

ESTUDIO DE LA CRISTALIZACION DE VIDRIOS PROCEDENTES DE ROCAS MAGMATICAS DE CATALUÑA⁽¹⁾

P. ALFONSO ABELLA
C. DE LA FUENTE CULLELL
S. MARTINEZ MANENT
I. QUERALT MITJANS

Instituto de Geología «Jaime Almera», C.S.I.C. Barcelona.
 Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Geología, Universidad de Barcelona.

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado por difracción de rayos X y MEB + EDX la nucleación de cinco muestras de vidrios, obtenidos a partir de rocas basálticas de Cataluña. Las diferentes fases obtenidas al nuclear los vidrios sometidos a distintas temperaturas, entre 680° y 770° C, y tiempos entre media y ocho horas, fueron magnetita, clinopiroxeno y plagioclasa. La evolución de estas fases con la variación de las condiciones de tratamiento fue estudiada mediante la realización de gráficas $1/t$ para cada temperatura, donde se aprecia la variación de la intensidad de difracción de las principales reflexiones producidas por estos minerales con el tiempo de tratamiento térmico. En ellas se observa que la nucleación empieza a partir de los 700° C y, después de un cierto tiempo que varía según la temperatura de tratamiento, llamado tiempo de inducción, en el cual el aumento de la nucleación con el tiempo es débil, se incrementa más rápidamente la proporción de las diferentes fases minerales con la duración del tratamiento hasta llegar a una estabilización que se produce a partir de las seis horas.

La observación de estas muestras al microscopio electrónico de barrido permitió ver que aparece una microestructura homogéneamente distribuida en las muestras tratadas a partir de los 700° C en la que se distinguen dos fases ricas en Fe y Ti inmersas en una matriz. La fase clara es rica en Mg y pobre en Na y la otra, oscura, al revés. Los microanálisis químicos de dichas fases han sido realizados mediante EDX.

Study of the crystallization of glasses from magmatic rocks of catalonia

In the present work, X-ray diffraction and MEB + EDX have been used for studying the nucleation of five samples of glass obtained from basalt rocks of Catalonia. The different phases obtained on nucleation of the glasses subjected at different temperatures between 680° and 770° C and with times varying within half and eight hours, were magnetite, clinopyroxene and plagioclase. The evolution of these phases with the variation of the conditions of treatment was studied by means of $1/t$ diagrams for each temperature. Here, the variation of intensity of diffraction of the main reflections produced by these minerals with thermal treatment time is observed. It can be seen that nucleation starts at 700° C and, after a certain time that varies with the temperature of the treatment and is known as induction time, where the increase of nucleation with time is weak, there is a more rapid increase in the proportion of the different mineral phases with the duration of treatment until a estabilization is reached after 6 hours.

The observation of these samples with the scanning electron microscope enabled to observe that there appears a microstructure homogenously distributed in the samples treated from 700° C, where two phases rich in Fe and Ti immersed in a matrix are distinguished. The lighter phase is rich in Mg and poor in Na, whereas the other, darker, is the opposite. The chemical microanalyses were made by EDX.

Etude de la cristallisation de verres provenant de roches magmatiques de catalogne

Les auteurs de ce travail étudient par diffraction de rayons X et MEB + EDX la nucléation de cinq échantillons de verres obtenus à partir de roches basaltiques de Catalogne. Les différentes phases apparaissant lors de la nucléation des verres soumis à diverses températures allant de 680° à 770° C, le temps de traitement variant entre une demi-heure et huit heures, sont la magnétite, le clinopyroxène et le plagioclase. L'évolution de ces phases avec la variation des conditions de traitement est étudiée à l'aide de graphiques $1/t$ qui mettent en évidence la variation de l'intensité de diffraction des principales réflexions produites par ces minéraux en fonction du temps de traitement thermique. On observe ainsi que la nucléation débute à 700° C et qu'après un certain temps dit d'induction, qui varie en fonction de la température de traitement et qui est caractérisé par une faible augmentation de la nucléation, la proportion des différentes phases minérales augmente plus rapidement avec la durée du traitement, jusqu'à une stabilisation qui survient au bout de six heures.

L'observation de ces échantillons au microscope électronique à balayage permet de voir qu'à partir de 700° C, il apparaît dans les échantillons traités une microstructure à répartition homogène où on distingue deux phases riches en Fe et Ti, immergées dans une matrice. La phase claire est riche en Mg et pauvre en Na et c'est l'inverse pour la phase sombre. Les micro-analyses chimiques de ces phases ont été réalisées par EDX.

(1) Original recibido el 5 de noviembre de 1986.

Untersuchung der Kristallisation von Gläsern, die aus Magmastein katalanischen Ursprungs hergestellt sind

In der Arbeit wird mittels Röntgenstrahlenbeugung, MEB + EDX der Keimbildungsprozeß von 5 Glasproben untersucht, die aus Basaltgestein katalanischen Ursprungs gewonnen wurden. Die im Verlauf der Keimbildung der Gläser bei Temperaturen zwischen 680 und 770°C und Zeiten von einer halben bis 8 Stunden erhaltenen Phasen waren Magnetit, Klinopiroxen und Plagioklas. Die Ausbildung der einzelnen Phasen in Abhängigkeit von den wechselnden Behandlungsbedingungen wurde anhand der Aufzeichnung von I/t - Diagrammen für jede der angewendeten Temperaturen untersucht; aus den Diagrammen ist ersichtlich, wie sich die Beugungsintensität der durch diese Mineralstoffe bewirkten wichtigsten Abstrahlungen mit der Dauer der Wärmebehandlung ändert. Es läßt sich feststellen, daß der Keimbildungsprozeß bei 700°C einsetzt; nach Ablauf einer bestimmten, mit der Behandlungstemperatur variierenden Zeitspanne, der sog. Induktionszeit, in der die Keimbildung nur langsam voranschreitet, nimmt der Anteil der einzelnen Mineralphasen mit der Dauer der Behandlung rascher zu, bis es nach 6 Stunden zu einer Stabilisierung kommt.

