



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOFÍSICA

*“Geoquímica y distribución de Sb en jales del distrito minero de
Zimapán, Hidalgo”*

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

Alexia Molina Garduño

Tutora

Dra. Maria Aurora Armienta Hernández

(Instituto de Geofísica, UNAM)

Miembros del Comité Tutor

Dra. Georgina Fernández Villagómez (Instituto de Ingeniería, UNAM)

Dra. Teresa Pi Puig (Instituto de Geología, UNAM)

Dr. Francisco Martín Romero (Instituto de Geología, UNAM)

Dr. Israel Labastida Núñez (Departamento de Energía, UAM Azcapozalco)

Ciudad Universitaria, Cd.MX

Agosto,2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Maria Aurora por su apoyo durante la planeación y realización de este proyecto, por su paciencia y dedicación a cada uno de sus estudiantes. Gracias por alentar el deber científico.

A mis padres, por apoyarme en esta nueva etapa de mi vida. Gracias por ayudarme a lograr siempre mis objetivos.

A mis sinodales, Dr. Francisco Romero, Dra. Georgina , Dr. Israel Labastida por sus contribuciones a la mejora de este trabajo. En especial a la Dra. Teresa Pi, por su gran aportación y apoyo durante la revisión de la tesis.

A la maestra Guadalupe Villaseñor, quien fue un gran apoyo durante la campaña de campo y en el análisis de muestras. Gracias por compartirme sus conocimientos.

A Olivia Cruz, Alejandra Aguayo y Nora Cenicerros, por su apoyo y comprensión en todas las tareas del laboratorio.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Química Analítica, Toño, Miguel, Diana, Chuy, Dra. Azucena y Osvaldo, por las risas y compañía durante todo este tiempo.

A todos mis maestros del posgrado, gracias por enseñarme las maravillas de las ciencias de la tierra. A los maestros que me permitieron entrar a sus clases con la finalidad de contribuir a mi formación como geocientífica.

A los técnicos, Ing. Carlos Linares y Q. Patricia Girón, que me apoyaron en el procesamiento y análisis de muestras, gracias por su paciencia y apoyo.

A Rogelio Hernández, Cesar Aguilar y Nestor Vazquez, por su gran ayuda en la edición de mapas y figuras.

A Cesar Aguilar, quien me enseñó y me ayudó a entender y apreciar la Geología. Por que con cada salida a campo y discusión técnica me ayudó a tener una visión más amplia de lo que implican las ciencias de la tierra. Gracias por transmitirme tu pasión por esta ciencia.

A todos mis amigos y compañeros de clase, que fueron de lo mejor que me pasó en este cambio de aire, gracias por su amistad. A Ro, Roger, Cesar, Nest, Selene, Mildred, Erandi, Yuly, Athziri, Liz, Ure, Sam, Hermes, Jorge Zavala, Marco Espinosa, Luis Vargas, Gessele, Chela, Edith, Miguel Cabrera, Ing. Luna, Ismael (Ing. Luna II), Isela, Sandra, Chucho, Brenda, Daniel Ruiz, Carlitos y Migueloatl (Instituto de Geología).

A mis cuates de Geofísica y compañeros de cubículo, gracias por todas las experiencias, risas y *sana* convivencia, gracias por aceptarme en el *selecto* círculo de geofísicos . A Jesus, Eunice, Raul (Frodo), Cesar Daniel, Gerry, Nadia, Lalo, Judith, Peter, Tania, Alex, Diego, Oscar, Victor, Laura, Balam, Quiroz, Gio, Felix, Ray, Aaron, Diana, Ketz, Rodri y Adri.

A los amigos de la facultad que a pesar del tiempo siguen siendo parte fundamental de mi vida. A David, Betito, Jorge, Edith, Xochitl, Rebeca (Miss), Mechita, Dan y Pedro.

Resumen

Existen muy pocos estudios ambientales sobre antimonio en México, a pesar de tener una presencia relevante en diversos yacimientos del país. Este estudio tiene la finalidad de proporcionar información sobre el comportamiento geoquímico y las posibles fuentes de Sb dentro de los jales con distintas características fisicoquímicas y sitios de extracción del Distrito Minero de Zimapán (Hidalgo). Se tomaron muestras dentro de la zona urbana y se realizaron estudios de DRX y FRX para establecer la mineralogía más abundante en las muestras y cuantificar los contenidos de elementos mayores y traza (incluido el Sb). Se determinaron parámetros fisicoquímicos (pH, Eh, concentración de SO_4^{2-} y Λ) para evaluar el grado de intemperismo en los jales. Las muestras con pH más ácidos, valores más altos de conductividad, Eh y sulfatos fueron consistentes con la mineralogía encontrada, la cual se distingue por la presencia de minerales secundarios, como el yeso y la jarosita. Las muestras con indicios de menor grado de intemperismo (pH neutros-básicos, menores valores de Eh, menor conductividad y contenido de SO_4^{2-}) están compuestas por calcita, sulfuros de hierro (principalmente), fluorita y aluminosilicatos, reflejando la mineralogía primaria del yacimiento. Se identificaron minerales con Sb mediante microsonda electrónica de barrido y se encontró predominantemente como sulfosales de plomo, también se realizaron mapeos de distribución elemental para analizar las asociaciones de Sb en las diferentes fracciones sólidas de los jales y se encontró que los granos con fases Sb-Al-Si fueron las que se presentan en mayor proporción modal. Se realizaron extracciones secuenciales para evaluar el fraccionamiento geoquímico del Sb. El mayor contenido de Sb se encontró en la fracción reducible (tanto en muestras con menor grado de intemperismo como en las oxidadas). Las muestras menos oxidadas presentaron mayor concentración de Sb en las fracciones lábiles (soluble, intercambiable y ácido soluble). Los contenidos de Sb se determinaron por espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros, para lo cual se puso a punto el método y se realizaron pruebas interlaboratorio para establecer los parámetros de desempeño necesarios para el análisis.

Contenido

Indice de tablas y figuras.....	7
1. Introducción	9
1.1 Localización de zona de estudio y vías de acceso	11
1.2 Justificación.....	12
1.3 Objetivos.....	13
2. Marco teórico.....	14
2.1 Residuos mineros (jales).....	14
2.2 El antimonio.....	16
2.2.1 Geoquímica.....	16
2.2.2 Producción y usos.....	20
2.2.3 El antimonio en el medio ambiente.....	21
2.2.4 Movilidad y mecanismos de retención.....	23
2.2.5 Efectos a la salud.....	24
2.3 Extracciones secuenciales	25
2.3.1 Extracción secuencial para especies aniónicas.....	28
3. Antecedentes.....	30
3.1 Geología regional.....	30
3.1.1 Estratigrafía.....	30
3.2 Geología económica.....	33
3.3 Residuos mineros alrededor del poblado de Zimapán.....	35
3.4 Estudios de antimonio realizados en México.....	37

4. Metodología.....	38
4.1 Recolección y tratamiento de muestras.....	38
4.2 Determinación de parámetros fisicoquímicos.....	41
4.3 Método de extracción secuencial.....	42
4.3.1 Digestiones.....	45
4.4 Análisis instrumental.....	45
4.4.1 Caracterización de jales.....	45
4.4.2 Cuantificación de antimonio.....	49
5. Resultados y discusión.....	53
5.1 Caracterización.....	53
5.1.1 Parámetros fisicoquímicos.....	53
5.1.2 Composición química de jales.....	55
5.1.3 Mineralogía de jales.....	58
5.1.4 Minerales de Sb.....	71
5.2 Distribución elemental de antimonio.....	79
5.3 Contenidos de antimonio.....	89
5.3.1 Digestión pseudototal.....	89
5.3.2 Extracción secuencial.....	90
5.3.3 Análisis de fracciones.....	92
6. Conclusiones.....	99
7. Recomendaciones.....	99
8. Referencias.....	102
Anexos.....	115

Indice de figuras y tablas

Figura 1.1 Localización de Zimapán dentro de la República Mexicana.....	11
Fig 2.1 Diagrama Eh-pH del antimonio en el sistema Sb-S-H ₂ O. Actividad del antimonio 10 ⁻⁸ mol/L y sulfuro de 10 ⁻³ mol/L (Filella <i>et al.</i> , 2002).....	22
Figura 3.1 Mapa geológico regional del área de Zimapán (modificado de Carrillo-Martinez, 2000).....	32
Fig 3.2 Mapa del poblado de Zimapán y ubicación de presas de jales (editado de INEGI, 2001).....	36
Fig 4.1 Ubicación geográfica de muestras (editado de Google Earth 2017).....	39
Fig 4.2 Fotografía de toma de muestra en jales del “El Espiritu”	40
Fig 4.3 Rango lineal utilizado en la cuantificación de Sb.....	50
Fig 5. 1 Correlación entre la conductividad eléctrica y la concentración de sulfatos en las muestras.....	54
Fig 5.2 Contenido de elementos mayores y azufre reportados como óxidos.....	55
Fig 5.3 Contenido de EPT en los jales.....	57
Fig 5.4 Difractograma de la muestra ESP1 con contenidos semicuantitativos.....	60
Fig 5.5 Difractograma de la muestra ESP2 con contenidos semicuantitativos.....	61
Fig 5.6 Difractograma de la muestra JSMN con contenidos semicuantitativos.....	62
Fig 5.7 Difractograma de la muestra ESP3 con contenidos semicuantitativos.....	63
Fig 5.8 Difractograma de la muestra Jal rojo con contenidos semicuantitativos.....	64
Fig 5.9 Micrografía de muestra ESP1.....	72
Fig 5.10 Micrografía de muestra ESP1.....	73
Fig 5.11 Micrografía de muestra ESP3.....	74
Fig 5.12 Micrografía de muestra JSMN.....	75
Fig 5.13 Mapeos de distribución elemental muestra ESP1 donde se muestran fases de Sb-Al-Si.	82

Fig 5.14 Mapeos de distribución elemental muestra ESP1 donde se muestra la fase Sb-Al-Ca.....	83
Fig 5.15 Mapeos de distribución elemental muestra ESP1 mostrando fases de Sb-S y As-Fe-S.....	84
Fig 5.16 Mapeos de distribución elemental muestra ESP2 donde se señalan fases Sb-Al-Si.....	85
Fig 5.17 Mapeos de distribución elemental muestra ESP2 donde se señalan fases de Sb-Pb-S.....	86
Fig 5.18 Mapeos de distribución elemental muestra ESP3 donde identificaron fases Sb-Al.....	87
Fig 5.19 Mapeos de distribución elemental muestra ESP3 mostrando fases de Sb-Fe y Sb-Fe-S.....	88
Fig 5.20. Contenidos de Sb en las fracciones de muestras poco oxidadas.....	91
Fig 5.21 Contenidos de Sb en las fracciones de muestras más oxidadas.....	91
Tabla 2.1 Contenido promedio de Sb en minerales comunes (Modificado de Boyle y Jonasson, 1984)....	17
Tabla 2.2 Producción anual de Sb (toneladas) (Modificada de Guberman (2016).....	20
Tabla 4.1 Clave de muestras con sus coordenadas geográficas.....	38
Tabla 5.1 Resultados de las propiedades fisicoquímicas de los jales.....	53
Tabla 5.2 Mineralogía principal de jales ESP1,ESP2 y JSMN.....	65
Tabla 5.3 Mineralogía principal de jales ESP3 y Jal rojo.....	66
Tabla 5.4 Composición química de 2 granos en muestra ESP1.....	72
Tabla 5.5 Composición química de grano en muestra ESP2.....	73
Tabla 5.6 Composición química de grano en muestra ESP3.....	74
Tabla 5.7 Composición química de grano en muestra JSMN.....	75
Tabla 5.8 Composición química reportada para jamesonita y boulangerita.....	78
Tabla 5.9. Contenidos psedudototales de Sb en las muestra.....	89

1. Introducción.

En México, la minería ha sido una de las actividades económicas más importantes por los pasados 400 años, a consecuencia de esto el número de sitios abandonados o de minas inactivas han sido estimados en más de 10,000, constituyendo un riesgo potencial al medio ambiente (Levresse *et al.*, 2012). La falta de regulaciones específicas para la disposición de los jales hasta hace pocos años, ha producido una gran cantidad de residuos que están dispersos en muchas áreas mineralizadas del país (Armienta *et al.*, 2012).

