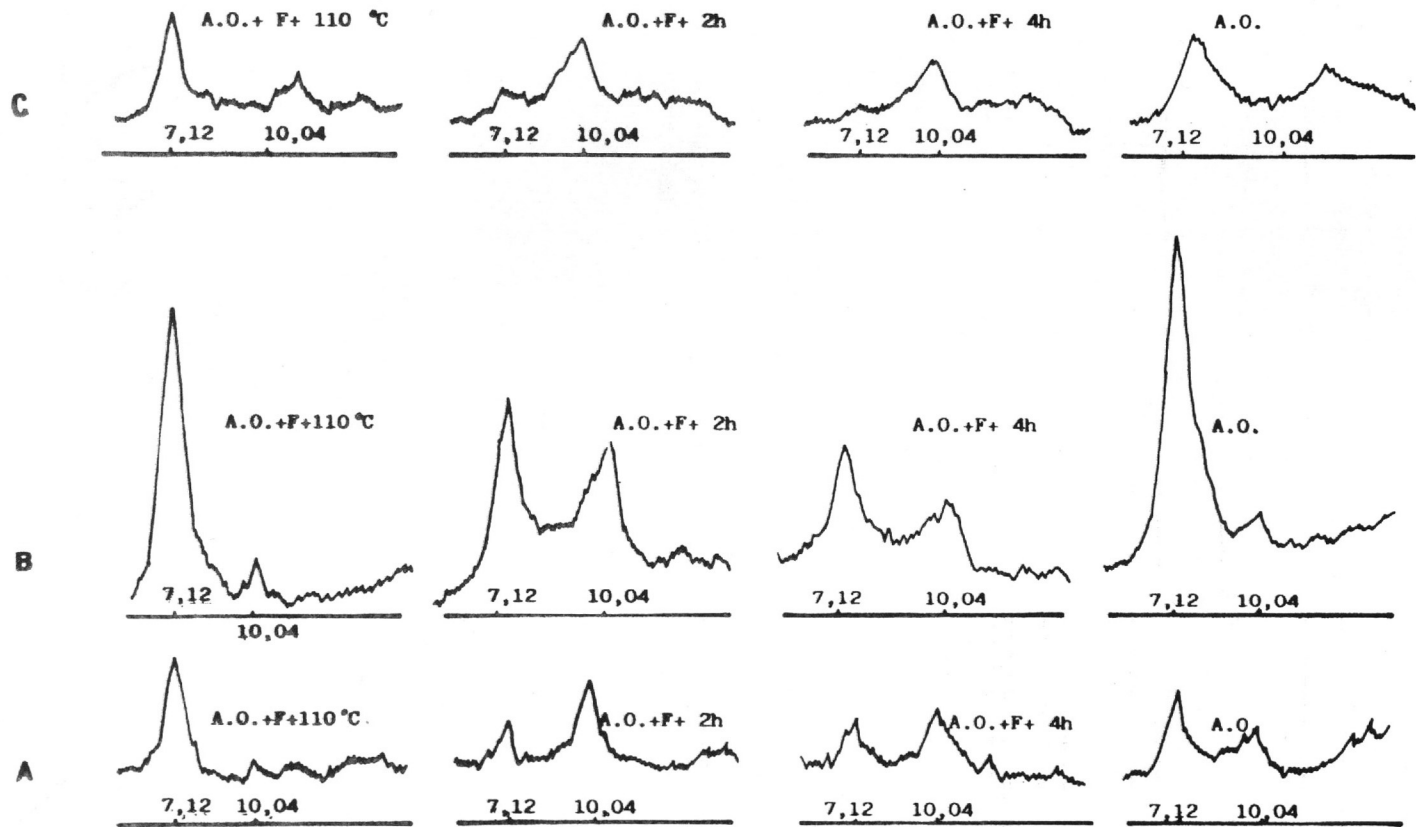


FIG. 3.—*Respuestas al test de la formamida de las muestras incluidas en el grupo 2.*