Die Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop läßt das Vorhandensein einer homogen verteilten Mikrostruktur in den behandelten Proben ab 700°C erkennen; in ihr lassen sich 2 Fe- und Ti-reiche Phasen unterscheiden, die in eine Matrix eingebettet sind. Die helle Phase hat einen hohen Mg- und niedrigen Na-Gehalt, bei der dunklen liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die chemischen Analysen wurden mittels EDX durchgeführt.

1. INTRODUCCION

La obtención de materiales vitrocerámicos a partir de rocas basálticas es de gran interés actual debido a las propiedades que se consiguen en estos nuevos materiales: elevada resistencia a la abrasión, gran inercia química, baja conductividad eléctrica, buena resistencia mecánica y nula permeabilidad.

La investigación y desarrollo de materiales vitrocerámicos está estrechamente relacionada con los estudios de nucleación y cristalización de vidrios. Estos estudios, utilizando materiales basálticos, se empezaron a realizar ya a principios de siglo, dando lugar a las primeras aplicaciones industriales de vitrocerámicos de origen basáltico. Desde entonces se han realizado numerosos trabajos sobre este tema, entre ellos cabe destacar los de Balh et al. (1) y Beall et al. (2).

En España los estudios realizados en este campo son todavía muy recientes. Estos se están llevando a cabo con las rocas basálticas de las Islas Canarias y Cataluña.

En el presente trabajo se estudia el proceso de la nucleación en los vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas de volcanismos neógeno catalán. La química y mineralogía de estas materia primas ha sido determinada y expuesta en Alfonso et al. (3).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las muestras

Se efectuó una selección de afloramientos de rocas del volcanismo neógeno catalán que fuese representativa de todos estos materiales. Las rocas utilizadas se han seleccionado a partir de consideraciones químicas, mineralógicas y de ubicación. Alfonso et al (3), proceden de los siguientes lugares: Castellfollit de la Roca (O-23); Batet (0-20); y el Croscat (0-10), en la Garrotxa; Rupiá (BE-3), en El Baix Empordá y Massanet (LS-1), en La Selva (fig. 1).

Una vez triturados, estos materiales fueron fundidos en crisoles aluminosos a 1.350°C, colados sobre una placa metálica precalentada y recocidos a 500°C.

Posteriormente, estos vidrios fueron sometidos a diversos tratamientos térmicos, variando la temperatura y duración del tratamiento para el estudio de su nucleación. Las temperaturas aplicadas fueron de 680°, 700°,

720°, 740°, 760° y 770°C y los tiempos de permanencia a cada una de ellas fueron de 1/2, 1, 2, 4, 6 y 8 horas.

2.2 Técnicas empleadas

Para la fusión de las rocas y posterior nucleación de los vidrios se empleó un horno eléctrico de alta temperatura con programador Cerbere y resistencias de tipo

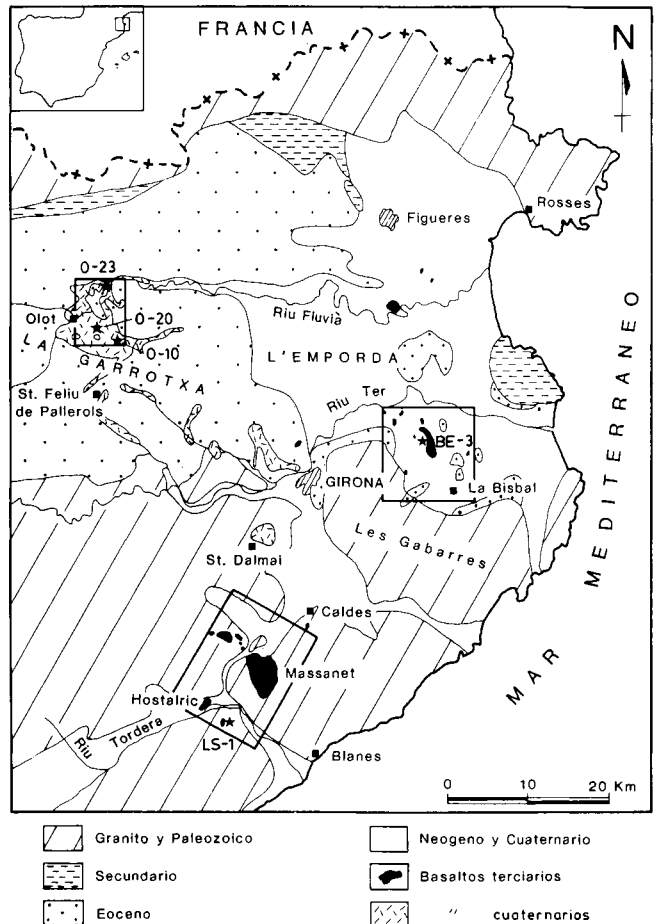


Fig. 1.—Localización geográfica y geológica de las muestras estudiadas.

Super Kanthal. Para el recorrido de las muestras se utilizó un horno eléctrico Sater.

Se comprobó la ausencia de fases cristalinas mediante difracción de rayos X, utilizando para ello un difractómetro de polvo convencional Siemens D-500 con monocromador de grafito y un tubo de Cu como anticátodo.

Posteriormente para valorar el grado de validez de los resultados obtenidos con el aparato anterior, con la muestra 0-10, ya que es la que presenta el difractograma en el que aparecen más claramente marcados indicios de reflexiones, se obtuvo un diagrama por medio de un detector lineal con pasos de 0,02° y velocidad de 30°/min., repitiendo el barrido y acumulando los conteos durante 8 horas.

Para la determinación de las temperaturas de transformación y nucleación de los vidrios se realizaron análisis térmico diferenciales, ATD, con una aparato Rigaku utilizando crisoles de Pt, empleando como muestra de referencia Al₂O₃, en atmósfera de aire y velocidad de calentamiento de 5°/min. desde 0° a 1.100° C.