El distrito minero de Zimapán tiene gran historia minera, la cual se remonta desde el siglo XVI hasta la actualidad. Se extraen principalmente metales base y es considerado como un yacimiento particular debido a la presencia y abundancia de diversas sulfosales (principalmente de plomo) (Villaseñor *et al.*, 1987). Se han realizado diversos estudios ambientales acerca de los contenidos de metales pesados, particularmente de As en jales y agua subterránea.

Por otro lado, el antimonio es un elemento que ha recibido menos atención a diferencia de otros metales y metaloides tóxicos como el As, Pb y Hg. Sin embargo la presencia de niveles elevados de Sb en suelos, sedimentos, cuerpos de agua y sistemas biológicos ha generado mayor interés mundialmente en la última década, debido a los efectos adversos en las cadenas alimenticias y las afectaciones al agua de consumo y uso humano (Herath *et al.*, 2016).

Se estima que la producción promedio global de Sb desde 1900 a 2013 ha aumentado 5.6% anualmente. Este consumo masivo de Sb puede exponer al medio ambiente a la mayor cantidad de residuos ricos en este elemento liberados por actividades antrópicas; principalmente debido a la minería y fundición (Herath *et al.*, 2016; Henckens *et al.*, 2016). Además, el Sb es un contaminante considerado de interés prioritario por la agencia de protección ambiental (USEPA) y la comunidad europea (Okkenhaug *et al.*, 2011).

De acuerdo a Herath et al (2016) los países con particular preocupación por la contaminación de Sb son China, USA, Australia, Nueva Zelanda, Japón, México, España y Eslovaquia, ya que se ha establecido que poseen un enriquecimiento de este elemento, asociado principalmente a zonas mineralizadas, sistemas geotérmicos y volcánicos.

A pesar de ello, hoy en día la información acerca de los mecanismos de movilización y comportamiento geoquímico del Sb es limitada. Particularmente, en México se tiene poca información acerca de este elemento.

Es de gran importancia conocer las características y comportamiento de los elementos potencialmente tóxicos, estudiar los procesos de retención y la distribución en las diferentes fases sólidos donde pueden ser retenidos ó liberados; dependiendo de las condiciones ambientales, en orden de entender los ciclos biogeoquímicos, poder hacer estimaciones de riesgos más precisas y así proponer estrategias adecuadas para cada caso.

Por ello, este estudio tiene la finalidad de proporcionar información sobre las posibles fuentes de antimonio en jales del distrito minero de Zimapán, así como del comportamiento geoquímico de este elemento respecto a las condiciones mineralógicas y fisicoquímicas variables en los jales.

1.1 Localización de zona de estudio

Zimapán es un municipio del estado de Hidalgo, se encuentra a 150km al norte de la Ciudad México, con una elevación promedio de 1770m, en las coordenadas geográficas 20° 40' a 20° 55' de latitud norte y 99° 15' a 99° 30' longitud oeste (Fig 1), posee una extensión territorial de 860.9 km². Está localizado en una región semiárida, con una temperatura promedio de 19.6° C y una precipitación anual de 409 mm (INEGI,1992).

Se encuentra limitado por los siguientes municipios: Pacula (al norte), Nicolás Flores (al este), Tecozautla (al sureste) y al oeste está limitado con el estado de Querétaro (límite geográfico-río Moctezuma). De la capital se llega a Zimapán por la Carretera Federal 85 (México-Laredo) (INEGI, 1992; Carrillo-Martínez y Suter,1982).



Figura 1.1 Localización de Zimapán dentro de la República Mexicana.

1.2 Justificación

- Existen pocos estudios ambientales en México sobre el comportamiento geoquímico del antimonio, en especial en residuos mineros, los cuales son una de las principales fuentes antrópicas de este elemento al medio ambiente. El creciente mercado de este elemento requiere de un mayor conocimiento para prevenir los daños ambientales o remediar sitios previamente contaminados.
- En México no existe una concentración máxima permisible para el antimonio en la NOM-127 agua para uso y consumo humano. Mientras que la EPA y la OMS ha establecido un nivel de concentración máxima en el agua de consumo humano de 0.006 y 20 $\mu\text{g/L}$ respectivamente.

1.3 Objetivos

Generales

- Evaluar la geoquímica y distribución de Sb en muestras de jales del distrito minero de Zimapán, Hidalgo, mediante espectroscopia absorción atómica por generación de hidruros y determinaciones por microsonda electrónica de barrido.

Particulares

- Caracterizar las muestras de jales históricos y de reciente depositación considerando la mineralogía, contenido de elementos mayores, menores y traza, así como sus características fisicoquímicas (pH, Eh, SO_4^{2-} , Λ)
- Evaluar los parámetros de desempeño para la cuantificación de Sb utilizando espectroscopia de absorción atómica por generación de hidruros.
- Realizar la identificación mineralógica mediante DRX y microsonda electrónica de barrido para determinar en qué fases minerales se encuentra distribuido el antimonio.
- Establecer los contenidos de Sb en las diferentes fracciones mediante una extracción secuencial para estimar su potencial para ser movilizado.

2. Marco teórico

2.1 Residuos mineros (jales)

La extracción minera y procesamiento de minerales produce desechos sólidos, líquidos y gaseosos. Estos residuos son producidos típicamente en forma de partículas en suspensión, esto es, un lodo de sedimento-agua de granos finos que se depositan generalmente en presas generadas con el mismo material del jal pero de partículas más gruesas (Lottermoser., 2003; Blowes *et al.*, 2004). Los residuos mineros son materiales heterogéneos que contienen básicamente minerales ganga, así como una cierta cantidad de minerales de interés económico que no se extrajeron durante el beneficio. También pueden contener rocas, materiales industriales, carbón u otros combustibles, sedimentos no consolidados, escoria metalúrgica y compuestos químicos usados en el procesamiento (Hudson-Edwards *et al.*, 2011).

Cerca del 90% del material extraído en las minas es descartado y termina convirtiéndose en jales. Al tener un menor tamaño de grano, estos residuos poseen mayor superficie de contacto por lo que son más susceptibles al intemperismo que el material que los originó. La exposición de estos residuos a la atmósfera, hidrosfera y la acción de microorganismos genera drenajes que pueden ser ácidos y tener altos contenidos de metales, metaloides y sulfatos disueltos (Romero, 2004; Jamieson *et al.*, 2015)

Generalmente, los jales tienen una composición dominada por silicatos, óxidos, sulfuros y carbonatos. Los sulfuros metálicos que contienen los jales pueden oxidarse al estar expuestos al intemperismo, promoviendo la generación de acidez y la liberación de metales y metaloides que originalmente se encuentran inmóviles en su estructura cristalina. La oxidación de estos sulfuros se desarrolla a lo largo del tiempo, en especial después que ha cesado la acumulación de residuos en el depósito, entonces la porosidad en el mismo permite la difusión del oxígeno (Romero, 2004). Los principales contribuidores en la generación de acidez y liberación de metales pesados son la pirita y la pirrotita (Long *et al.*, 2005).

El drenaje generado por el intemperismo de los jales posee valores de pH que van de - 3.5 a 5 y generalmente contiene concentraciones tóxicas de Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Co y Cr, los cuales son solubles a estas condiciones. Sin embargo, si existe una alta cantidad de minerales carbonatados el drenaje ácido puede ser neutralizado, de tal forma que el drenaje generado no siempre es ácido, puede tener un pH cercano a la neutralidad (pH 6-8) y a veces puede ser básico (pH 8-12), aun en esas condiciones puede contener altas concentraciones de As, Sb, Se, Mo, U y F (Nordstrom, 2011; Jamieson, 2011).

El impacto ambiental generado por los jales es bien conocido mundialmente. Éstos residuos están asociados al deterioro de suelos y sedimentos, los cuales tienen el potencial de contaminar el agua subterránea y superficial mediante la disolución o desorción de metales, metaloides y radionúclidos. También pueden ser reservorios de elementos traza disponibles para su bioacumulación en cadenas alimenticias, resultando en problemas de salud humana. La contaminación en los ecosistemas es resultado del intemperismo, lixiviación y transporte del material de los jales al medio ambiente (Figueroa *et al.*, 2010). Asimismo, los cambios en las tasas de erosión debido a un aumento en la frecuencia e intensidad de los eventos climáticos drásticos; como las inundaciones, puede tener una influencia importante en el transporte de contaminantes provenientes de la actividad minera (Goudie, 2006).

A pesar de que la oxidación de sulfuros promueve la liberación de metales y metaloides en concentraciones que pueden ser un problema para el medio ambiente y para la salud de los organismos, el impacto que tienen estos elementos potencialmente tóxicos depende en gran medida de su biodisponibilidad y movilidad, la cual está en función de la solubilidad de las fases minerales que contengan dichos elementos (Davis *et al.*, 1996).

2.2 El antimonio

2.2.1 Geoquímica

El antimonio es un metaloide que pertenece al grupo 15 (grupo 5B o VA) de la tabla periódica, este grupo tiene un comportamiento que varía en sus propiedades no metálicas a metálicas con el incremento del peso atómico. Su configuración electrónica en la capa de valencia es de $4d^{10} 5s^2 5p^3$, por lo que sus estados de oxidación son -3, 0, 3 y 5, su valencia formal en la mayoría de minerales es de 3+ y ocasionalmente de 5+ (Wedepohl, 1974; Norman, 1998; Gunn; 2014)

La abundancia del Sb en la corteza terrestre está entre 0.2-0.3 mg/Kg y existen más de 100 minerales de antimonio (Filella *et al.*, 2002a; Anderson, 2012). Este elemento está compuesto por la mezcla de dos isótopos estables, el ^{121}Sb y ^{123}Sb ; asimismo se conocen 29 isotopos radioactivos con número de masa de 104 a 136 (Smith, 1973, Filella, 2002^b; Gunn; 2014).

El Sb^{3+} tiene la tendencia a incorporarse a los minerales primarios; principalmente por la sustitución de cationes de los elementos mayores con radio iónico similar, por lo que se pueden encontrar trazas de Sb en los minerales formadores de rocas (Dissanayake, 1976). Su contenido promedio en rocas ígneas es de 0.025-1.4 ppm, en sedimentarias de 0.2-3.0 ppm (particularmente en lutitas) y metamórficas de 1-7.0 ppm (Wedepohl, 1974). En la tabla 1 se enlistan los contenidos de Sb en diversos minerales. Los sulfuros comunes también contienen trazas de Sb, así como en varios productos de oxidación, particularmente los sulfatos, arseniatos, entre otros (Boyle y Jonasson, 1984).

Tabla 2.1 Contenido promedio de Sb en minerales comunes (Modificado de Boyle y Jonasson, 1984).

Mineral	Contenido promedio (ppm)	Observaciones
Pirita	5-124	<i>Rocas</i>
Pirita	5-1000	<i>Depósitos minerales</i>
Pirrotita	<1-2	<i>Depósitos minerales</i>
Marcasita	<10-82	<i>Depósitos minerales</i>
Arsenopirita	170-1160	<i>Depósitos minerales</i>
Galena	3-8000	<i>Depósitos minerales</i>
Calcosita	2-6	<i>Depósitos minerales</i>
Calcopirita	<1-180	<i>Depósitos minerales</i>
Esfalerita	<5-3800	<i>Depósitos minerales</i>
Halita	<2	<i>Evaporitas</i>
Fluorita	<1-2	<i>Depósitos minerales</i>
Hematita	<1-13	<i>Depósitos minerales</i>

Cinabrio	4-16	<i>Depósitos minerales</i>
Ilmenita	<1-2	<i>Depósitos minerales</i>
Magnetita	<1-10	<i>Depósitos minerales</i>
Limonita	5-2440	<i>Zonas oxidadas en depósitos minerales</i>
Calcita	<1	<i>Rocas y depósitos minerales</i>
Siderita	<2	<i>Depósitos minerales</i>
Cerusita	1-2	<i>Zonas oxidadas en depósitos minerales</i>
Apatito	<1	<i>Depósitos minerales</i>
Barita	<1-2	<i>Depósitos minerales</i>
Anglesita	2-1000	<i>Zonas oxidadas en depósitos minerales</i>
Jarosita	3	<i>Zonas oxidadas en depósitos minerales</i>

De acuerdo a la clasificación de Goldschmidt, el Sb es un elemento calcófilo y está presente en la naturaleza principalmente como sulfuros y sulfosales, también posee un cierto comportamiento incompatible similar a los elementos litófilos (tal como el de las tierras raras ligeras) durante los procesos magmáticos. Rara vez se encuentra en forma nativa debido a su fuerte afinidad con el azufre y está asociado generalmente a depósitos de Ag, Au y metales base (Boyle y Jonasson, 1984; Reimann *et al.*, 2010; Wedepohl, 1974; Schwarz-Schampera, 2014). Su comportamiento volátil durante los procesos de subducción y formación de corteza son similares a los del Pb, por lo que es común encontrarlos en asociación (Schwarz-Schampera, 2014).

