



Nota Científica

Margaritasita: Un mineral exclusivamente Chihuahuense

Margaritasite: an exclusively Chihuahuan mineral

Fabián Guadalupe Faudoa-Gómez¹, María Elena Montero-Cabrera¹, Hilda Esperanza Esparza-Ponce¹, Luis Edmundo Fuentes-Cobas¹, Jesús Canche-Tello¹

¹ Centro de investigación en materiales avanzados (CIMAV). Avenida Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua

*Correspondencia: <u>fabian.faudoa@cimav.edu.mx</u> (Fabián Guadalupe Faudoa-Gómez) DOI: <u>https://doi.org/10.54167/tch.v19i1.1675</u>

Recibido: 25 de septiembre de 2024; Aceptado: 20 de enero de 2025

Publicado por la Universidad Autónoma de Chihuahua, a través de la Dirección de Investigación y Posgrado. **Editora de Sección:** Dra. Mélida Gutiérrez

Resumen

La margaritasita [Cs₂(UO₂)₂(VO₄)₂·nH₂O] es un uranovanadato descrito hasta el día de hoy únicamente en la Sierra Peña Blanca, Chihuahua. En este trabajo se comparten los resultados obtenidos de la caracterización de margaritasita, empleando las técnicas de difracción de rayos X de alta resolución (DRX-AR) y espectroscopía de estructura fina por la absorción de rayos X (EXAFS), las cuales utilizan luz sincrotrón. Para este trabajo se realizó la caracterización en el sincrotrón de Diamond Light Source estación B18 (en Reino Unido) y en el difractómetro de alta precisión de Elettra en Triestre (Italia).

La margaritasita, con hábito tabular micrométrico entre 1 y 3 µm, presenta las fases margaritasita pura y carnotita en solución sólida desordenada con una relación de potasio (K) y cesio (Cs) de 1:1, acompañadas de cuarzo, montmorillonita, feldespato potásico y calcita. Mediante estructura de los rayos X cerca del borde de absorción (por sus siglas en inglés XANES) y EXAFS se comprobó la asociación de vanadio y cesio con uranio en la fase margaritasita. En el estudio se caracterizó la estructura del prisma pentagonal uranilo determinando las distancias de unión entre el uranio y el oxígeno U-O, característica de los uranovanadatos.

Palabras clave: margaritasita, Chihuahua, sincrotrón, EXAFS

Abstract

Margaritasite $[Cs_2(UO_2)_2(VO_4)_2-nH_2O]$ is, to date, a uranovanadate exclusive of the Sierra Peña Blanca, Chihuahua. In this work we share the results obtained by the characterization of

margaritasite, employing the techniques of high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) and fine structure X-ray absorption (EXAFS) using synchrotron light. The characterization was performed at the Diamond Light Source Synchrotron station B18 (United Kingdom) and at the high precision diffractometer of Elettra in Triestre (Italy).

The margaritasite, with micrometric tabular habit $(1 - 3 \mu m)$, presents the phases pure margarite and carnotite in disordered solid solution K-Cs in 1:1 ratio, accompanied by quartz, montmorillonite, potassium feldspar and calcite. X-ray absorption near edge structure (XANES) and EXAFS were used to determine the association of vanadium and cesium with uranium in the margaritasite phase. The study characterized the structure of the uranyl pentagonal prism by determining the U-O bond distances, characteristic of uranovanadates.

Keywords: margaritasite, Chihuahua, synchrotron, EXAFS.

1. Introducción

La margaritasita se ha encontrado en la Sierra Peña Blanca (SPB), que se ubica a 70 km al noreste de Ciudad Chihuahua, que alberga depósitos de uranio de importancia a nivel nacional. En la década de los 1980's se estimaron reservas totales de 1224 toneladas de óxido de uranio (U₃O₈). Entre los depósitos más importantes de la zona se encuentran (Fig. 1): Nopal 1, Puerto III, Domitila y Margaritas (Salas y Nieto, 1991). El proyecto minero inicial en el que se establecieron algunos tajos y una serie de avances en mina subterránea, se canceló. En la actualidad en SPB hay una gran cantidad de mineral no procesado, en apilamientos rocosos, así como permanecen restos de las instalaciones hechas para extraer uranio y molibdeno en la zona (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, 2023). El Servicio Geológico Mexicano (SGM) ha realizado trabajos de exploración y reevaluación de reservas de uranio.