El estudio de los vidrios nucleados se ha realizado empleando dos técnicas.

En primer lugar se han realizado difractogramas de todas las muestras obtenidas mediante el difractómetro convencional en las condiciones expresadas más arriba.

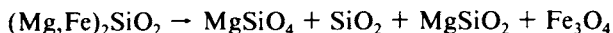
Para observar la estructura obtenida mediante la nucleación de los vidrios, se ha empleado la microscopía electrónica de barrido, MEB, utilizándose un microscopio Philips 500, al que va acoplado un Edax 711 con el que se realizaron microanálisis por energías dispersivas de rayos X (EDX).

Para preparar los vidrios nucleados a observar en el MEB, éstos se cortaron en láminas de 1,5 mm de grosor y se pulieron hasta la obtención de un brillo especular. Después, se atacaron con una disolución de HF al 4% y HCL al 0,2% durante 40 segundos. Finalmente, se metalizó con una fina capa de oro la superficie a observar para hacerla conductora a los electrones.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Estudio de los vidrios originales

La ausencia de máximos de difracción en los difractogramas realizados con el difractómetro convencional, (fig. 2), demostró que se había obtenido un vidrio. Sin embargo, con el difractómetro lineal (fig. 3), se encontró la presencia de magnetita, forsterita y sílice en menor proporción. Estas fases se pueden obtener por una fusión incompleta del olivino original y su posterior descomposición en atmósfera oxidante según la reacción Chapness (4).



Otra posibilidad es que la forsterita fuese de neoformación durante el enfriamiento del vidrio, pero entonces no se explica la presencia de SiO₂, ya que el vidrio procede de una roca subsaturada.

La presencia del SiO₂ se podría justificar ya que al haber sido trituradas las muestras en mortero de ágata, el SiO₂ se habría incorporado a la muestra como impureza en el proceso de trituración.

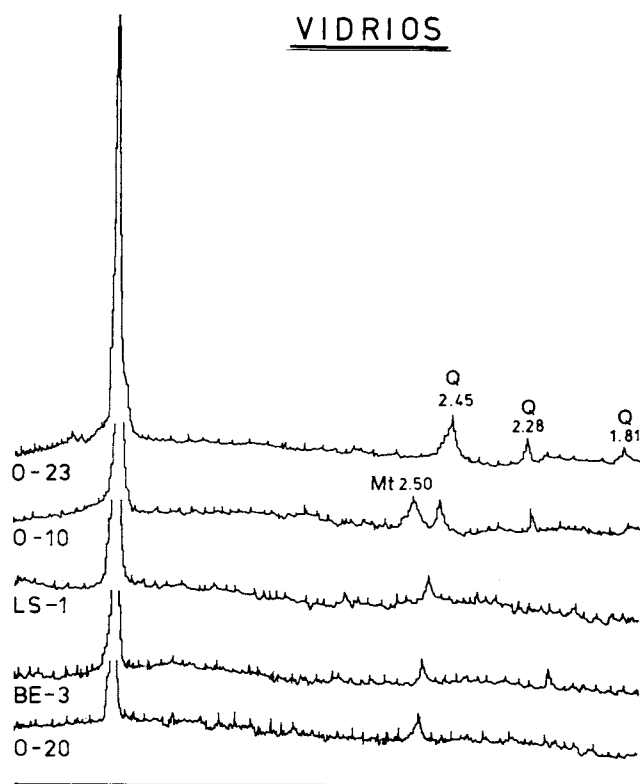


Fig. 2.—Difractogramas obtenidos por el difractómetro SIEMENS D-500 de los vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas de Catalunya. (Q=Cuarzo añadido a las muestras como patrón de espaciado conocido).

En los ATD realizados (fig. 4), se observó la existencia de un fenómeno endotérmico, que corresponde a la temperatura de transformación, situado entre 680° y 710° C. A temperaturas próximas a ésta, pero algo superiores, se halla la temperatura de nucleación.

En los termogramas aparecen dos exotérmicos, uno entre 825° y 850° C y el otro entre 970° y 1.100° C, que corresponden a temperaturas de crecimiento cristalino.

3.2. Estudio de los vidrios nucleados

3.2.1. DIFRACCION DE RAYOS X

De cada intervalo temperatura-tiempo a que fueron sometidos los vidrios, se obtuvo un ejemplar con el que se realizó un difractograma. En cada uno de estos difractogramas se han identificados los minerales presentes.

También se ha estudiado la evolución de los mismos con la variación de las condiciones de tratamiento.

En las figuras 5a y b se pueden observar los difractogramas correspondientes a las muestras 0 - 23 y 0 - 10 a una temperatura de 720° C, donde se observa con mayor claridad la aparición con el aumento de la duración del tratamiento, de las nuevas fases minerales así como el aumento progresivo en la intensidad de las reflexiones que producen.

Para reflejar la aparición y la evolución en intensidad de difracción, y por tanto de contenido relativo, de las fases se realizaron las gráficas I/t, (Intensidad/tiempo), para cada temperatura de tratamiento