Los principales minerales de Sb se dan en condiciones endógenas, siendo la estibinita (Sb_2S_3), tetraedrita (Cu_3SbS_3), jamesonita ($\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$) boulangierita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{14}$), pirargirita (Ag_3SbS_3) y wolfsbergita (CuSbS_2) los más comunes (Boyle y Jonasson, 1984; Smith, 1973). Los minerales supergénicos más comunes formados por la oxidación de los sulfuros y sulfosales son la senarmontita (Sb_2O_3), estibconita ($\text{Sb}^{+3}\text{Sb}_2^{+5}\text{O}_6(\text{OH})$), y bindheimita ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) cita de supergenicos (Roper *et al.*, 2012).

Comúnmente se considera (no siempre justificadamente) que posee un comportamiento análogo al arsénico en los procesos geoquímicos (Casiot *et al.*, 2007; Wilson *et al.*, 2010). Debido a la estabilidad similar de los sulfuros formados por el As y Sb en los depósitos hidrotermales estos elementos suelen encontrarse juntos. Sin embargo existen procesos que los separan, como se puede observar en los depósitos de oro en Nevada (USA), compuestos casi exclusivamente por As; mientras que al sur

de China se presentan depósitos predominantes en Sb (Koch *et al.*, 1999; Nordstrom, 2015).

2.2.2 Producción y usos

El antimonio es producido en más de 15 países, siendo China el líder en la producción mundial (cerca del 90%) (Tabla 2.2) (Anderson, 2012). El consumo global de antimonio en el 2015 fue de 184,000 toneladas. Asimismo se espera un aumento en la producción de Sb hasta el 2020 debido a la alta demanda de productos generados con este elemento, principalmente en Asia. Se estima que la industria global podrá alcanzar un consumo de 206,000 t para el 2020, teniendo un incremento del 13% (Guberman, 2016).

Aunque Estados Unidos cuenta con una reserva de 60,000 t de Sb, muchos de sus concentrados son importados desde México y Canadá. Las reservas mundiales de Sb están en Australia, Bolivia, China, México, Rusia, Sudáfrica y Tajikistan, las cuales se estiman en más de 2 millones de toneladas (USGS, 2016)

Tabla 2.2 Producción anual de Sb (toneladas) (Modificada de Guberman (2016).

País	2010	2011	2012	2013	2014
Australia	1,106	1,577	2,481	3,275	5,800
Bolivia	4,980	3,947	5,088	5,081	5,500
Canada	5,700	5,800	4,100	148	-
China	150,000	150,000	136,000	120,000	120,000
Rusia	6,000	6,348	7,300	8,700	9,000
Sudáfrica	3,239	3,175	4,500	5,300	1,600
México	71	100	169	294	270
Tailandia	738	56	-	-	-
Tajikistan	2,000	4,500	4,248	4,675	4,700

Actualmente los compuestos de antimonio tienen una amplia variedad de aplicaciones. Es usado en aleaciones con Pb ya que incrementa su dureza mecánica, así como en las baterías utilizadas en los automóviles, el antimonio metálico es usado para generar cierto tipo de semiconductores usados en los detectores de infrarrojo y diodos (Fillela *et al.*, 2002; Anderson., 2012; Multani *et al.*, 2016). El óxido de antimonio (III) es el compuesto más ampliamente utilizado en recubrimientos retardantes de fuego para productos como textiles, papel, adhesivos, partes de automóviles y plásticos. Es utilizado también como catalizador en la producción de PET (Mengchang *et al.*, 2011; Schwarz-Schampera, 2014).

El gobierno de China ha clasificado al Sb como metal estratégico y como un elemento raro en la corteza terrestre. En el 2014 debido a las restricciones de oferta a nivel mundial el Servicio Geológico Británico lo enlistó como uno de los minerales y metales más preciados y escasos del mundo (BGS, 2015).

2.2.3 El antimonio en el medio ambiente

El Sb puede entrar a la biosfera e hidrosfera como resultado del intemperismo de rocas, lixiviación en suelos y a través de afluentes de las actividades antrópicas. Las evidencias ambientales sugieren que estas han tenido una fuerte influencia en la geoquímica del antimonio (Koch *et al.*, 2000; Shotyky *et al.*, 2005). Las actividades mineras y de fundición son las que contribuyen en mayor medida a los altos contenidos de Sb al medio ambiente, esto ocurre mediante la oxidación y disolución de minerales primarios portadores de este elemento (Casiot *et al.*, 2007).

Los sulfuros y sulfosales de Sb son inestables al ser expuestos al oxígeno en condiciones supergénicas, estos cuales reaccionan para formar fases secundarias, algunas considerablemente solubles. El Sb puede ser dispersado a partir de estas fases en disolución o alternativamente puede ser inmovilizado en ellas dependiendo de las condiciones ambientales predominantes (Roper *et al.*, 2012). Craw *et al.* (2004) reportan que el Sb_2O_3 se disuelve a pH cerca de la neutralidad en condiciones

oxidantes típicas del medio ambiente, alcanzando niveles de Sb soluble de aproximadamente 50 mg/L.

En medio acuoso el Sb(V) presenta una coordinación con oxígeno octaédrica y difiere a la del As(V) y P(V) debido a su radio iónico mayor y menor densidad de carga. Por ello la forma desprotonada del Sb es el ión $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Ésta es la especie dominante del Sb(V) en el rango de pH encontrados generalmente en la naturaleza. La especie más abundante de Sb(III) en sistema acuoso es el $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Análogamente al As, las especies de Sb(III) poseen mayor movilidad que las de Sb(V) (Fillela *et al.* 2002; Wilson *et al.*, 2010). Las condiciones redox y el pH son los principales parámetros que controlan la especiación del antimonio en el medio ambiente, y esto puede ser representado en un diagrama Eh-pH (Wilson *et al.*, 2004).

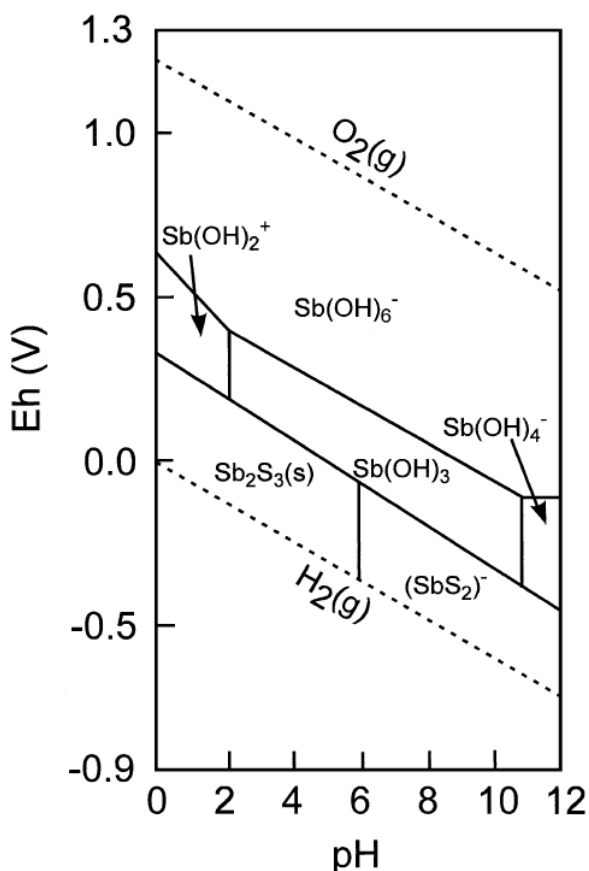


Fig 2.1 Diagrama Eh-pH del antimonio en el sistema Sb-S-H₂O. Actividad del antimonio 10⁻⁸ mol/L y sulfuro de 10⁻³ mol/L (Fillela *et al.*, 2002).

Las concentraciones base del Sb en sistemas acuosos naturales están en el rango de 0.03-10 ng/L en aguas dulces, 10-300ng/L en estuarios y 120-430ng/L en agua de mar. Se han encontrado concentraciones superiores de Sb en aguas contaminadas por la actividad industrial y minera. En aguas hidrotermales se pueden encontrar igualmente altos contenidos de este elemento (Leuz, 2006).

2.2.4 Movilidad y mecanismos de retención

La movilidad y disponibilidad del Sb ha sido estudiada por distintos autores. Un estudio realizado por Ritchie et al (2012) sugiere que el antimonio tiende a ser relativamente más móvil en medio acuoso que el arsénico, esto debido a la menor afinidad del Sb con algunas superficies minerales. Esto es consistente con los trabajos realizados por Casiot et al (2007), quienes calcularon el coeficiente de distribución del As y el Sb entre las partículas suspendidas de sedimentos y en la fase acuosa, obteniendo como resultado un menor valor de Kd para el antimonio, concluyendo que éste tiene una menor afinidad por la fase sólida que el As.

Se ha observado que la adsorción es el mecanismo que domina la movilidad de este metaloide en suelos con bajas concentraciones totales. Sin embargo, en ambientes contaminados o con altos contenidos de Sb los procesos de precipitación y coprecipitación tiene un papel importante en su movilidad (Wilson *et al.*, 2010).

La asociación del Sb con los óxidos y oxihidróxidos de Fe, Al y Mn es una de las vías de atenuación más importantes en el ambiente (Fawcett *et al.*, 2015). Majzlan et al (2007) reportaron la alta capacidad de los óxidos de hierro para retener al Sb por medio de su incorporación en la estructura cristalina o mediante la adsorción. Sin embargo la fuerza de los enlaces formados depende de las especies presentes y del pH de las superficies; por ejemplo, el Sb(III) se adsorbe fuertemente a la goetita en un amplio rango de pH (3-12), formando enlaces más fuertes en comparación con el Sb(V) (Leuz, 2006).

2.2.5 Efectos a la salud

El riesgo ocupacional puede generar irritación en las vías respiratorias, pneumoconiosis, síntomas gastrointestinales y puntos oscuros en la piel. Los efectos de salud por inhalación crónica de partículas finas son pneumoconiosis, bronquitis crónica, tuberculosis inactiva y enfisema. La exposición de 9 mg/m³ de Sb en el aire por tiempo prolongado puede generar irritación ocular, en la piel y en los pulmones (ATDSR, 1992; Sundar y Chakravarty, 2010).

La exposición crónica por inhalación e ingestión pueden potenciar enfermedades cardiovasculares (aumento de presión sanguínea), pulmonares y gastrointestinales. Algunos autores sugieren que puede existir un aumento en el cáncer de pulmón. Desórdenes reproductivos y daño en los cromosomas pueden también estar asociados a la exposición crónica (Sundar y Chakravarty, 2010; WHO, 2003). El Sb no posee ninguna función biológica, y como el As, se ha reportado que las especies trivalentes son más tóxicas que las pentavalentes (Fillela *et al.*, 2002^a).

La ingestión aguda es caracterizada por dolor abdominal, vómito, diarrea, dolor muscular y de cabeza entre otros malestares. Además, se han observado convulsiones y problemas en el miocardio, también se observó en algunos casos necrosis del hígado (Health Canada, 2017).

A pesar de que existen algunas evidencias de la carcinogénesis de ciertos compuestos de antimonio por inhalación, no existe suficiente información por ingestión (WHO, 2003). De acuerdo a estudios realizados por Gebel (1997) el Sb tiene un alto potencial carcinogénico. Éste tiene una fuerte afinidad por los grupos tioles y puede sustituir al fósforo en reacciones biológicas, lo que puede explicar su rol en la inhibición de la replicación en el ADN y en los procesos metabólicos (Wilson *et al.*, 2010).

Nomade et al (2012) estudiaron la influencia del Sb(III) y As(III) en el crecimiento de diversas bacterias. Este trabajo toxicológico reveló que el Sb tiene un efecto negativo severo en la producción de biomasa y la inhibición en el crecimiento de la mayoría de bacterias utilizadas.

La OMS ha establecido un valor de referencia provisional en agua de consumo humano de 20 µg/L hasta que se posea un mayor entendimiento acerca de su toxicidad (WHO, 2003). Mientras que la USEPA tiene un valor máximo permisible de de 6 µg/L.