En estudios en la mina Margaritas realizados por la investigadora K. Wenrich y sus colaboradores (Wenrich *et al.*, 1982) permitieron el descubrimiento de minerales del tipo urano-vanadatos de potasio, de calcio y como caso único en el planeta de cesio. El mineral urano-vanadato de cesio fue bautizado "margaritasita", fórmula química nominal [Cs₂(UO₂)₂(VO₄)₂·nH₂O]. Previamente solo se había obtenido un compuesto sintético análogo a la carnotita [K₂(UO₂)₂(VO₄)₂·nH₂O] en los 1950's por Appleman *et al.* 1965.

En su investigación, Wenrich *et al.* 1982, obtuvieron margaritasita a partir de carnotita, adicionando una solución de cloruro de cesio (CsCl) a T > 100 °C. A partir de este resultado se lo confirió el origen hidrotermal a la formación de la margaritasita. Algunas de las técnicas que se utilizaron para la caracterización microestructural fueron difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

No se ha encontrado margaritasita en otro lugar del mundo fuera de SPB. Además, no se han realizado estudios de caracterización desde su descubrimiento. La génesis del cesio en SPB debe ser esclarecida y confirmada. En el estudio realizado por Faudoa *et al.* (2024) se utilizaron técnicas químico-estructurales de última generación, como difracción de rayos X de alta resolución, y la espectroscopía de estructura fina de la absorción de rayos X.



Fotogeología zona centro de Sierra Peña Blanca

Figura 1. Zona central de SPB, indicando la localización de los principales proyectos mineros. Figure 1. Central zone of the SPB, showing the main mining projects.

La SPB forma parte de la provincia geológica de Sierras y Cuencas (Parson, 2006). En SPB los depósitos de uranio están controlados por fallas y fracturas en rocas volcánicas, especialmente en tobas riolíticas pertenecientes a las formaciones Nopal y Escudra con edades de 43.2 y 38 Ma respectivamente, y en las rocas cretácicas subyacentes que corresponden a las formaciones Edward y Buda (Alba y Chávez, 1984). En éstas, la actividad tectónica provocó el desarrollo de una serie de fallas y fracturas que permitieron que ahí se alojara la mineralización uranífera. Los depósitos Nopal I y Margaritas han sido los depósitos mayormente estudiados. La génesis, mineralogía y geología han sido descritas principalmente por Goodell *et al.* (1978), George-Aniel *et al.* (1985) y Angiboust *et al.* (2012).

La génesis del uranio ha sido explicada principalmente por dos hipótesis, una "ex situ" y otra "in situ". La hipótesis ex situ elaborada por Goodell (1985), describe que la erosión de rocas peralcalinas (rocas que contienen hasta 60 ppm de uranio) en la cima del Bloque Nido (aproximadamente a 25 km al oeste de SPB), en conjunto con el tectonismo, generaron una pendiente escalonada de oeste a este. El agua meteórica permitió la migración del uranio a través de los horizontes sedimentarios clásticos y volcanoclásticos, hacia la Cuenca de Encinillas, y posteriormente hasta el distrito uranífero de Peña Blanca, donde el uranio se redujo químicamente gracias a condiciones favorables que permitieron su precipitación y/o concentración.

Por otro lado, la hipótesis *in situ* respaldada principalmente por George-Aniel *et al.* (1985), describe que la combinación de actividad hidrotermal de soluciones a T > 100 °C que interactúan con las rocas, la desvitrificación de material volcánico, por interacción con factores ambientales y agua meteórica, con formación de arcillas y la presencia de fallas y fracturas pueden ser las responsables de la precipitación de minerales de uranio.