La fase mineral que aparece primero durante el tra-

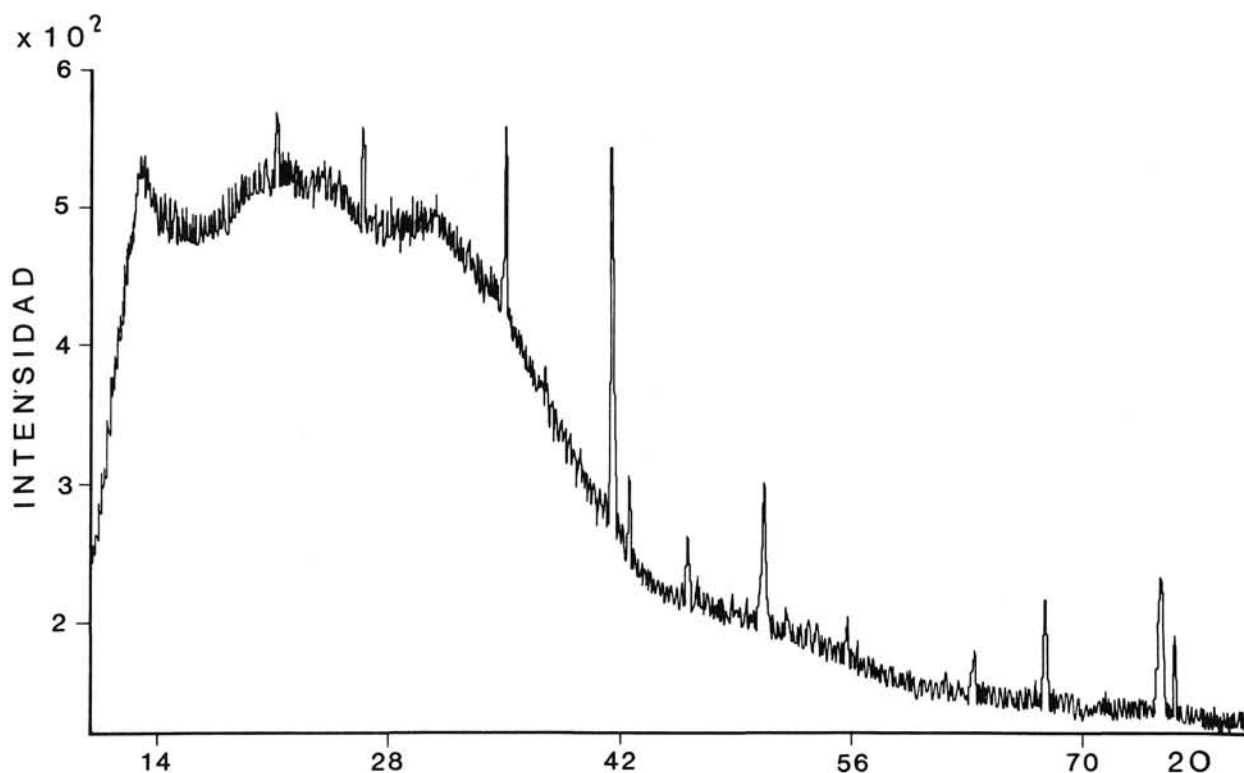


Fig. 3.—Diffractograma del vidrio 0 - 10, obtenido mediante detector lineal.

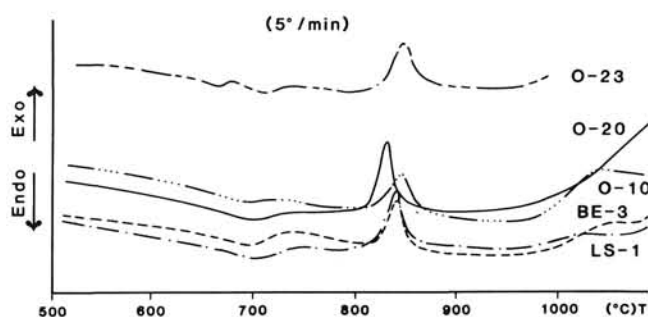


Fig. 4.—ATD de los vidrios obtenidos a partir de las rocas basálticas.

tamiento térmico de los vidrios es la magnetita. Esta se ha detectado en los difractogramas a partir de los 700°C, y su proporción aumenta en el tiempo y temperatura de tratamiento. Las gráficas I/t para la magnetita sólo se han podido realizar con los vidrios nucleados de la muestra 0-10 (fig. 6). La única área que se ha podido medir

TABLA I
PARAMETROS RETICULARES DEL CLINOPIROXENO FORMADO DURANTE LA NUCLEACION DE LOS VIDRIOS

| (A) | a | b | c |
|--------|-------|-------|-------|
| 0 - 10 | 9,800 | 8,856 | 5,343 |
| 0 - 20 | 9,698 | 7,03 | 5,707 |
| 0 - 23 | 8,802 | 8,869 | 5,276 |
| LS - 1 | 9,819 | 8,871 | 5,316 |
| BE - 3 | 9,818 | 8,863 | 5,284 |

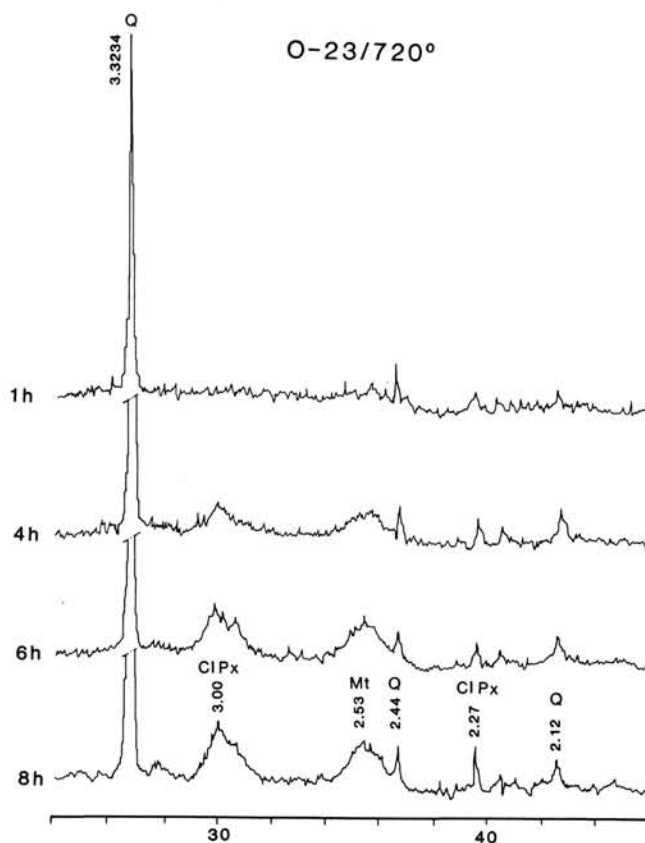


Fig. 5a.—Diffractogramas de los vidrios procedentes de la muestra 0-23 nucleados a 720°C a distintos tiempos. (PL=Plagioclasa, CLPx=Clinopiroxeno, Mt=magnetita y Q=Cuarzo patrón).