2.3 Extracciones secuenciales

La cuantificación analítica del contenido total de elementos traza en diversas matrices sólidas, tales como suelos y sedimentos no suministra la información necesaria para determinar las asociaciones de estos elementos en las diferentes fases minerales, ni tampoco permite conocer su potencial para ser movilizados y dificulta distinguir entre las concentraciones base y niveles anómalos de elementos potencialmente tóxicos (Tessier *et al.*, 1979).

Un método ampliamente usado para entender la distribución elemental en las distintas fases de una muestra sólida (definido por la IUPAC como “fraccionamiento” geoquímico) está basado en la aplicación de extracciones secuenciales selectivas. Estos métodos están basados en el uso racional de una serie de reactivos relativamente selectivos para solubilizar sucesivamente las diferentes fracciones minerales responsables de la retención de una gran parte de los elementos traza (Gleyzes *et al.*, 2002). Idealmente, los reactivos utilizados son elegidos con el fin de atacar selectivamente componentes específicos con la disolución mínima de las otras fases de la matriz (Parat *et al.*, 2003).

Las extracciones secuenciales constituyen una metodología operativa con la finalidad de simular las posibles modificaciones naturales o antrópicas a las condiciones

ambientales existentes, tales como acidificación, cambios en el potencial redox, aumentos en la concentración de ligantes orgánicos, entre otras. Estos cambios pueden favorecer una movilización de los elementos traza de la fase sólida a la fase líquida y así contaminar los cuerpos de agua (Tessier *et al.*, 1979; Gleyzes *et al.*, 2002). A pesar de que realizar una extracción secuencial no se considera realmente como un procedimiento para determinar la especiación de un elemento, puede darnos información general sobre su forma química, ya que dependiendo de esta se asociará a las diferentes fases sólidas de la matriz (Denys *et al.*, 2009).

Estas metodologías han sido ampliamente utilizadas para propósitos de exploración y el estudio de la distribución de elementos traza en sistemas tales como suelo y sedimentos. Recientemente estas metodologías se han aplicado cada vez más a estudios ambientales en residuos mineros para estudiar los complejos procesos de oxidación de sulfuros y la retención de elementos por fases secundarias vía procesos de precipitación y sorción (Clevenger, 1990; Dold, 2003).

La información obtenida por una extracción secuencial es cualitativa y está limitada por fenómenos tales como la re-adsorción y re-distribución del analito, una extracción incompleta, uso de reactivos no lo suficientemente específicos para disolver una fase sólida en particular, así como el potencial para alterar el material sólido durante la extracción (Davidson *et al.*, 2000; Keon *et al.*, 2001).

En la actualidad existe una amplia variedad de protocolos que difieren en el número de fracciones, las condiciones experimentales y los extractantes utilizados (las modificaciones dependerán del objetivo de estudio y de las características de cada muestra), resultando en la falta de uniformidad en los resultados. A pesar de ello las extracciones secuenciales selectivas siguen siendo ampliamente utilizadas y son consideradas una herramienta esencial en el entendimiento del fraccionamiento geoquímico de los elementos traza (Gleyzes *et al.*, 2002).

Uno de los procedimientos más ampliamente utilizados fue desarrollado por Tessier et al. (1979). En este estudio se definieron 5 fracciones para realizar el fraccionamiento de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn en sedimentos fluviales. Estas fracciones fueron definidas como: 1) Fracción intercambiabile; los elementos extraídos son los debilmente adsorbidos, particularmente los que están retenidos por interacciones electrostaticas débiles y aquellos que pueden ser liberados por procesos de intercambio iónico. Los reactivos utilizados son generalmente sales en disolución acuosa a pH 7, 2) Fracción enlazada a carbonatos; ésta fracción es sensible a cambios en el pH, y la liberación de los elementos se logra por la disolución del material sólido por debajo de pH 5, 3) Fracción enlazada a óxidos de Fe y Mn, son inestables termodinámicamente en condiciones anóxicas, por lo que controlando el pH y las condiciones redox se puede lograr una disolución de estos óxidos metálicos. La disolución se puede dar en uno, dos o tres pasos, separando así los óxidos amorfos de los cristalinos, 4) Fracción enlazada a materia orgánica, se sabe que la materia orgánica natural (tales como los ácidos húmicos y fúlvicos) poseen una gran capacidad complejante, bajo condiciones oxidantes en sistemas acuáticos naturales la materia orgánica es degradada, liberando los metales solubles. Debido a que algunos agentes oxidantes tienden a disolver simultáneamente los sulfuros además de la materia orgánica, ésta etapa es comunmente denominada “fracción oxidable”, 5) Fracción residual; cuando las 4 fracciones anteriores han sido retiradas, el sólido resultante debe contener básicamente minerales primarios y secundarios (principalmente silicatos, aluminosilicatos y especies recalcitrantes), que retienen a los metales traza en su estructura cristalina, de tal forma que no se espera que sean liberados en un lapso de tiempo considerable bajo condiciones ambientales.

Debido a la falta de uniformidad en los protocolos utilizados por diferentes autores, en 1987 el programa de Estándares, Mediciones y Pruebas de la Comunidad Europea (BCR) desarrolló un proyecto para unificar los protocolos existentes. Este trabajo se llevó a cabo con pruebas inter-laboratorio generando una metodología de tres etapas (o fracciones), la intercambiabile (fracción 1), la reducible (fracción 2) y la oxidable (fracción 3). Posteriormente Rauret et al (1999) integró la digestión con agua regia

tanto de la muestra como de la fracción residual (método ISO11466) para control interno. Este protocolo fue validado con la aplicación del método a un material de referencia de sedimento (CRM 601) y posteriormente se validó para un material de referencia de suelo (CRM483) (López *et al.*, 2002; Gleyzes *et al.*, 2002).

El protocolo BCR y el propuesto por Tessier *et al.* (1979) han sido la base de muchos estudios para conocer el fraccionamiento geoquímico de los elementos traza en diversas muestras de interés ambientales (Quevauviller *et al.*, 1997; Rao *et al.*, 2008).

2.3.1 Extracción secuencial selectiva para especies aniónicas

Los protocolos BCR y el propuesto por Tessier fueron desarrollados inicialmente para evaluar el comportamiento de especies catiónicas. Posteriormente fueron aplicados para el fraccionamiento de elementos que se encuentran como especies aniónicas, tales como el As, Se y Sb. Estos elementos pueden existir en varios estados de oxidación (presentes generalmente como oxoaniones en disolución acuosa), cada uno con un comportamiento distinto, influyendo directamente en su adsorción y precipitación. Por ello se ha cuestionado la aplicación de estas metodologías para el fraccionamiento de elementos tales como el As, debido a sus características redox y sus asociaciones en fases del sólido distintas en comparación con otros metales (Gleyzes *et al.*, 2002; Keon *et al.*, 2001). Se ha buscado la modificación de los extractantes cuando se estudien especies aniónicas, de manera que no alteren su estado de oxidación, así como para mejorar la selectividad de los reactivos utilizados para solubilizar fases donde se asocian principalmente estos elementos, y así tener un mejor entendimiento de su comportamiento durante el fraccionamiento.

Wenzel *et al.* (2001) desarrollaron un método para determinar el fraccionamiento del As en suelos considerando su naturaleza aniónica. En este trabajo se discute que los compuestos usados generalmente para el fraccionamiento de metales tienen poca eficiencia en la extracción del As o no son lo suficientemente selectivos para disolver las fases donde generalmente está asociado. Esta metodología fue aplicada por Muller *et al.* (2007) para evaluar las asociaciones del As y el Sb en las diferentes fases sólidas

de suelos y sedimentos, y fue comparada con el protocolo BCR. Estos autores concluyeron que el método de Wenzel et al (2007) da un fraccionamiento más diferenciado y adecuado para obtener información sobre la movilidad del Sb, así como del As en condiciones ambientales cambiantes. Este método fue aplicado también por Gal et al (2006).

A diferencia del As, existen pocos trabajos sobre la eficiencia de las extracciones secuenciales selectivas aplicadas al Sb, considerando su comportamiento particular. Fuentes et al (2004) estudiaron el comportamiento redox del Sb en diferentes extractantes utilizados comunmente en la extracción simple de metaloides. Evaluaron la estabilidad redox de las especies de Sb durante la extracción y determinaron los compuestos que generan la oxidación de Sb(III) a Sb(V), mejorando así la selectividad de su método para evaluar la movilidad y la especiación del Sb en suelos.

3. Antecedentes

3.1 Geología regional

El Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo, se ubica en la zona occidental del Cinturón de Pliegues y Cabalgaduras de la Sierra Madre Oriental, el cual está constituido por secuencias de rocas carbonatadas de edad Jurásico superior y Cretácico, las cuales fueron deformadas durante el Cretácico superior- Paléogeno (Carrillo-Martinez y Suter, 1982; Fitz *et al.*, 2017). El área de estudio se hospeda dentro de los límites de la Plataforma carbonatada El Doctor y la Cuenca de Zimapán. Estos rasgos paleogeográficos se encuentran en contacto tectónico por medio de la falla El Doctor y son correlacionables lateralmente debido al acortamiento ocurrido durante el Orógeno Mexicano (Aguilar-Ramirez *et al.*, 2017; Fitz *et al.*, 2017).

3.1.1 Estratigrafía

La estratigrafía del área de estudio está representada por rocas vulcanoclásticas del Titoniano-Berresiano, le sobreyacen depósitos sedimentarios del Jurásico superior-Cretácico inferior de la Formación las Trancas que consisten en secuencias de lutitas calcáreas de estratificación delgada, limolitas, calizas micríticas con bandas de pedernal y calcoarenitas, está cubierta concordantemente por dos unidades, la Formación el Doctor caracterizada por facies de plataforma y la Formación Tamaulipas por facies de cuenca. Estas formaciones están constituidas por calizas pelágicas de estratificación delgada, con horizontes finos de lutitas, capas nodulares de pedernal y niveles de caliza masiva de grano grueso recristalizada (Carrillo-Martinez y Suter, 1982; Romero, 2000; Aguilar-Ramirez *et al.*, 2017). En concordancia se encuentra la Formación Soyatal compuesta por una secuencia tubidítica del Cretácico superior que consiste en lutitas alternadas con margas y calizas micríticas, sobrayeciendo en discordancia se encuentra un conglomerado fluvio-lacustre que tiene como componentes calizas, margas y rocas volcánicas alojadas en una matriz de arenisca que constituyen la Formación El Morro del Paleoceno medio. Suprayacen en concordancia derrames de andesita basáltica y de riolita, principalmente, los cuales varían en composición desde cuarzolatita y andesita

de piroxeno hasta basalto de olivino e hiperstena, con tobas subordinadas y aglomerados, constituyendo la Formación Las Espinas del Eoceno medio. Los valles presentan depósitos extensos de conglomerados formando abanicos aluviales del Pleistoceno y terrazas de aluvión y coluvión del Holoceno (Fig 3.1) (Simons y Mappens, 1956; Carrillo-Martínez y Suter, 1982; Carrillo-Martínez, 2000; Carrasco-Velázquez *et al.*, 2009).

Intrusiones post-tectónicas fueron emplazadas en las secuencias calcáreas posteriormente a la deformación, las cuales fueron controladas probablemente por las intersecciones de dos sistemas de fallas normales, de rumbo NW-SE y NE-SW generadas durante deformación. Estos cuerpos intrusivos pudieron ser el resultado de la subducción de la placa de Farallón por debajo de la placa Norte Americana y son consideradas parte de un arco magmático, que emigró durante el Cretácico y Paleogeno hacia el oriente (Carrillo-Martínez y Suter, 1982; Eguiluz *et al.*, 2000). La reactivación de estos sistemas de fallas sirvió como control a la mineralización de tipo skarn, sulfuros masivos en forma de mantos, chimeneas y vetas (Villaseñor *et al.*, 1987; Carrillo-Martínez, 2000).

Estas rocas intrusivas de composición granodiorita-monzonítica y textura porfídica afloran principalmente en forma de diques. La roca encajonante está constituida principalmente por calizas masivas de la Formación Tamaulipas, donde se alojan en los contactos o en la cercanía de estos preferentemente los cuerpos minerales del distrito (Fig 3.1) (Villaseñor *et al.*, 2000).