El cesio encontrado en el depósito de uranio en la mina Margaritas se explica por analogía con otros elementos como el U, Th, Rb, Mo, F, Cl, en la misma provincia de Cuencas y Sierras. Las rocas silícicas de la parte norte de la provincia, al noroeste de los EE. UU., contienen Cs que varía entre 3 a 6 ppm, y su presencia está altamente correlacionada con la de uranio (Walker, 1981). Asimismo, SPB presenta similitudes con el sistema Yellowstone, en términos únicamente de composición de rocas y flujo de material caliente, por lo que se infiere que son sistemas análogos (Shanks *et al.*, 2005). El área correspondiente al depósito Margaritas es mucho menor en extensión y profundidad de alteración.

En Yellowstone se ha reportado enriquecimiento de Cs en minerales como analcima [Na(AlSi₂O₆)·H₂O] o polucita [Cs(Si₂Al)O₆·nH₂O] con valores encima de los 3000 ppm (Keith *et al.*, 1983). En el trabajo de Wenrich *et al.* (1982) se demostró que el K de la carnotita puede intercambiarse por Cs en las condiciones donde los fluidos hidrotermales jugaron un papel importante. De todo esto se propone que en el depósito de uranio Margaritas la lixiviación de las rocas de la Formación Escuadra (toba cristalina con fenocristales de cuarzo y sanidina, con alteración en algunas zonas de la SPB) y de fluidos calientes que pasaron lentamente a través de la roca porosa de la Formación Chontes (brecha basal con lentes de arenisca de color rojo, con signos de alteración) permitió la interacción de los fluidos hidrotermales con la roca y los minerales durante largos períodos, y la posible concentración de Cs en este sitio (Fig. 2).



Figura 2. Muestra de la Formación Chontes (brecha rojiza) con pequeños granos de color amarillo de margaritasita (≈1 mm). La matriz corresponde a una mezcla de feldespatos potásicos, cuarzo, montmorillonita, óxidos de hierro y restos de caolinita.

Figure 2. Sample of the Chontes Formation (redish breccia) with small yellow grains of margaritasite (≈1 mm). The matrix is composed by a mixture of potassium feldspars, quartz, montmorillonite, iron oxides, and kaolinite.

La estructura cristalina monoclínica de la margaritasita consiste en una secuencia de capas características de los urano-vanadatos, donde dos bipirámides pentagonales de UO7, con eje de uranilo UO2, están unidas en una de las aristas. Esas parejas de bipirámides están en contacto a otro par por un vértice, y comparten aristas con pirámides de base cuadradas de pentóxido de vanadio (VO5). Se completa la estructura con otra capa de óxidos de Cs. Esta secuencia se repite "infinitamente".

El grupo espacial de la margaritasita es el número 14, según la clasificación de la Unión Internacional de Cristalografía, con los símbolos P 1 21/c 1. En la Fig. 3 se presenta la celda cristalina de la margaritasita.



Figura 3. Representación de la estructura monoclínica de la margaritasita, obtenida a partir de datos de DRX. **Figure 3.** Representation of the monoclinic structure of the margaritasite obtained from DRX data.

2. Metodología

Para la determinación de la estructura cristalina se pueden utilizar diversas técnicas analíticas, como puede ser la difracción de rayos X convencional o en un sincrotrón. En los sincrotrones se aceleran, partículas elementales cargadas (por ejemplo, electrones o protones) para estudiar propiedades específicas de los materiales. La radiación electromagnética que produce un sincrotrón de electrones tiene una brillantez millones de veces mayor que la del Sol. Para producir rayos X, los electrones, guiados por fuertes campos magnéticos, se mueven a una velocidad cercana a la de la luz en un tubo con altísimo vacío, de forma aproximadamente circular, guiados por fuertes campos magnéticos. En un sincrotrón es posible seleccionar la colimación y la energía de los rayos X en un amplio intervalo, con un alto grado de monocromatización. Esta posibilidad permite haces sumamente intensos con sección transversal en la escala micrométrica, que permiten realizar, por ejemplo, micro-difracción de alta resolución y micro-espectroscopía de estructura fina de la absorción de los rayos X (XAFS). Las técnicas de sincrotrón que se realizaron en el trabajo de Faudoa *et al.* (2024), fueron DRX-AR y EXAFS.