FIG. 3c.—*Perfil 10 Gr.*

FIG. 3b.—*Perfil 5 Gb.*

FIG. 3a.—*Perfil 4 Gr.*

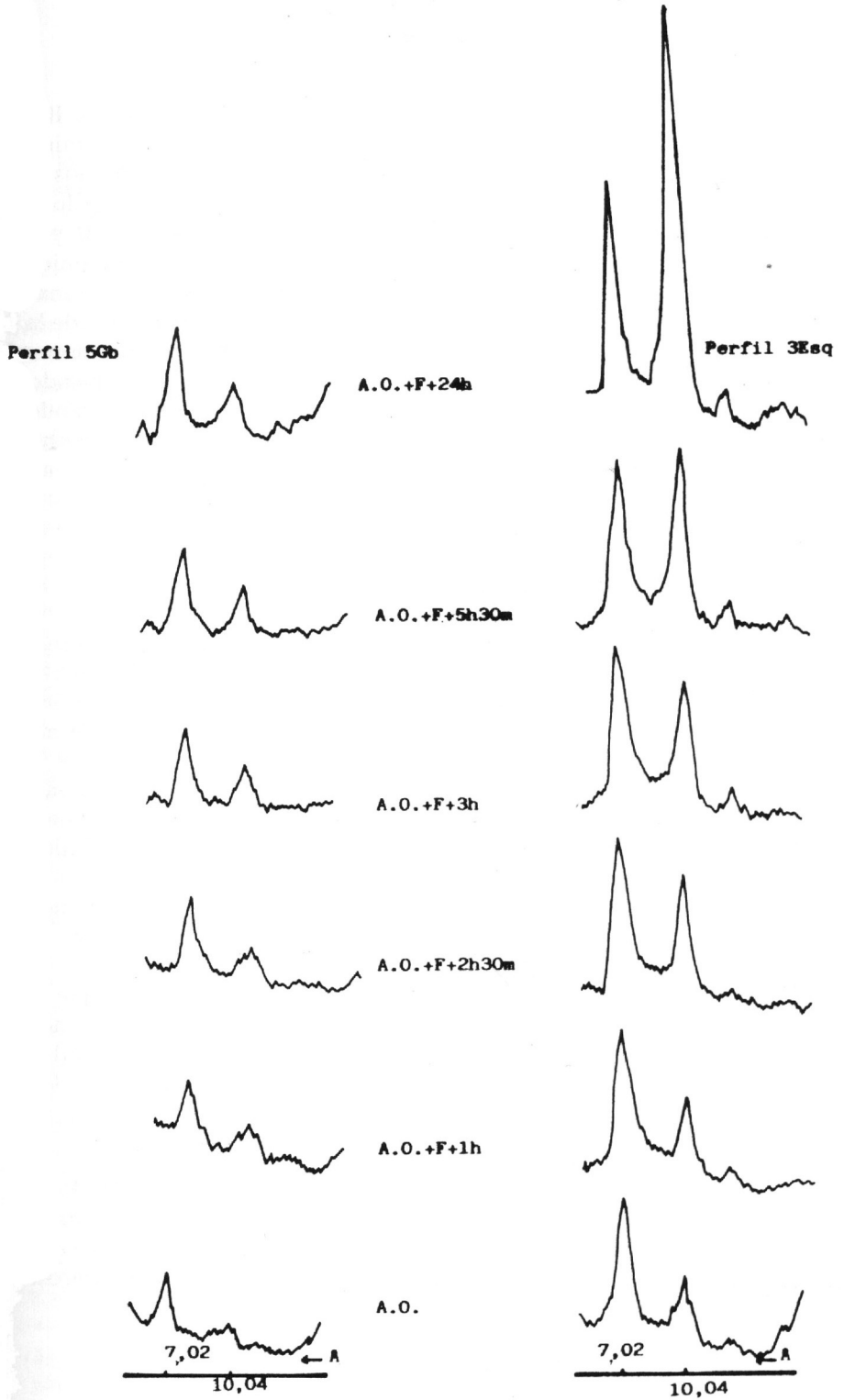


FIG. 4.—Comportamiento de las muestras en los estudios secuenciales de saturación.