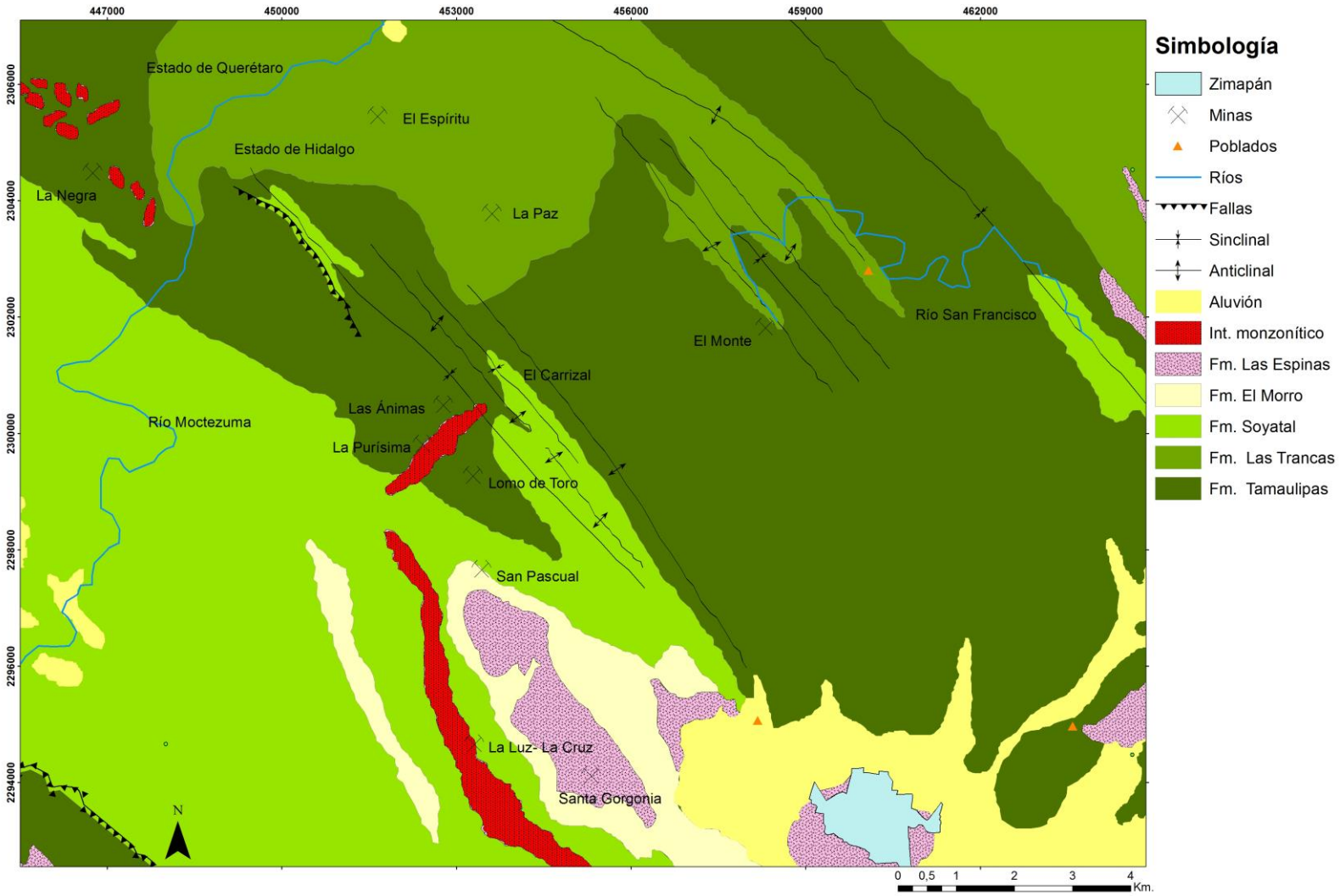


Figura 3.1 Mapa geológico regional del área de Zimapán (modificado de Carrillo-Martinez, 2000).

3.2 Geología económica

La región de Zimapán, Hidalgo, tuvo un gran interés geológico durante los inicios del siglo XIX debido a sus operaciones mineras. Resultado de esto, algunos de los primeros trabajos geológicos publicados en México son de esta área; incluyendo en mapas y secciones geológicas (Suter, 2016).

Zimapán tiene una gran historia minera por su producción de plata, plomo y zinc principalmente. Su papel como distrito minero se remonta a la época virreinal, en la cual los españoles fundaron asentamientos en los alrededores de las minas. El poblado fue fundado en el año de 1575 por mineros españoles cerca de las minas de Tolimán, correspondientes a las minas de Carrizal y el Monte (Ytay Moreno, 1997). Actualmente el distrito minero se divide en las áreas de El Carrizal, El Monte, San Pascual-Santa Gorgonia (actualmente inactivo) y La Luz-La Cruz, siendo las primeras dos las zonas más importantes del distrito (Simons y Mappens, 1956; García y Querol, 1991).

Los yacimientos minerales del distrito minero de Zimapán son de tipo skarn de Pb-Zn, y de reemplazamiento de alta temperatura (González-Partida et al., 2003; Megaw *et al.*, 1988). El skarn se formó por la infiltración y difusión de fluidos metasomáticos, formando zonas de distribución mineralógica variable (Einaudi y Burt, 1982; Meinert *et al.*, 2005). Estos depósitos se desarrollan casi exclusivamente en el contacto entre la secuencia carbonatada con el cuerpo intrusivo, el cual produjo un exoskarn compuesto principalmente por bandas de grante. Posteriormente la alteración hidrotermal produjo epidota ((Ca₂)(Al₂Fe)(Si₂O₈)(OH)), clorita ((Mg,Fe)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈) cuarzo (SiO₂), feldespatos potásicos (KAlSi₃O₃) y fluorita (CaF₂), sobreponiéndose al skarn progrado (González-Partida *et al.*, 2003).

La mineralización económica se aloja en estructuras de vetas, mantos y chimeneas compuestas principalmente de sulfuros masivos (> 65%) con algunos minerales de skarn (calcosilicatos <5%) (Megaw *et al.*, 1988). Las vetas son cuerpos de

reemplazamiento, así como de relleno de cavidades. Los mantos son generalmente de reemplazamiento y algunos pueden contener granates. Las chimeneas son estructuras mineralizadas cuya geometría está controlada por diques y fallas (Villaseñor *et al.*, 2000).

Los diferentes metales que se pueden encontrar, dependen de la composición, estado de oxidación y las afinidades metalogénicas con la intrusión ígnea. Las características de las calizas, sirven para favorecer el paso y depósito de los minerales mena (Megaw *et al.*, 1988; Romero, 2000). Así mismo, el distrito minero de Zimapán es considerado como un ejemplo clásico de depósito de sulfosales, las cuales pueden encontrarse formando cuerpos masivos de varios metros en sus tres dimensiones. Esto le otorga una jerarquía de yacimiento especial, tanto por su volumen como por el desarrollo de los diferentes hábitos cristalinos presentes en estos minerales, siendo la boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{14}$) y la jamesonita ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$) las más abundantes en el distrito, seguidos por la serie tetrahedrita-tennantita ($\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe},\text{Zn})_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe},\text{Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$), meneghinita ($\text{Pb}_{13}\text{CuSb}_7\text{S}_{24}$) y pirargirita (Ag_3SbS_3) (Boyle y Jonasson, 1984; Villaseñor *et al.*, 1987).

Los principales minerales mena de la región son de Pb, Zn, Ag(Cu). La galena (PbS) es el mineral hipogénico de plomo más importante en el distrito, asimismo existen otros minerales importantes como la meneghinita ($\text{Pb}_{13}\text{CuSb}_7\text{S}_{24}$), jamesonita ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$) y zinkenita ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$) (de Pb); argentita (Ag_2S) y pirargirita (Ag_3SbS_3) (de Ag); esfalerita (ZnS) (de Zn); bornita (Cu_5FeS_4), calcopirita (CuFeS_2), tenantita ($\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe},\text{Zn})_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) y tetrahedrita ($\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe},\text{Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$) (de Cu). Los principales minerales supergénicos son los siguientes: anglesita (PbSO_4), cerusita (PbCO_3), plumbojarosita ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$), vanadinita ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$), wulfenita ($\text{Pb}(\text{MoO}_4)$) (de Pb), argentojarosita ($\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (de Ag), adamita (ZnAsO_4), auricalcita ($(\text{Zn},\text{Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), smithsonita (de Zn), y azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), calcocita (Cu_2S), malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) (de Cu). La mineralogía ganga consiste principalmente en pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S),

arsenopirita(FeAsS), calcita (CaCO₃) y diversos silicatos, entre ellos el cuarzo (SiO₂) (Carrillo-Martínez, 2000; Villaseñor *et al.*, 1996).

3.3 Residuos mineros alrededor del poblado de Zimapán

En el distrito minero de Zimapán los residuos generados se depositan en presas de jales (Fig 3.2). Aunque la extracción de metales base se encuentra fuera del poblado de Zimapán y los jales generados actualmente (en su mayoría) están en las zonas mineras, existen presas desprotegidas que se encuentran muy cerca del área urbana y rural, siendo una posible fuente de contaminación de metales y metaloides a los sistemas fluviales locales (Armienta *et al.*, 1997; Espinosa *et al.*, 2009).

Un estudio realizado por Martínez *et al.* (2000) demuestra que existe un halo de contaminación en el suelo superficial cercano a los jales ocasionado por la dispersión eólica de partículas minerales finas. Aunado a esto, los jales presentan evidencias de alteración por oxidación de sulfuros metálicos generando drenajes ácidos, los cuales pueden contaminar aguas superficiales y mantos freáticos (Reyes *et al.*, 2005). Espinosa *et al.* (2009) encontraron evidencias que sugieren la contaminación de sedimentos fluviales por influencia de jales oxidados depositados en las colindancias del río Tolíman.

En las cercanías del poblado de Zimapán existen varias presas de jales (antiguas y recientes). Al sur se ubican las presas de Preisser, San Antonio, Reforestación, Compañía Minera Zimapán/ Pal (CMZ)(>50 años), las cuales presentan un estado de oxidación importante (Armienta *et al.*, 1997; Ongley *et al.*, 2001; Mendez y Armienta, 2003; Romero., 2000). Las presas de jales recientes son las de San Miguel viejo y San Miguel nuevo (depósito mas grande de la zona), se encuentran al suroeste y al oeste del poblado respectivamente. Aunque estas presas no presentan un estado avanzado de oxidación, estos depósitos no tienen una cobertura que los proteja, por lo que se han dispersado a los alrededores por el viento y la gravedad (Mendez y Armienta, 2003; Espinosa *et al.*, 2009). Al suroeste se encuentra la planta de beneficio de la compañía

minera “El Espíritu”, donde se encuentran sus presas de jales de depositación reciente y antigua (30 años).

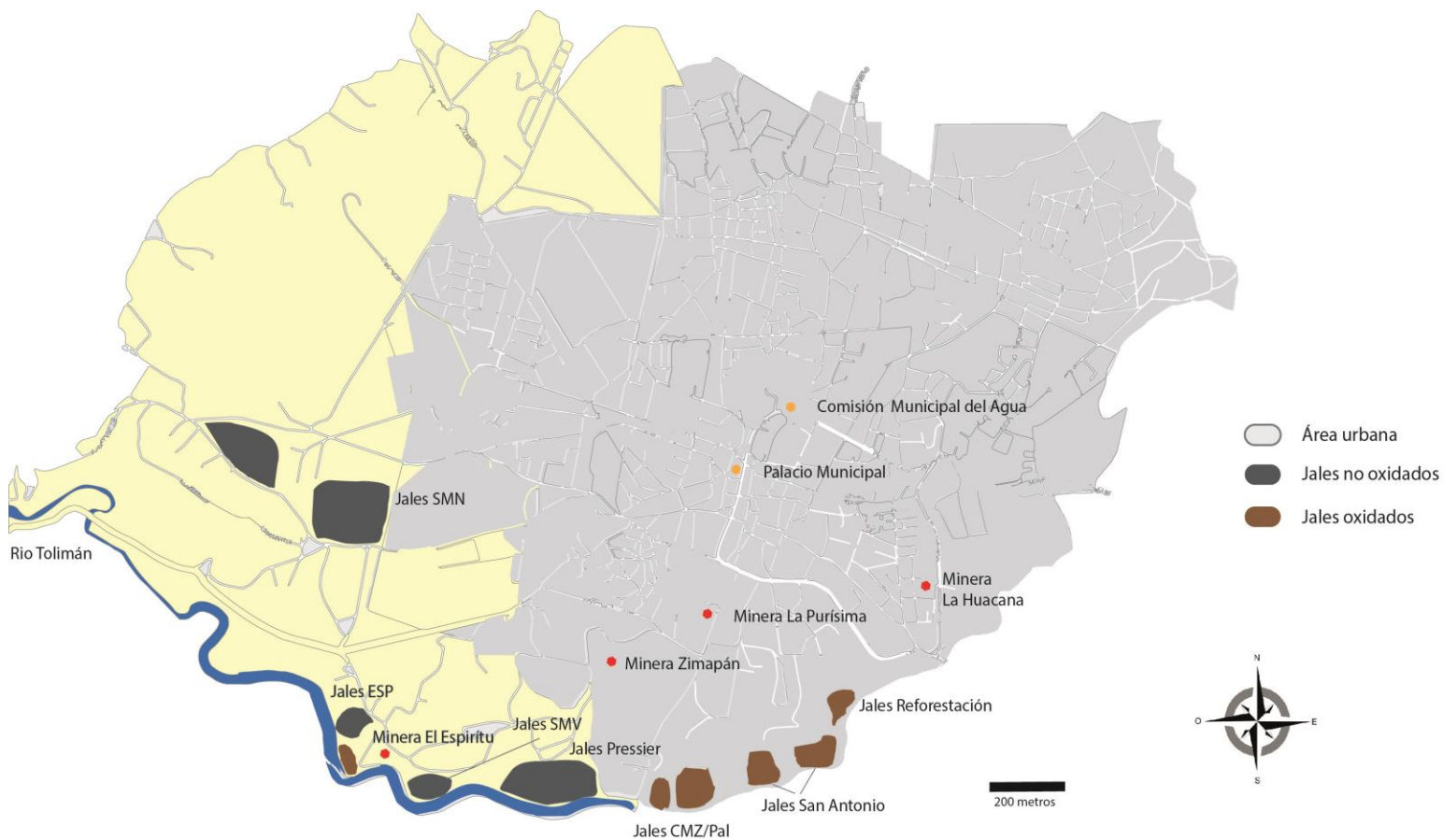


Fig 3.2 Mapa del poblado de Zimapán y ubicación de presas de jales (editado de INEGI, 2001).