Mediante DRX-AR se resuelven reflexiones o fases que no pueden ser identificadas con la difracción de rayos X convencional. En este trabajo se realizó el análisis en la línea de luz MCX del Elettra Sincrotrone Trieste (Italia); ver Fig. 4a. Se partió de una muestra en polvo de margaritasita (identificada previamente por DRX) y se utilizó una masa aproximada de 1 mg. La cuantificación de las fases se llevó a cabo por el método de Rietveld, utilizando el programa FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993) para interpretar los resultados y recuperar modelos de fase cuantitativos.

Asimismo, para la confirmación del contendido de Cs en el mineral se utilizó XAFS. Esta técnica estudia el orden de corto alcance entre los elementos químicos presentes en cristales y moléculas. El fenómeno consiste en la modulación del coeficiente de absorción de rayos X. Experimentalmente, implica la medición del coeficiente de absorción de rayos X en función de la energía del fotón en los

bordes de absorción K o L, específicos del elemento que se estudia. Con esta técnica se determina el estado de oxidación y las distancias interatómicas hasta los 0.8 nm.

Para llevar a cabo el análisis mediante XAFS de la margaritasita, el polvo mineral natural (se usaron aprox. 30 mg), con tamaño de partícula entre 2 y 3 µm, se colocó uniformemente sobre una cinta adhesiva (Newville, 2014). Los experimentos XAFS se realizaron en el Diamond Light Source estación B18 (Reino Unido) Fig.4b. Los datos XAFS se procesaron con el paquete DEMETER basado en IFEFFIT 7.0, a través de ATHENA y ARTEMIS GUI (Rehr y Albers, 2000; Ravel y Newville, 2005).



Figura 4. Estación de las mediciones de las líneas de luz; a) MCX del Elettra Sincrotrone; b) Diamond Light Source estación B18.

Figure 4. Beamline measurement station; a) MCX of the Elettra Sincrotrone; b) Diamond Light Source station B18.

3. Resultados

La muestra de margaritasita es una mezcla de seis fases cristalinas detectables y una fracción vítrea, que provoca un fondo ondulado. La fase mayoritaria, que se identificó como "carnotita", contiene K y Cs en solución sólida desordenada. Se identifica, además, la fase prácticamente estequiométrica "margaritasita". La fase carnotita da lugar a picos de DRX-AR ensanchados debido a su falta de uniformidad químico-geométrica. Los picos de la fase margaritasita no muestran ensanchamiento significativo, lo que se interpreta como una mayor homogeneidad.

Para XAFS la energía del borde de absorción se eligió tomando la primera derivada en el borde principal de cada espectro. En el borde U L₃ se verificaron los rasgos característicos del estado de oxidación U⁺⁶. Además, el estado de oxidación V⁺⁵ se puede discriminar fácilmente, ya que se encuentra un pico intenso a 5468 eV en el borde previo del borde del nivel de energía K del vanadio.

Se puede asumir lógicamente que un ajuste adecuado para el espectro EXAFS experimental y teórico permite elaborar y verificar que el modelo para la fase cristalina en estudio es correcto.

En la Fig.5 se observan los espectros experimental y teórico de la transformada de Fourier y los espectros (EXAFS) ponderados por k³ del borde U L³ de margaritasita. Los cambios detectados en los

parámetros de red implicaron variaciones en las distancias interatómicas. De particular interés son aquellas distancias vinculadas al átomo de uranio, como las distancias U-O y las variaciones para el ion uranilo. En la Tabla 1 se muestra un resumen de los resultados de las distancias interatómicas de la margaritasita obtenidas por medio de DRX y XAFS.

Estas distancias son consistentes con las obtenidas mediante el refinamiento de Rietveld de las mediciones DRX-AR (Tabla 1 y Fig. 6).