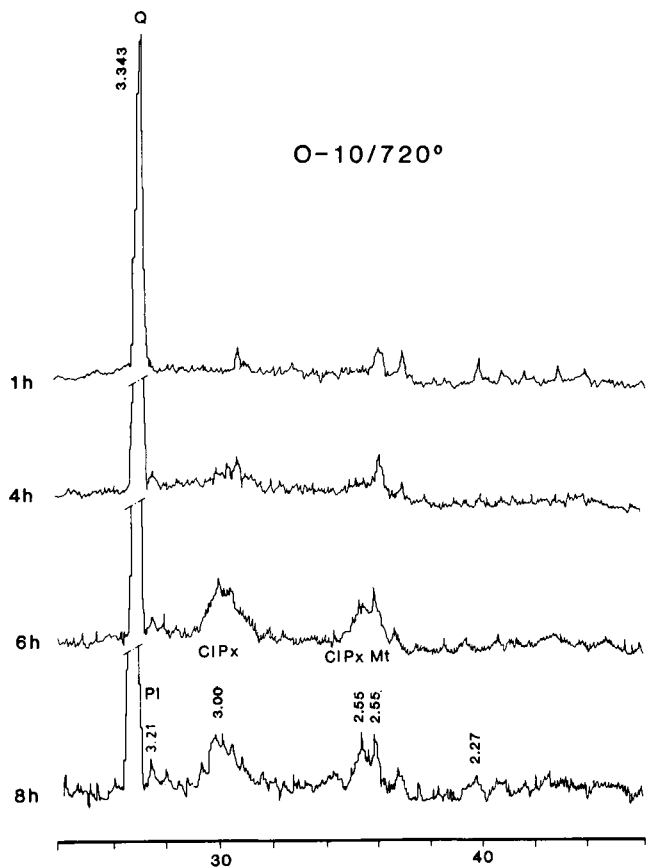


Fig. 5b.—Difractogramas de los vidrios procedentes de la muestra 0 - 10 nucleados a 720° C a distintos tiempos. (PI=Plagioclasa, CIPx=Clinopiroxeno, Mt=magnetita y Q=cuarzo patrón).

para la realización de esta gráfica es la correspondiente a su reflexión mayor, con un espaciado $d = 2,52 \text{ \AA}$ ya que las demás son demasiado débiles. Esta reflexión se halla superpuesta a las del piroxeno de $d = 2,50 \text{ \AA} - 2,56 \text{ \AA}$ excepto en algunos difractogramas de la 0 - 10. Como ya se indicó, ésta ya presentaba magnetita en el vidrio original.

La segunda fase en aparecer es un piroxeno. Calculando sus reflexiones más características y sus paráme-

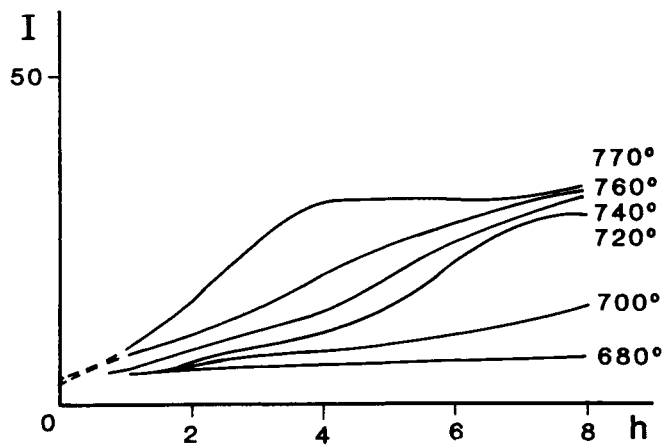


Fig. 6.—Variación de la intensidad de difracción de la magnetita formada en la nucleación del vidrio 0 - 10 según distintas condiciones del tratamiento térmico.

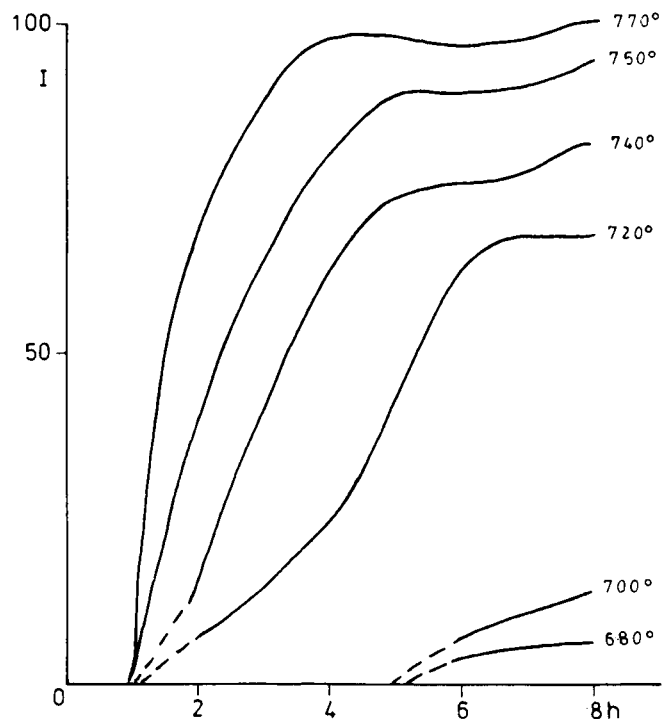
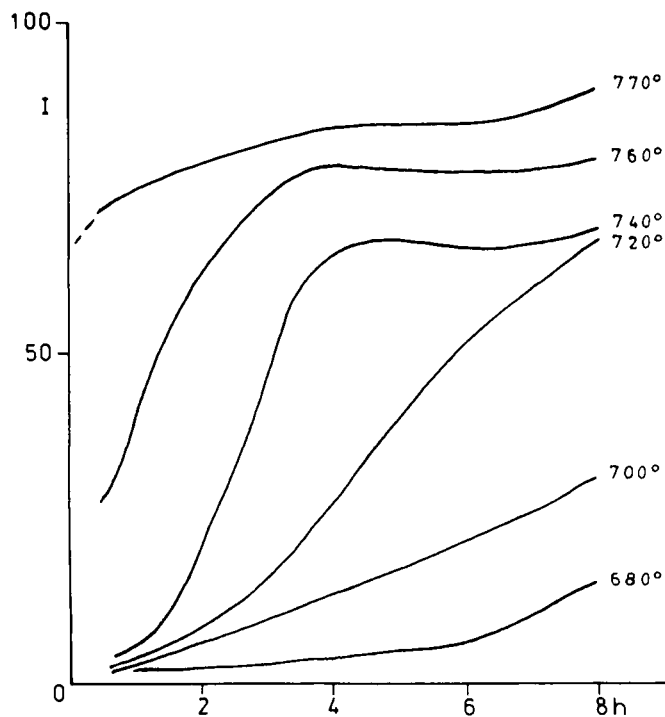