3.4 Estudios de antimonio realizados en México

La industria de antimonio en México comenzó en 1898, cuando fueron descubiertos minerales mena de Sb en el antiguo distrito minero de “Catorce” en el estado de San Luis Potosí. Ahí se desarrollaron las minas de San José, las cuales produjeron más antimonio que cualquier otro lugar en México y fueron superadas en producción solo por otros dos distritos en el mundo hasta el año de 1943 (White y Gonzales, 1946 ; White 1948). Otras zonas donde se ha extraído económicamente este metaloide es en los distritos de Tejocotes (Oaxaca), Soyatal (Querétaro) y “El Antimonio” en Sonora, los cuales tuvieron una producción promedio de 20,000 t de Sb. Recientemente algunas minas dentro del distrito minero de Zimapán (Hidalgo) comenzaron a extraer económicamente al Sb a partir de estibinita (Sb_2S_3) y posiblemente diversas sulfosales de plomo.

Levresse et al (2012) estudiaron la distribución del Sb, As y diversos metales en jales, sedimentos, plantas y agua subterránea en el área minera de “Wadley” (San Luis Potosí) para estimar el posible impacto ambiental en la zona. En esta región se han producido aproximadamente 1,210,520 m³ de jales que están concentrados en un área de 0.12 km² y que además han sido dispersados eólicamente a los alrededores por los últimos 80 años. En ese trabajo se encontraron altas concentraciones de Sb en el agua y plantas muestreadas cerca de los residuos mineros, sin embargo se obtuvo una baja biodisponibilidad

Así mismo, Armienta et al (2012) publicaron un trabajo sobre la mineralogía y los procesos geoquímicos que influyen en la movilidad de los metales y metaloides en un depósito de jales ricos en carbonatos en el área minera de Zimapán. Las más altas concentraciones de especies solubles de As, Fe, Cu, Zn, Pb y Ni fueron encontradas a pH bajos, mientras que a pH relativamente neutros el Sb y Tl fueron las más altas. Se estudió la influencia de la calcita ($CaCO_3$) en la retención de los metales y metaloides, obteniendo que el As, Cd, Zn, Cr, Pb y Cu fueron inmovilizados en mayor medida a pH mayores, mientras que el Sb aumentó su movilidad con mayores contenidos de este carbonato.

4. Metodología

4.1 Recolección y tratamiento de muestras

Se realizó un muestreo del 24 al 26 de abril del 2016 sobre los bancos de residuos (jales) de diferentes localidades dentro del municipio de Zimapán. Dos de los sitios muestreados fueron presas de libre acceso (presa CMZ y San Miguel Nuevo), mientras que los de la minera “ El Espíritu” fueron tomados dentro de su planta de beneficio. En este último punto se mostraron jales de depositación reciente y jales de 30 años.

Se tomaron 2 muestras de cada sitio (aproximadamente 3 Kg), en las presas de CMZ (jales rojos) y San Miguel Nuevo (jales grises) se tomaron de la base. Las muestras de jales recientes de la presa “ El Espíritu” fueron tomadas de la base y la mitad del banco de residuos, de acuerdo a sus características visibles (coloración y textura). Las muestras de jales de 30 años se tomaron solo de la mitad debido a que la base estaba bloqueada por rocas que servían de contención.

Tabla 4.1 Clave de muestras con sus coordenadas geográficas.

Sitio de muestreo	Clave	Coordenadas en WGS84	
		X	Y
Jales CMZ/ Pal	Jal rojo	0458646	2291992
Jales San Miguel Nuevo	JSMN	0458455	2292913
Jales El Espíritu recientes	ESP 1 ESP 2	0458482	2292066
Jales minera El Espíritu (30 años)	ESP 3	0458431	2291987

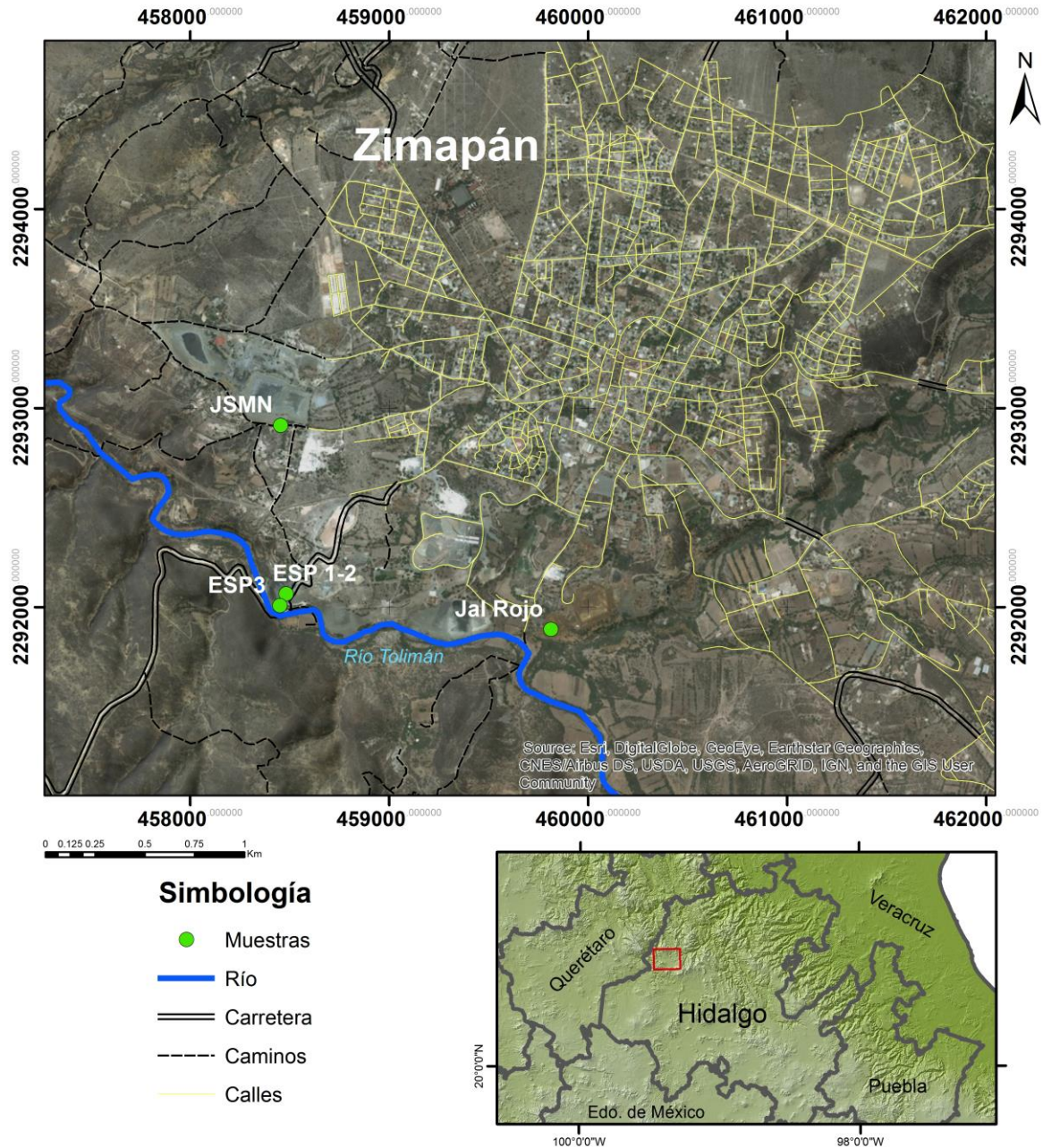


Fig 4.1 Ubicación geográfica de muestras (editado de Google Earth 2017).

Las muestras recolectadas se tomaron retirando primero la costra cementada que recubría los jales y se colocaron posteriormente en bolsas de plástico de gramaje grueso, se sellaron y se rotularon debidamente.



Fig 4.2 Fotografía de toma de muestra en jales del "El Espíritu".

Las muestras fueron llevadas al Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, donde fueron secadas a temperatura ambiente en charolas de plástico por una semana. Su tratamiento consistió en 3 etapas:

- 1) Homogenización
- 2) Molienda
- 3) Tamizado a 63 μm (malla #230)

Este tratamiento se realizó para la caracterización de las muestras, determinación de contenidos totales de Sb y para las extracciones secuenciales. Las muestras utilizadas para el análisis en microsonda electrónica solo fueron homogenizadas.

4.2 Determinación de parámetros fisicoquímicos

a) *Medición de pH (método USEPA 9045D)*

Se pesaron 10 g de cada muestra y se adicionaron 25 mL de agua destilada y desionizada. Posteriormente se agitó la mezcla por 10 min a 200 rpm y se dejó reposar por 5 min, se filtró y leyó el pH del sobrenadante.

Se utilizó un potenciómetro marca OAKTON pH/CON 510 Series, calibrado con soluciones amortiguadoras de pH 4, 7, y 10.

b) *Medición de conductancia y cuantificación de sulfatos (método ASTM D3987)*

Se pesaron 10 g de cada muestra y se adicionaron 25 mL de agua destilada y desionizada. Se agitó por 16 h a 200 rpm, posteriormente se dejó reposar por 10 min, se filtró y midió la conductancia del sobrenadante, los sulfatos se cuantificaron por turbidimetría con adición de BaCl_2 .

Para la medición de conductancia se utilizó un potenciómetro marca OAKTON pH/CON 510 Series, calibrado con un estándar de 1990 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

c) Medición de Eh (método USEPA 9045D)

Se pesaron 10 g de cada muestra y se adicionaron 25 mL de agua destilada y desionizada. Posteriormente se agitó por 10 min en matraces cerrados con parafilm a 200 rpm y se dejó reposar por 5 min, se filtró y leyó el Eh del sobrenadante.

Se utilizó un potenciómetro marca YSI Professional series, el cual se calibró con una disolución Zobell con valor de 236 mV.

4.3 Método de extracción secuencial

Para la extracción secuencial del Sb en los jales se seleccionaron las fracciones de interés, modificada de las metodologías de Wenzel et al (2001) y Muhammad et al (2013).

Las extracciones se realizaron por duplicado y se utilizó como control interno el material de referencia NIST 2710 “Montana soil, Highly Elevated Trace Element Concentrations”. Las fracciones fueron filtradas y almacenadas en botellas de polietileno de 60 mL. Se mantuvieron en refrigeración hasta el momento de su análisis.

Los residuos de cada fracción se lavaron con 20 mL de agua destilada y desionizada, se agitaron por 20 min y finalmente se centrifugaron por 20 min. Se descartó el sobrenadante.

Se presenta a continuación la metodología utilizada:

1.-Fracción soluble (F.S.)