dad, predominando la halloysita. Sin embargo no parece tan aconsejable realizar determinaciones cuantitativas del tipo de las propuestas por Churchman *et al.* (1984) o, en todo caso, deben ser tomadas con cautela, pues la existencia de minerales del tipo de la mica provoca interferencias en el efecto situado a 10 Å. Hasta tal punto esto es así que, a veces, la relación de intensidades aumenta en el ensayo a 110 °C (Tabla 1) lo que es atribuible a la presencia de minerales intergradados que

colapsan a esa temperatura. Respecto a este último tipo de minerales cabe destacar que en algunos suelos se observan variaciones de los efectos comprendidos entre 10 y 14 Å una vez aplicada la formamida, de modo que debe ser mencionada la posibilidad de intercalación de la formamida también en estos minerales. Un efecto similar fue señalado por Doval *et al.* (1985) demostrando que los intergradados clorita-vermiculita tienen capacidad de absorber aminas en la intercapa.

## CONCLUSIONES

1.—Se confirma la utilidad del test de la formamida como método fácilmente aplicable y de respuesta rápida que permite diferenciar las halloysitas de los filosilicatos 1:1 de tipo caolinita. Además, el método verifica la existencia de halloysitas con espaciado a 10 Å.

2.—Se comprueba que para que el test de la formamida sea efectivo es necesario que las halloysitas tengan ya un cierto grado de organización interna, mientras que no se observan respuestas claras cuando predominan las interfases gel-halloysita.

3.—El test de la formamida demuestra que los filosilicatos 1:1 presentes en la mayoría de los suelos estudiados, independientemente del material original sobre el que se encuentran desarrollados, es una mezcla de halloysita y caolinita de débil cristalinidad; donde el tipo halloy-

sítico suele ser predominante e incluso casi exclusivo (10 Gr). Estos datos están de acuerdo tanto con los resultados de los estudios de microscopía electrónica, realizados en la fracción arcilla de suelos desarrollados sobre distintos materiales geológicos, como con los obtenidos en los estudios termodinámicos y de equilibrio químico (Fernández y Macías, 1987; Macías y Calvo, 1988) que han demostrado que la halloysita es un mineral que puede aparecer como forma metaestable en un gran número de condiciones existentes en los suelos de Galicia.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. M. Robert y al equipo del laboratorio de suelos del I.N.R.A. Versailles su colaboración en los estudios de microscopía electrónica.