Fig. 7.—Variación de la intensidad de difracción del piroxeno con las distintas condiciones de tratamiento de la nucleación de los vidrios. a) muestra 0 - 10 y b) muestra 0 - 23.

tros reticulares mediante un programa de afinamiento de parámetros por mínimos cuadrados con un ordenador, (tabla I), se ha determinado, por comparación de éstos con los de los minerales tabulados en las fichas ASTM (5). Se trata de un clinopiroxeno de tipo fassaita, es decir una augita rica en titanio.

En los difractogramas se observa que este piroxeno aparece poco después que la magnetita. Para el cálculo de su intensidad de difracción se han utilizado las tres refle-

xiones más importantes, las cuales forman una figura que va desde $20 = 29^\circ$ hasta los $31,5^\circ$ aproximadamente; son las de espaciados $d = 2,99 \text{ \AA}$, $d = 2,95 \text{ \AA}$ y $d = 2,90 \text{ \AA}$. En las figuras 7 a y 7 b se pueden observar estas gráficas para las muestras 0 - 23 y 0 - 10, respectivamente.

La 0 - 23 representa el caso más general, en ella se observa que, durante el primer período el aumento de la intensidad es débil, correspondiendo al tiempo de inducción. Después, el crecimiento es más rápido y lineal con el tiempo y, finalmente, a partir de un tiempo dado, sobre las 4 horas para el piroxeno, la intensidad se estabiliza hasta hacerse constante.

Se aprecia una ligera disminución de esta intensidad para las muestras tratadas durante 6 horas, que después vuelve a aumentar, pudiendo estar relacionado con una redisolución de los núcleos de tamaño inferior al crítico y posterior crecimiento de los núcleos de mayor tamaño a expensas de éstos. El período de inducción es cada vez menor al aumentar la temperatura de tratamiento, haciéndose no observable (inferior a media hora) para 770°C .

La diferencia en el caso de la 0 - 10 es que se observa que aquí no existe este período inicial, sino que el crecimiento es nulo hasta alcanzar un determinado valor de temperatura— tiempo en el que el piroxeno empieza a crecer rápidamente. Esta diferencia se puede apreciar cla-

ramente en la figura 8, que muestra la comparación entre los difractogramas obtenidos a 1 y 8 horas para las muestras 0 - 23 y 0 - 10 tratadas a 770°C .

La tercera fase en formarse es el feldespato. En general está formado por una plagioclasa de tipo andesina labradorita. En algunos casos primero aparece feldespato alcalino, sanidina, que progresivamente va disminuyendo su contenido a expensas del incremento en plagioclasa. Esto no se puede cuantificar debido a que la cantidad de estas fases siempre es relativamente poco abundante, de modo que una vez que aparece una determinada intensidad de difracción en las reflexiones de espaciados $d = 3,26 \text{ \AA}$ y $d = 3,21 \text{ \AA}$, (según sea sanidina o plagioclasa, respectivamente), es muy débil en relación con las demás fases presentes, ya que no sufre aumento con el tiempo o la temperatura.

En el caso de materiales cuyo contenido en álcalis es superior al 5%, Alfonso et al. (3), se observa la aparición de sanidina en los difractogramas de algunas muestras desde los primeros intervalos de temperatura-tiempo, incluso antes que la magnetita, pero también en proporción baja.

3.2.2. MEB y EDX

Con el microscopio electrónico de barrido se pudo apreciar en las muestras nucleadas la aparición de una microestructura repartida homogéneamente por toda la muestra, aunque más claramente manifiesta en la parte central.

En general, se puede diferenciar una matriz en la que se hallan inmersas dos fases (fig. 9):

- Una clara, de forma esférica.
- Una oscura, de forma irregular y algo interconectada entre sí.