-Se colocó un 1 g de cada muestra en matraces Erlenmeyer de 250 mL, posteriormente se adicionaron 40 mL de agua desionizada. Se agitaron por 30 min a temperatura ambiente y se centrifugaron en tubos Falcon de 50 mL. Se colectó el sobrenadante y se lavó el residuo.

2.-Fracción intercambiable (F.I.)

-Se adicionó al residuo 40 mL de una disolución de NaH_2PO_4 (0.05 M) ajustando el pH a 5 con NaOH y se agitó por 16 h a temperatura ambiente. Se centrifugó y se colectó el sobrenadante. Se lavó el residuo.

3.-Fracción ácido-soluble (F.A.)

-Se adicionó al residuo 40 mL de un buffer de $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ (1M) con pH de 4.5 y se agitó por 5 h a temperatura ambiente. Se centrifugó y se colectó el sobrenadante. Se lavó el residuo. Las muestras con mayor contenido en carbonatos fueron extraídas dos veces por el mismo método.

4.- Fracción reducible (óxidos amorfos/oxihidróxidos) (F.R.1)

-Se adicionó al residuo 40 mL de un buffer de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.2M) con pH de 3 y se agitó por 4 h a temperatura ambiente, la reacción se lleva a cabo en la obscuridad por lo que se cubrieron los matraces con papel aluminio. Se centrifugó y se colectó el sobrenadante. Se realizó un lavado previo con 12 mL del buffer y se agitó por 20 min en la obscuridad, se centrifugó y desechó el sobrenadante. Se lavó el residuo con agua desionizada.

5.- Fracción reducible (óxidos cristalinos) (F.R.2.)

-Se adicionó al residuo 40 mL de un buffer de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.2M) con ácido ascórbico (0.1M) y pH de 3. Se calentó a baño maría (85 °C) por 30 min, posteriormente se dejó enfriar, se centrifugó y colectó el sobrenadante. Se lavó el residuo.

6.- Fracción oxidable (F.O.)

-Se adicionó al residuo 10 mL de H_2O_2 (30%v/v) ajustando el pH a 2 con HNO_3 concentrado. Se dejó reposar 1 h a temperatura ambiente. Posteriormente se calentó a baño maría (85 °C) durante 1 h hasta reducir el volumen a 3mL. Se adicionaron nuevamente 10 mL de H_2O_2 (30%v/v) en las mismas condiciones y se redujo el volumen hasta 1 mL. Se dejó enfriar y a continuación se adicionaron 50 mL de una

disolución de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (1M) ajustando el pH a 2 con HNO_3 conc., se agitó por 16 h. Se centrifugó y colectó el sobrenadante. Se lavó el residuo.

7.- Fracción residual (F.residual)

-Se adicionó al residuo 20mL de una mezcla ácida de HNO_3/HCl con proporción 1:3 y se asistió la digestión con microondas. Se dejó enfriar, se filtró y se aforó a 50 mL con agua desionizada.

Se suelen considerar satisfactorios los resultados obtenidos en las extracciones al comprobar que la suma (Σ =paso 1+paso 2+paso 3...+Residual) del contenido de metales traza en las fracciones extraídas se encuentra en un rango de variación no superior al $\pm 20\%$ del valor total de la muestra no tratada (Sutherland *et al.*, 2000; Muller *et al.*, 2007). Por ello para el control de calidad se compararon los resultados obtenidos con la digestión por separado del material original.

El % de recobro se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Recobro} = \frac{\Sigma fi}{ft} * 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

Σfi =Suma de la concentración en las 7 fracciones de la extracción secuencial.

ft = Concentración pseudototal.

4.3.1 Digestiones

Se realizó una prueba previa para la digestión del Sb utilizando agua regia (HCl/HNO₃ 3:1) y agua regia inversa (HCl/HNO₃ 1:3), para determinar cual proporción era la más adecuada para la extracción de Sb. Los resultados de las pruebas se reportan en el anexo II.

Debido a que la digestión de las muestras fue realizada con agua regia se le denominó “pseudototal” ya que esta mezcla ácida no destruye toda la matriz sólida (principalmente silicatos primarios) (Rao *et al.*, 2008).

Se pesó 1 g de cada muestra y se colocó en un contenedor para digestiones, posteriormente se adicionaron 20 mL de cada mezcla ácida. La digestión se llevó a cabo en un horno de microondas marca CEM modelo MARSXpress, bajo las siguientes condiciones: 1600 watts, 90% de poder y rampa de temperatura que incrementa hasta alcanzar los 180 °C en 15 minutos manteniéndose constante durante otros 15 min, el enfriamiento se lleva a cabo en 5 min.

El residuo se filtró en matraces aforados de 50 mL y se adicionó agua desionizada hasta la marca de aforo. Se trasvasaron a botellas de polietileno y se almacenaron en refrigeración hasta su análisis. Se utilizó el material de referencia NIST 2710 como control interno (reportado en el anexo III).

4.4 Análisis instrumental

4.4.1 Caracterización de muestras

Fluorescencia de rayos X

La técnica consiste en la emisión de radiación primaria de rayos x a partir de una fuente eléctrica excitada para generar rayos x “secundarios” característicos de cada elemento, la intensidad de esta radiación secundaria es proporcional a la concentración (Jamieson *et al.*, 2015). Es una técnica ampliamente utilizada en la cuantificación de elementos mayores y trazas, debido al análisis en muestras sólidas,

su amplio rango de medición para diversos elementos, y la facilidad del análisis multielemental.

Los contenidos de elementos mayores, menores y traza (incluyendo al Sb y As) fueron cuantificados por esta técnica. Todas las muestras fueron tamizadas a 63 μm para su análisis. Se mezclaron con cera como agente aglutinante y se colocaron en un dado de acero inoxidable, para posteriormente introducirlo en una prensa hidráulica marca GRASEBY SPECAC aplicando una presión de 25 ton/in².

Se utilizó un espectrómetro Rigaku modelo ZSX Primus II (tubo de Rh y ventana de Be), calibrado previamente con materiales de referencia certificados. Para el reporte de resultados se considera la pérdida por calcinación.

Difracción de rayos X

La difracción ocurre cuando los rayos X monocromáticos interactúan con los átomos de un material cristalino sufriendo una reflexión cada vez que pasa a través de planos cristalográficos, los cuales se presentan a determinada distancia uno del otro dentro de su estructura, cuyo valor depende de la sustancia que se analiza. Los planos cristalográficos y las distancias interplanares son, por tanto, características de cada sustancia. Sin embargo los materiales amorfos o poco cristalinos no difractan bien, por lo que son difíciles de analizar (Peterson, 2011)

La difracción de rayos x permite hacer una caracterización mineralógica de los componentes primarios, así como de la identificación de fases que contengan un elemento en particular. Las limitantes principales son el grado de cristalinidad del material de interés y que debe comprender al menos un cierto porcentaje en peso de la muestra total (cerca del 5%).

Se realizó un análisis cualitativo de la mineralogía posible mediante un difractómetro marca Siemens modelo D5000. Se utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$, λ : 1.54 Å con rango de escaneo: 4° a 70° 2 θ . La interpretación de difractogramas se realizó en el software TRACES. Debido al alto contenido de calcita y yeso en las muestras se realizaron pruebas de disolución usando la para la eliminación de carbonatos y H₂O para yeso

(Jambor,1994). Sin embargo no fue posible eliminar los carbonatos, por lo que se decidió eliminarlos con una disolución de HCl al 5% y lavados con agua de destilada. Los difractogramas respectivos al tratamiento se muestran y el análisis cualitativo se reporta en el anexo VI.

Debido a la incertidumbre generada por la complejidad de las muestras y la posible destrucción de otras fases además de los carbonatos y yes, se midieron las muestras en una rutina más larga para aumentar la precisión del análisis, así como para la obtención de porcentajes semicuantitativos de las fases minerales encontradas (método de RIR).

Para este análisis se utilizó un difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D. Las muestras se homogeneizaron mediante un mortero de ágata y se midieron utilizando un portamuestras de aluminio (fracciones no orientadas). La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5° a 80° en escaneo continuo con un "step scan" de 0.003° (2θ) y un tiempo de integración de 40s por paso. En una segunda etapa se procedió a la identificación de los filosilicatos en la fracción $2\mu\text{m}$ para la muestra ESP2. Esto se realizó en los siguientes pasos: 1) cada muestra (previamente disgregada) se dispersó en agua destilada durante 24h, 2) se decantó la fracción fina, 3) se centrifugó la fracción fina a 6000rpm 3) se recuperó la fracción fina ($<2\mu\text{m}$), 4) se prepararon tres agregados orientados en portamuestras de vidrio, 5) Se dejaron secar a temperatura ambiente (24h aprox.), 6) se comprobó por pesada que los agregados orientados tenían el espesor necesario para medición ($> 2.5\text{mg}/\text{cm}^2$).

Microsonda electrónica de barrido

Es una técnica para análisis en muestras sólidas en la cual los rayos x son obtenidos a través de un haz electrónico. Los espectros de rayos x contienen líneas que son características de los elementos presentes. Es muy utilizada para el análisis químico cuantitativo con alta resolución espacial, tal como granos o bordes de granos con tan solo pocos micrómetros de espesor, permitiendo conocer con gran exactitud la concentración de elementos con límites de detección de entre 40-60 ppm.

Asimismo, es posible la obtención de imágenes topográficas y composicionales (mapeo elemental), las cuales pueden ser útiles para documentar la movilidad de elementos durante el intemperismo, así como para observar la zonación dentro de los minerales (Jamieson, 2011).

Debido a que el Sb se encontraba en pequeñas cantidades en la muestra total, la mineralogía no pudo ser determinada mediante DRX, por lo que se analizaron diversos puntos por microsonda en las muestras seleccionadas. Se realizaron mapeos de distribución elemental de Sb, As, Pb, Al, Fe, S, Ca, S y Si. Para el análisis de las muestras se prepararon secciones pulidas embebidas en resina epóxica, las cuales fueron recubiertas posteriormente con grafito.

Los análisis químicos de los minerales se han efectuado mediante una microsonda electrónica de barrido marca JEOL modelo JXA8900-R. Las imágenes de composición elemental (CP) se formaron con electrones retrodispersados, con un voltaje de aceleración de 20 kv y una corriente de 2.0×10^{-8} A.

Los análisis semi-cuantitativos se realizaron utilizando un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) multi-elemental, con un voltaje de aceleración de 20 kv, un tiempo de adquisición de 10 a 30 segundos y una corriente de 2.0×10^{-8} A. Los mapeos de distribución elemental se realizaron utilizando espectrómetros de longitud de onda de energía dispersiva de rayos X (WDS) y estándares externos, con un voltaje de aceleración de 20 kv, una corriente de 2.0×10^{-8} A, y un diámetro de haz de 1 μmicra.

4.4.2 Cuantificación de Sb

Absorción atómica por generación de hidruros

Esta técnica permite cuantificar pequeñas cantidades (ppb) de elementos volátiles, tales como el Sb, As y Se. Consiste en la utilización de un agente reductor para producir hidruros de los elementos de interés, los cuales son trasladados a una celda de cuarzo para ser atomizados por medio de una flama a una temperatura optimizada. Se emite radiación característica del elemento a analizar, la cual es absorbida por el analito hasta llegar a un máximo, el cual está relacionado con la concentración (Armienta *et al.*, 2009). Generalmente estos elementos no son reducidos completamente durante el análisis, por lo que es requerida una pre-reducción del analito para garantizar una cuantificación adecuada.

Los contenidos de Sb fueron determinados por medio de un equipo de absorción atómica marca Perkin Elmer AAnalyst 200 en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica. Debido a que no se contaba con información previa sobre el análisis de este elemento en el equipo respectivo, se realizaron pruebas con un estándar de Sb₂O₃ marca Merck y se establecieron algunos parámetros de desempeño.

Rango lineal

Se realizaron 4 pruebas para establecer el rango de respuesta lineal. Dos fueron hechas sin una pre-reducción del Sb y al establecerse el rango de linealidad se probó la pre-reducción para asegurarse que los componentes utilizados no generaban interferencia. Las curvas de calibración usadas en las pruebas se reportan en el anexo I.

