

## CRISTALIZACIÓN DE SCHEELITA A 25 °C EN UN SISTEMA DIFUSIÓN-REACCIÓN

C.M. PINA ; L. FERNÁNDEZ-DÍAZ Y S. LÓPEZ-ANDRÉS.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de CC. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid. España.

La scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) cristaliza en el grupo espacial  $I4_1/a$  con parámetros de red  $a = 5,242\text{Å}$  y  $b = 11,372\text{Å}$  (Swanson *et al.*, 1956) y constituye, junto con la wolframita ( $\text{Fe, MnWO}_4$ ), una de las principales menas de wolframio. La fuerte fluorescencia que este mineral presenta en la región del ultravioleta de alta frecuencia le ha convertido en un material ampliamente empleado, tanto en tubos luminiscentes, como en pantallas de intensificación de rayos X (Herz, 1956). Por otra parte, los monocristales de scheelita pueden ser utilizados en dispositivos láser y máser, cuya eficacia depende en buena medida de la distribución de dislocaciones y defectos (Levinstein *et al.*, 1963), así como de las sustituciones isomórficas de iones trivalentes, especialmente de tierras raras (Nassau *et al.*, 1963).

En la naturaleza, la scheelita aparece frecuentemente asociada a gneises calcosilicatados y relacionada con etapas de alteración hidrotermal no directamente conectadas con el emplazamiento de plutones graníticos (Gibert *et al.*, 1992). Diferentes estudios petrológicos y geoquímicos han demostrado que el wolframio es transportado mediante fluidos hidrotermales salinos que percolan a través de las rocas calcosilicatadas (Tweto, 1960; Derré *et al.*, 1982; Cheilletz, 1983). Para dichas soluciones hay un acuerdo general en considerar los complejos  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{HWO}_4^-$  y  $\text{WO}_4^{2-}$  como las especies químicas del wolframio dominantes. Igualmente parece claro que la precipitación de scheelita en medios naturales está condicionada por la actividad del  $\text{Ca}^{2+}$  y por la importancia relativa de las especies del wolframio, las cuales a su vez son dependientes del pH.

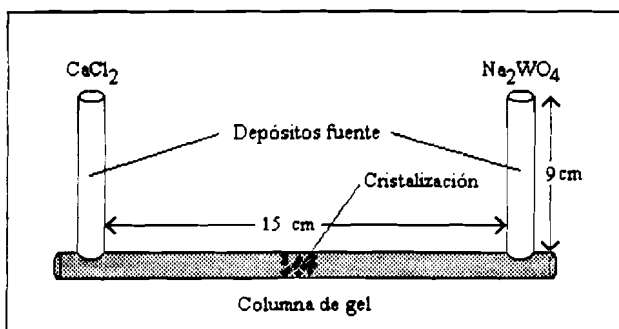


Figura 1. Dispositivo experimental

En el trabajo que aquí se presenta se ha estudiado la conducta de cristalización de la scheelita a 25 °C en un sistema difusión-reacción como el que se muestra en la figura 1. Para ello

se ha determinado la posición y el tiempo de espera para la aparición del primer precipitado. Asimismo, se han obtenido experimentalmente los perfiles de pH y de concentración de los diferentes iones a lo largo de la columna de difusión siguiendo el protocolo descrito por Prieto *et al.*, 1988. La distribución de las diferentes especies químicas y los perfiles de sobresaturación en scheelita se han calculado mediante el empleo del programa WOLFRAM, diseñado especialmente para el sistema tratado. Entre los resultados más relevantes obtenidos merece la pena destacar el fuerte control que ejerce el pH del medio sobre la cristalización de la scheelita y los altos niveles de metaestabilidad

que alcanza el sistema en el momento de la nucleación. Así, se ha observado que la aparición del primer precipitado de scheelita coincide con la región del sistema difusión-reacción con valores de pH para los que la especie  $WO_4^{2-}$  comienza a ser relevante. Por otra parte, la extremadamente baja solubilidad de la scheelita ( $K_s = 10^{-8.67}$ ) condiciona el hecho de que el primer fenómeno de nucleación se produzca a elevadas sobresaturaciones. Esto último queda reflejado en el desarrollo de morfologías esferulíticas, las cuales con el tiempo dan lugar a agregados granulares similares a los que frecuentemente se observan en la naturaleza.

## Agradecimientos

Queremos agradecer la ayuda prestada por Roberto Leal Ortega en la realización del programa WOLFRAM para la especiación química del wolframio.

## Referencias

- Cheilietz A. (1983) C.R. Acad Sci. Paris, 297, 581  
Derré, C.; Lecolle, M. and Roger, G. (1982) Miner. Deposita 17, 363.  
Gibert, F.; Moine, B.; Schott, J. and Dandurand, J.L. (1992) Contrib. Mineral. Petrol 112, 3  
Herz, R.H. (1956) Brit. J. Appl. Phys. 7, 182.  
Levinstein, H.J.; Loiacono, G.M. and Nassau, K. (1963) J. Appl. Phys. 34, 3603.  
Nassau, K. and Broyer, A.M (1962) J. Appl. Phys 33, 3064.  
Prieto, M.; Viedma, C.; López-Acevedo, V.; Martín-Vivaldi, J.L. and López-Andrés S. (1988) Journal of Cryst. Growth. 92, 61  
Swanson *et al.* (1956) Nat. Bur. of Stand., Washington D.C., circular 539 vol 6, 23.  
Tweto, O. (1960) Econ. Geol. 55, 1406.