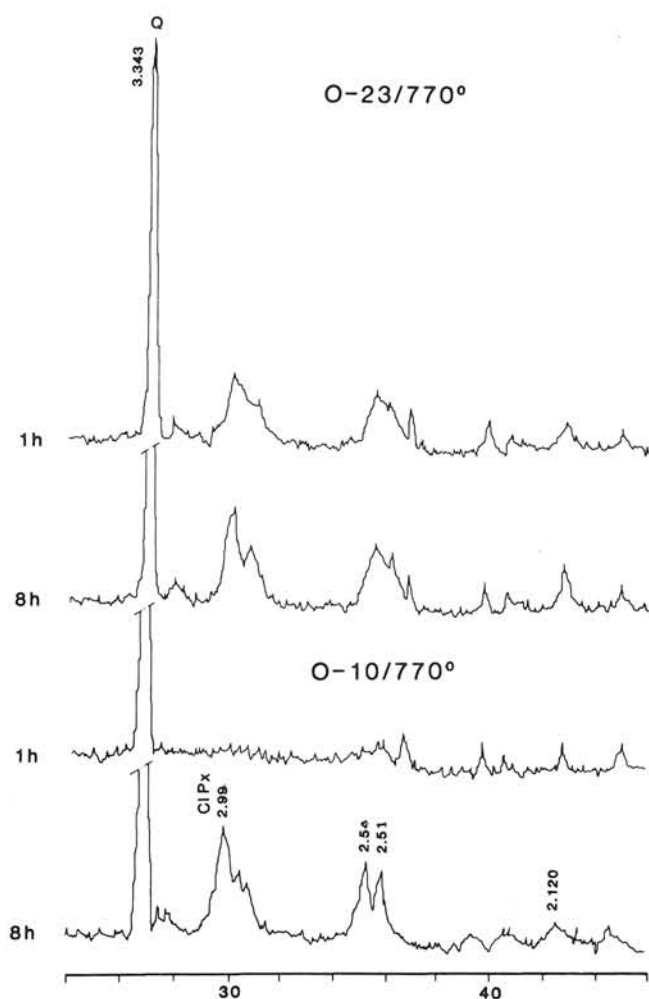


Fig. 8.—Comparación mediante difractogramas de los vidrios nucleados a 770°C para las muestras 0 - 23 y 0 - 10.

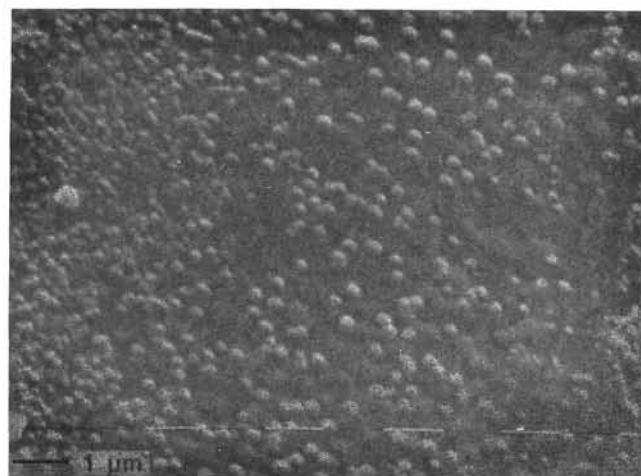


Fig. 9.—Fotografía mediante MEB de un vidrio procedente de la muestra 0 - 10 nucleado a 700°C . Se puede observar la presencia de dos fases inmersas en una matriz. ($\times 10.000$).

La fase clara tiene un tamaño promedio de $0,25 \mu\text{m}$. de diámetro y las magnitudes de la oscura son de $1 \times 0,5 \mu\text{m}$. Analizando estas fases mediante EDX (tabla II), se aprecia la existencia de un enriquecimiento en Ti en las fases separadas, quedando la matriz muy empobrecida.

TABLA II
COMPOSICION QUIMICA, DETERMINADA POR EDX, DE LAS FASES OBSERVADAS EN LA ESTRUCTURA GENERAL DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS.

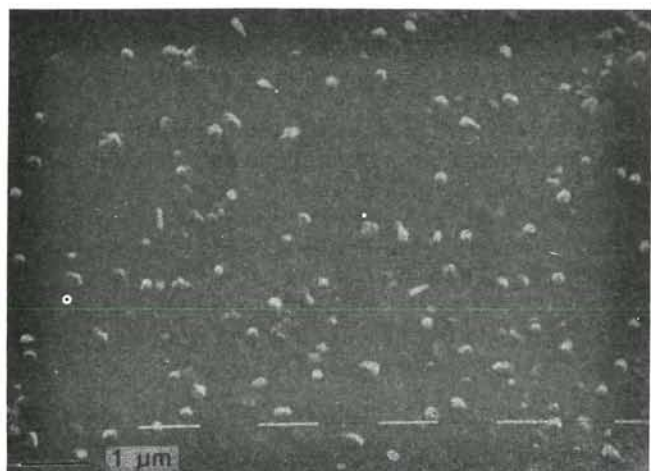
(Los datos proceden de una muestra de vidrio nucleado obtenida a partir del basalto 0 - 20).

| | Matriz | Fase clara | Fase oscura |
|--------------------------------|--------|--------------|-------------|
| TiO ₂ | 1,33 | 4,84 | 4,34 |
| Fe ₂ O ₃ | 15,15 | 22,11 | 19,59 |
| MgO | 19,07 | 15,75 | 3,81 |
| Na ₂ O | 7,01 | indetectable | 12,13 |

El hierro también se incrementa en estas zonas respecto a la matriz. El magnesio y el sodio también sufren variaciones apreciables en las distintas fases. La fase clara está enriquecida en magnesio y empobrecida en Na, y con la oscura ocurre lo contrario.

A partir de la composición química, determinada mediante EDX, de las dos fases presentes y conjuntamente con la información obtenida por difracción de rayos X acerca de las muestras nucleadas, podemos identificar a dichas fases. La fase clara y más esférica correspondería los núcleos de piroxeno mientras que la más oscura, con una composición semejante a la de la plagioclasa, sería a partir de la cual se forma ésta. Estas obser-

vaciones parecen indicar que, al estar el hierro y titanio concentrados homogéneamente en las dos fases, la magnetita formaría los núcleos a partir de los cuales se nuclearía el piroxeno, fase clara rica en magnesio y la plagioclasa, fase oscura rica en sodio.