Figura 5. Transformada de Fourier (función de distribución radial) y los espectros ponderados en k³ del U L₃, EXAFS experimental (línea continua) y ajustado (línea discontinua). **Figure 5.** The Fourier transform (radial distribution function) and the k³-weighted spectra of experimental (solid) and fitted (dashed line) U L₃ EXAFS.

Enlace -	Distancia (Å)	
	Margaritasita DRX-AR	Margaritasita EXAFS
U-Oax1	1.799 (1)	1.799(6)
U-Oax2	1.803 (1)	1.799(6)
U-O _{eq1}	2.134 (1)	2.180(4)
U-O _{eq2}	2.283 (1)	2.290(2)
U-O _{eq3}	2.274 (1)	2.350(2)
U-O _{eq4}	2.239 (1)	2.350(2)
U-O _{eq5}	2.359(1)	2.430(2)

Tabla 1. Distancias de enlace entre U-O de la margaritasita obtenidos para DRX-AR y EXAFS. **Table 1**. U-O bond distances of margaritasite obtained for HRXRD and EXAFS.



Figura 6. Comparación entre las distancias calculadas por medio de a) DRX-AR y b) EXAFS para la margaritasita. **Figure 6.** Comparison between the distances calculated by a) DRX-AR and b) EXAFS Margaritasite.

4. Conclusiones

De los resultados cristaloquímicos obtenidos se concluye que la margaritasita de la Sierra de Peña Blanca está constituida por las fases margaritasita y carnotita en solución sólida desordenada. Además, se presentan fases de cuarzo, montmorillonita, feldespato potásico y calcita proveniente de la matriz de roca (brecha rojiza) en la que se encuentran.

La asociación de V y Cs con U en la fase margaritasita se determinó mediante el empleo de técnicas desarrolladas en sincrotrones como DRX-AR y XAFS-EXAFS. Se caracterizó la estructura del prisma pentagonal uranilo determinando las distancias de unión U-O. Las técnicas sincrotrónicas de alta resolución permitieron caracterizar una pequeña muestra con gran precisión.

Contribución de los autores

F.G.F.G., M.E.M.C, se encargaron de la conceptualización; H.E.E.P. L.E.F.C., J.C.T., la investigación y el análisis formal; M.E.M.C la adquisición del financiamiento y administración del proyecto; F.G.F.G., M.E.M.C, H.E.E.P. L.E.F.C., J.C.T., la preparación del borrador original, la realización y el diseño de los experimentos, el análisis de los datos, la redacción del artículo, su revisión y edición.

Agradecimientos

F.G.F.G. agradece al CONAHCYT por la beca para la realización de sus estudios de posgrado, al CIMAV dónde se llevó a cabo gran parte del desarrollo. La investigación fue financiada por el proyecto CONAHCYT CF/2019 10853.