## BIBLIOGRAFIA

- BOROVEC, Z., 1975. Formation of interlayer complexes in kaolinite and metahalloysite by treatment with potassium acetate and ethyleneglycol. In: 6th Conf. Clay Mineralogy and Petrology. Praha, 1973. 1: 66-77. J. Konta Edit. University of Karlova. Prague, Czechoslovakia.
- BRADLEY, W. F., 1954. X-ray diffraction criteria for the characterization of chloritic material in sediments. *Clays Clay Minerals*, 2: 324-334.
- BRINDLEY, G. W. and de SOUZA, P., 1963. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays Pt. 1. Identification problems. *Am. Mineralogist.*, 48: 897-910.
- CHURCHMAN, G. J., 1970. Interlayer water in halloysite. Ph. D. Tesis University of Otago New Zealand.
- CHURCHMAN, G. J. and CARR, R. M., 1975. The definition and nomenclature of halloysites. *Clays and Clay Minerals*, 20: 241-246.
- CHURCHMAN, G. J. and THENG, B. J. G., 1984. Interactions of halloysites with amides. Mineralogical factors affecting complexes formation. *Clay Minerals*, 19: 161-175.
- CHURCHMAN, G. J., WHITTON, J. S., CLARIDGE, G. G. C. and THENG, B. K. G., 1984. Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 32: 241-248.
- DOVAL, M., RODAS, M., RUIZ AMIL, A. y ARAGON DE LA CRUZ, F., 1985. Identificación de un mineral interestratificado clorita-smiectita por sorción de aminas. Facies verdes de la Cuenca del Tajo. III. *An. Edafol. Agrobiol.*, 44: 1135-1339.
- DIXON, J. B., 1977. Kaolinite and serpentinite group minerals. In: *Minerals in soil environments*. 357-398. J. B. Dixon, Weed (ed.). Soil Science Society of America. Madison Wisconsin. USA.
- ENGELS, J. P., 1972. The catazonal poly-metamorphic rocks of Cabo Ortegal (NW Spain) a structural and petrographic study. *Leidse Geologische Mededelingen*. 48: 83-133.
- F. A. O., 1985. Soil map of the world revised. Legend revised. Third Draft. FAO-UNESCO. Roma.
- FERNANDEZ, G. M., WEISS, A. and LAGALY, A., 1976. Über das Verhalten nord-westpanischer Kaolyn der Bildung von Einlagerung Verbindungen. *Keram, Z.*, 28: 55-58.
- FERNANDEZ, M. y MACIAS, F., 1987. Análisis de los procesos de alteración y neoformación en sistemas edáficos a partir de consideraciones termodinámicas de equilibrios solución-mineral. *An. Edafol. Agrobiol.*, 46: 1-25.
- HEWITT, A. E. and CHURCHMAN, G. S., 1982. Formation, chemistry and mineralogy of soils from weathered schist, Eastern, Otago, New Zealand. *J. Sci.*, 25: 253-269.
- KIRKMAN, J. M., 1981. Morphology and structure of halloysite in New Zealand tephra. *Clay Minerals*, 29: 1-9.
- KELLER, W. D., CHENG, H., JHONS, W. D. and CHISENG, M., 1980. Kaolin from the original Kauling (gaoling) miner. locality, Kiangsi, province China. *Clays and Clay Minerals*, 28: 97-104.
- MacEWAN, D. M. C., 1948. The nomenclature of halloysite minerals. *Mineral. Mag.* 28: 36-44.
- MACIAS, F. y CALVO, R. M., 1988. Arcillas y limos de sedimentos actuales de las rias de Galicia. Consideraciones genéticas. *Geociencias*, 3: 179-187.
- MARTIN VIVALDI, J. L., POZZUOLI, A., MATIAS, P. and GALAN-HUERTOS, E., 1973. The swelling of layer minerals. I, Interaction with D. M. S. O. and N. M. F. A.

- En: Proc. Int. Clay. Conf. Madrid. 1972. Additional Contributions. 1: 455-468. Serratos. J. M. Edit. División de Ciencias. CSIC.
- MILLER, W. D. and KELLER, W., 1963. Differentiation between endellite-halloysite and kaolinite by treatment with potassium acetate ethyleneglycol. In: Proc. 10th Nat'l. Conf. Austin Texas, 1961. 1: 244-253. E. Ingerson, (ed.). Pergamon Press, New York.
- RANGE, K. S., RANGE, A. and WEISS, A., 1969. Fire-clay type caolinite or fire clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. In: Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, 1969. 1: 3-13. L. Heller. (ed.). Israel. Univer. Press. Jerusalem.
- SOIL SURVEY STAFF, 1975. Soil Taxonomy. A basic system of classification for making and interpreting soil survey, USDA-SCS. Agric. Hand. 436. U. S. Government Printing Office Washintong D. C.
- SUDO, T., SHIMODA, S., YOTSUMOTO, M. and AITA, S. 1981. Electron micrografs of clay minerals. Developments in sedimentology. 31. Edit. Elsevier. Amsterdam.
- THENG, B. K. G., 1974. The chemistry of clay organic reactions. Adam. Hilge, London.
- THENG, B. K. G., CHURCHMAN, G. J., WHITTON, J. S. and CLARIDGE, G. G. C., 1984. Comparison of intercalation methods for differentiating halloysite from kaolinite. Clays Clay Minerals, 32: 249-258.
- WADA, K., 1961. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. Am. Miner., 46: 78-91.
- WILSON, M. J. and TAIT, J. M., 1977. Halloysite in some soils from north-east Scotland. Clay Minerals, 12: 59-66.

Recibido: 7-5-90.  
Aceptado: 9-10-90.