a

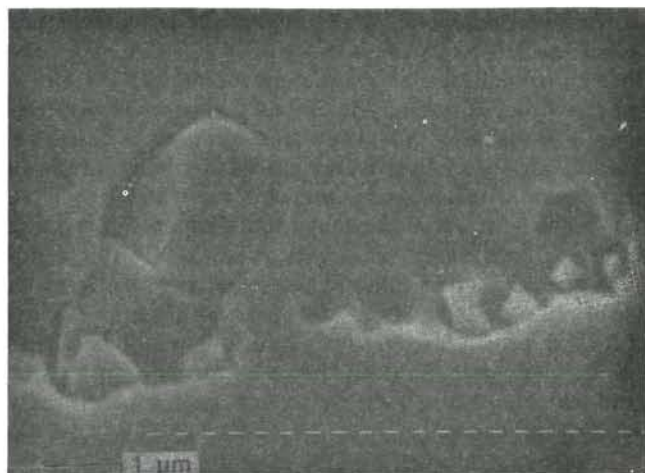


b

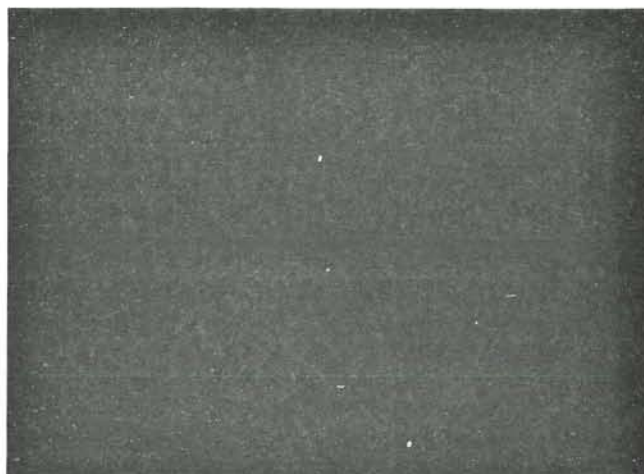
Fig. 10.—Fotografía mediante MEB de los vidrios 0 - 20 nucleados a 700° C durante: a) 1 hora y b) 2 horas. (x 10.000).



a



b



c

Fig. 11.—Fotografía mediante MEB de cristales de magnetita en la muestra 0 - 20 nucleada a 760° C durante 1 hora. (x 5.000). En las fotografías situadas en los vértices de ésta aparecen los mapas de distribución de la emisión de rayos X de la línea Ka del a) Fe, b) Cr y c) Ti.

Con el MEB también se puede observar que, para una misma temperatura, al aumentar el tiempo de tratamiento térmico, se produce un aumento en el tamaño de los núcleos que forman la fase clara (fig. 10 a y 10 b). En estas figuras se observa que el tamaño de los núcleos en las muestras tratadas a 700°C durante una hora es de unas 0,25 µm. de diámetro, mientras que en las tratadas durante dos horas es de 0,6µm.

Se ha podido observar en las muestras nucleadas a una temperatura igual o superior a 700°C la presencia de magnetita en cristales bien formados (fig. 11).

Por medio de EDX se ha determinado la composición de los cristales de magnetita obteniéndose: Fe₂O₃ = 95,25%, Cr₂O₃ = 3,58% y TiO₂ = 1,17%. Se realizaron los mapas de distribución correspondientes, que se pueden observar en la fig. 11. Aquí se ve como el hierro y el cromo se hallan concentrados en esta fase cristalina, estando el cromo sustituyendo el Fe³⁺ dentro de la estructura de la magnetita; el Ti se halla homogéneamente distribuido en toda la muestra.

4. CONCLUSIONES

De la observación de las gráficas obtenidas por análisis térmico diferencial, se determina que la temperatura de nucleación está situada entre 680° y 710°C, formándose en primer lugar la magnetita. A esta fase le sigue la aparición del clinopiroxeno, que es de tipo augita titanada. Ambas fases, con el aumento de la temperatura del tratamiento y duración del mismo, van incrementando su proporción en la muestra, una vez superado un cierto tiempo de activación durante al cual dicha proporción se mantiene constante. Asimismo, al cabo de un determinado tiempo de tratamiento, entre cuatro y seis horas, la proporción de las fases neoformadas se mantiene constante. La tercera fase en formarse es una plagioclasa tipo labradorita, pero en muy pequeña proporción y que prácticamente no se incrementa con las temperaturas y tiempos aplicados.

Los otros dos fenómenos exotérmicos (Alfonso et Al., 3), situados sobre los 820°-850°C y 970°-1.100°C corresponden a las temperaturas de crecimiento cristalino.

Por último es necesario hacer algunas consideraciones finales:

En primer lugar, los datos de difracción de rayos X obtenidos con los vidrios originales parecen indicar, dado que en la muestra 0 - 10 aparece algo de magnetita, que sería necesario aumentar la temperatura de fusión a 1400° - 1450°C, a fin de asegurar la fusión completa del basalto y la no precipitación de magnetita durante el proceso de colado.

Por otra parte también sería conveniente controlar la estructura del vidrio, su grado de polimerización, a fin de poderlo relacionar con la cinética de nucleación y la microestructura obtenida.

BIBLIOGRAFIA

1. BAHL, G.H., ROBERTS, J.A. y WEYMOUTH, J.H.: Basalt Glass-Ceramics. *J. Austral. Ceram. Soc.* 1 (1974). 3.
2. BEALL, G. H. y RITTLER, H. L.: Basalt Glass-Ceramics. *Ceramic Bulletin*. 55 (1976) 4.
3. ALFONSO ABELLA, P., DE LA FUENTE CULLELL, C., MARTINEZ, MANENT, S. y QUERALT MITJANS, I.: Geología y composición de materias primas magmáticas neógenas de Cataluña, pendiente de publicación en *Bol. Soc. Esp. Cer. Vidr.*
4. CHAPNESS, P.E.: Nucleation and growth of iron oxides in olivines (Mg,Fe)₂SiO₄. *Miner Magazine*, 37 (1970) 291, 790-800.
5. DOWTY y CLARK. Crystal Structure refinement and optical properties of a Ti³⁺ fassaite from the Allende meteorite. *Am. Mineral* 58 (1973). 230,3.