Conflicto de intereses

Los autores manifiestan que no tienen conflicto de intereses

Referencias

- Alba, L.A., & Chávez, R. (1974). K-Ar ages of volcanics rocks from the central Sierra Peña Blanca, Chihuahua, México. *Isochron/West, Bulletin of Isotopic Geochronology* 10: 21–23. https://geoinfo.nmt.edu/publications/periodicals/isochronwest/home.cfml?Issue=10
- Angiboust, S., Fayek, M., Power, I.M., Camacho, A., Calas, G., & Southam, G. (2012). Structural and biological control of the Cenozoic epithermal uranium concentrations from the Sierra Peña Blanca, Mexico. *Miner. Depos.*, 47: 859–874. https://doi.org/10.1007/s00126-012-0408-5
- Appleman, D.E., Evans, J., & Howard, T. (1965). The crystal structures of synthetic anhydrous carnotite, K₂(UO₂)₂V₂O₈, and its cesium analogue, Cs₂(UO₂)₂V₂O₈. *Am. Mineral.*, 50: 825–843. https://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php?key=_database_code_amcsd+0000135&viewi ng=html
- Faudoa, F., Fuentes, L., Esparza, H., Canche, J., Reyes, I., Fuentes, M., Eichert, D., Rodríguez, Y., & Montero, M. (2024). Geological and Crystallochemical Characterization of the Margaritasite– Carnotite Mineral from the Uranium Region of Peña Blanca, Chihuahua, Mexico. *Minerals*, 14(4): 431. https://doi.org/10.3390/min14040431
- George-Aniel, B.; Poty, B.; Leroy, J. (1984). Uranium deposits of the Sierra Peña Blanca: Three examples of mechanisms of ore deposit formation in a volcanic environment. En the Uranium Deposits in Volcanic Rocks, El Paso, TX, USA; IAEA: Vienna, Austria; El Paso, TX, USA, pp. 175–186.
- Goodell, P., Trentham, R., & Carroway, K. (1978). Geologic Setting of the Pena Blanca Uranium Deposits. In Formation of Uranium Ores by Diagenesis of Volcanic Sediments: Grand Junction, US Dept. of Energy Report GJBX. In: Henry, C.D., Walton, A.W. (Eds.), Formation of Uranium Ores by Diagenesis of Volcanic Sediments. US Bureau of Economic Geology: The University of Texas at Austin, TX, USA; pp. 22–79. https://hdl.handle.net/2152/123912
- Goodell, P.C. (1985). Chihuahua City Uranium Province, Chihuahua Mex. In Proceedings of the Technical Committee Meeting on Uranium Deposits in Volcanic Rocks, El Paso, TX, USA, 2– 5 April 1984; IAEA: El Paso, TX, USA; pp. 97–124. https://inis.iaea.org/records/z73ve-sqe42
- Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), (2023). https://goo.su/PqnVzm
- Keith, T.E.C., Thompson, J.M., & Mays, R.E.(1983). Selective concentration of cesium in analcime during hydrothermal alteration, Yellowstone National Park, Wyoming. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 47(4): 795–804. https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90113-8
- Newville, M. (2014). Fundamentals of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 78 (1): 33–74. https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.2
- Parson, T. (2006). Chapter 7 The basin and Range province. In: Osen, K.H. (Ed.) *Developments in Geotectonics*, Elsevier, Vol. 25, pp. 277-XV. https://doi.org/10.1016/S0419-0254(06)80015-7
- Ravel, B., & Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. J. Synchrotron Radiat. 12: 537–541. https://doi.org/10.1107/S0909049505012719
- Rehr, J.J.; Albers, R.C. (2000) Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, 72: 621. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.621
- Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B: Condens. Matter*, 192(1-2): 55–69. https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I

- Salas, G.P., & Nieto, F.C. (1991). Geology of uranium deposits in Mexico. In *Economic Geology*, Mexico; Geological Society of America: Boulder, CO, USA; Volume P-3, pp. 161–166. https://goo.su/ds7HL4c
- Shanks, W.C.P., Morgan, L., Balistrieri, L.S., & Alt, J.C. (2005). Hydrothermal vent fluids, siliceous hydrothermal deposits, and hydrothermally altered sediments in Yellowstone Lake. In: *Proceedings of the Thermal Biology Institute Workshop*, Yellowstone National Park, WY, USA; pp. 53–72. USGS Publications Warehouse. https://pubs.usgs.gov/publication/70203380
- Walker, G.W. (1981). Uranium, Thorium, and Other Metal Associations in Silicic Volcanic Complexes of the Northern Basin and Range, a Preliminary Report. US Geological Survey: Denver, CO, USA. USGS Numbered Series 2331-1258. https://doi.org/10.3133/ofr811290
- Wenrich, K.J., Modreski, P.J., Zielinski, R.A.Z., & Seeley, J.L. (1982). Margaritasite: A new mineral of hydrothermal origin from the Pena Blanca Uranium District, Mexico. Am. Mineral., 67, 1273– 1289. https://pubs.usgs.gov/publication/70011893

2025 TECNOCIENCIA CHIHUAHUA.

Esta obra está bajo la Licencia Creative Commons Atribución No Comercial 4.0 Internacional.

https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/