En la fig 4.3 se muestra la curva de calibración con su coeficiente R² para la medición de Sb mediante absorción atómica por generación de hidruros. El rango lineal se estableció de 0.0005 a 0.007 mg/L

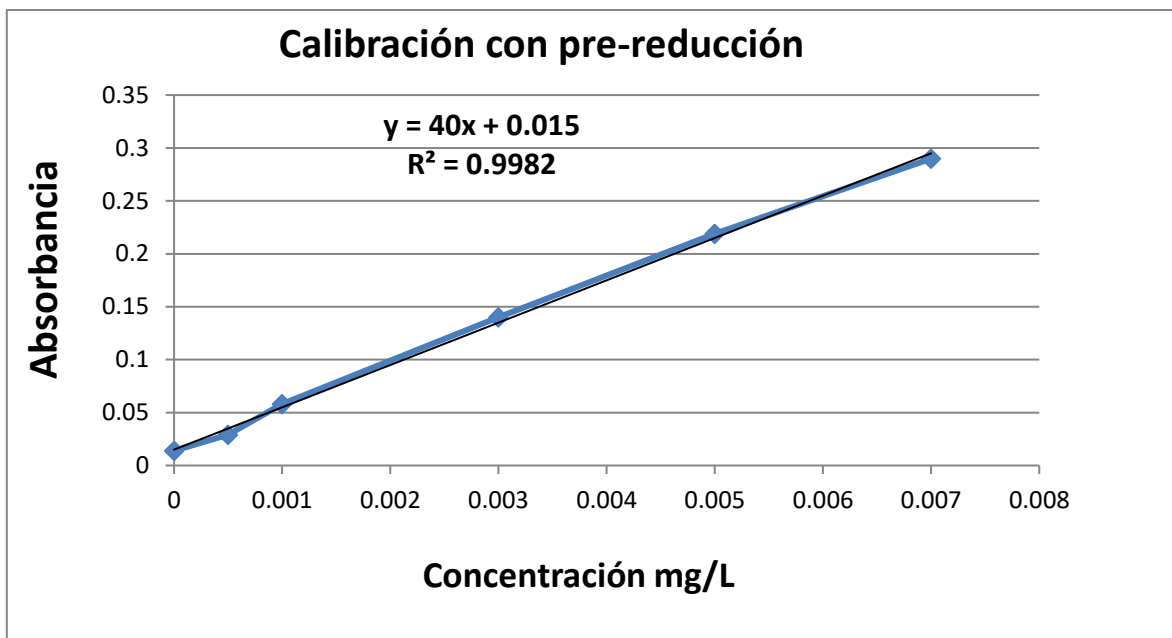


Fig 4.3 Rango lineal utilizado en la cuantificación de Sb.

Precisión y exactitud

A partir de la curva definitiva se preparó una disolución de concentración conocida de Sb y se determinó la precisión mediante la desviación estándar:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x)^2}{n-1}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

x_i = Concentración de Sb.

x = media de la concentración de Sb.

n = # de repeticiones.

La exactitud se evaluó mediante el cálculo del error absoluto:

$$\% \text{ error} = \left[\frac{\text{valor experimental} - \text{valor teórico}}{\text{valor teórico}} \right] * 100 \quad \text{Ec. 3}$$

Se obtuvo un valor de desviación estándar de $\pm 6.75 \times 10^{-5}$ y un error del 1.5%. Los valores obtenidos indican que el método utilizado es adecuado para la cuantificación de Sb.

Límite de detección y de cuantificación

El límite de detección Se determinó mediante las ecuaciones siguientes:

$$Sl_{90\%} = S_{bl} + 3 \sigma_{bl} \quad \text{Ec. 4}$$

$$\text{L.D.} = \left(\frac{Sl_{90\%} - S_{bl}}{m} \right) \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

$Sl_{90\%}$ = Valor límite al 90% de confiabilidad.

S_{bl} = Media del blanco.

σ_{bl} = Desviación estándar del blanco.

m = Media de pendiente de la ecuación de la recta.

El límite de cuantificación se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$L.C. = L.D. * 10$$

Ec. 5

Los valores obtenidos fueron de L.D.= 2.7×10^{-6} mg/L y L.C.= 2.7×10^{-5} mg/L.

Debido a que la concentración de las digestiones pseudototales sobrepasaban por mucho el rango de trabajo se decidió medir las muestras más concentradas directas a la flama sin la generación de hidruros, para evitar la dilución excesiva.

5. Resultados y discusión

5.1 Caracterización de muestras

5.1.1 Parámetros fisicoquímicos

Los parámetros medidos nos ayudan estimar el grado de intemperismo de los jales, los procesos de oxidación de sulfuros tienen como consecuencia la producción de sulfatos, la disminución del pH y la precipitación de óxidos e hidróxidos en función del pH alcanzado. Asimismo, un aumento en la conductividad eléctrica puede ser indicativo de la generación de especies secundarias solubles.

Tabla 5.1 Resultados de las propiedades fisicoquímicas de los jales.

Clave	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Eh (mV)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
ESP 1	7.75	1050	140.5	560.15
ESP2	8.40	1153	135.5	133.31
ESP3	4.91	2260	192.4	1,513
JSMN	7.90	1202	155.3	1399
Jal rojo	2.50	4,680	510.2	4,238.4

Las muestras ESP1, ESP2 y JSMN tienen un pH de neutro a ligeramente básico, resultado de las reacciones de neutralización con los carbonatos (principalmente) presentes, los valores de conductividad y potencial redox varían relativamente poco entre muestras, sin embargo la concentración de sulfatos es mayor en la muestra JSMN (Tabla 5.1).

La oxidación de sulfuros se refleja en los pH más ácidos y en el alto contenido de sulfatos en las muestras ESP3 y Jal rojo (Tabla 5.1). Asimismo algunos de los minerales secundarios formados durante el intemperismo (tal como los sulfatos e hidroxisulfatos) pueden producir acidez al disolverse, así como la precipitación de

diversos hidróxidos de Fe^{3+} , por lo que una vez que la oxidación de sulfuros ha disminuido, estos procesos pueden explicar la acidez obtenida en estas muestras. Consecuentemente, los valores de conductividad eléctrica y potencial redox son mayores que en las muestras ESP1, ESP2 y JSMN

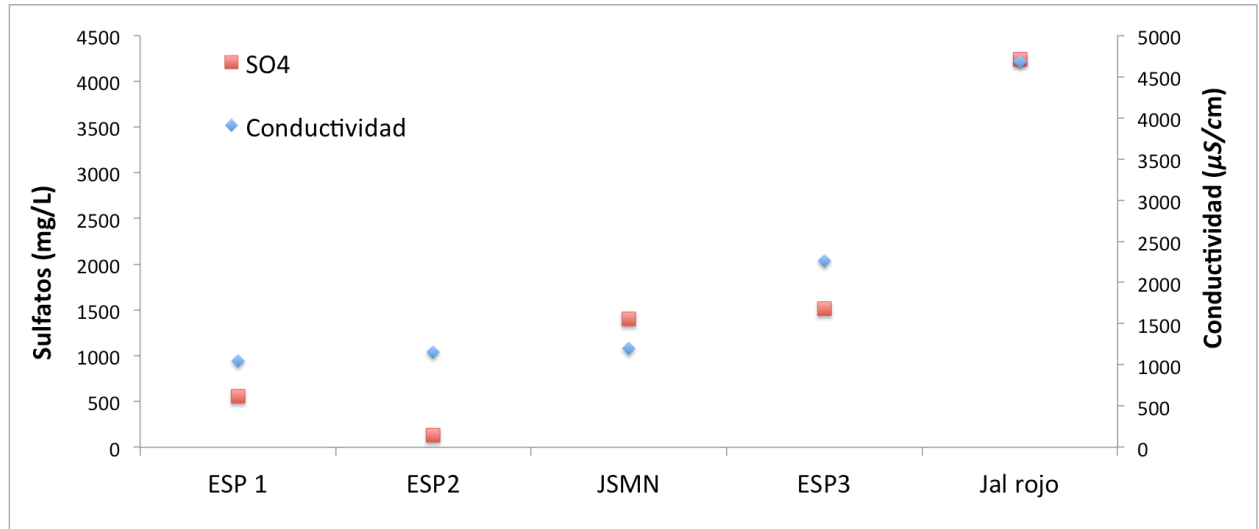


Fig 5.1 Correlación entre la conductividad eléctrica y la concentración de sulfatos en las muestras.

Se puede observar una correlación entre la conductividad y contenido de sulfatos, ya que las muestras ESP3 y Jal rojo tienen la más alta conductividad, así como la mayor concentración de sulfatos (Fig 5.1), lo cual puede indicar que hay una mayor disolución de minerales, los cuales posiblemente sean secundarios resultado de las reacciones que se llevan a cabo *in situ*. Por otro lado los valores más bajos de conductividad corresponden a las muestras con menor contenido de sulfatos (ESP1 y ESP2), a consecuencia de que los minerales primarios presentes son menos solubles. Sin embargo, la disolución de la calcita genera iones en disolución, que eventualmente se traduciría en un aumento en la conductividad eléctrica.

5.1.2 Composición química de los jales

Los elementos mayores pueden dar indicios del origen y tipo de roca, sin embargo los jales son el resultado de la alteración y mezcla de diferentes rocas, por lo que solo dan información general sobre la abundancia elemental en las muestras. Así mismo es necesario conocer las abundancias elementales para establecer de manera consistente la mineralogía primaria y secundaria de los jales por DRX. Las concentraciones de elementos mayores completas están reportadas en el anexo III.

En la Fig 5.2 se muestran las concentraciones de elementos mayores, se incluyó al S para poder observar las variaciones en los contenidos de muestras de jales con diferentes características fisicoquímicas.

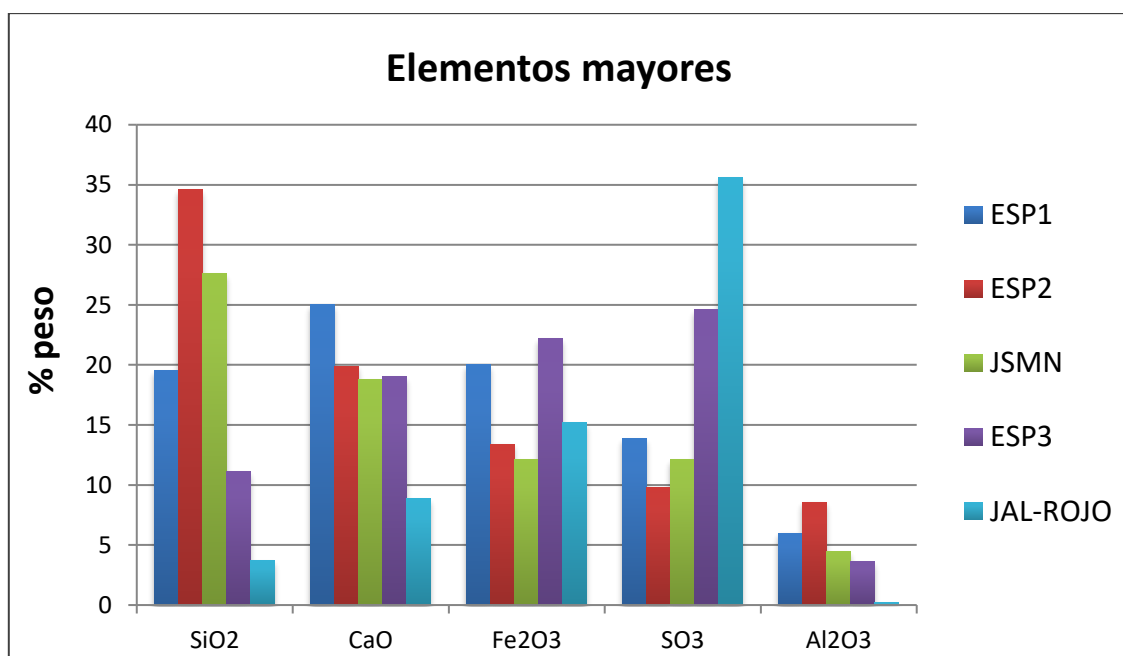
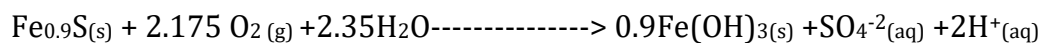
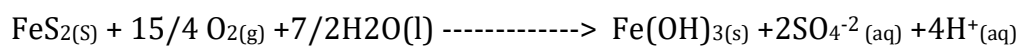


Fig 5.2 Contenido de elementos mayores y azufre reportados como óxidos.

Los valores más altos de SiO₂ y CaO se observan en las muestras con menor grado de intemperismo. La gran abundancia de Ca puede deberse principalmente a la presencia de minerales carbonatados; se observa que la muestra Jal rojo tiene un menor contenido de este elemento, debido posiblemente a las reacciones de neutralización que han consumido calcita o bien a un menor contenido de minerales ricos en calcio en los jales.

Los contenidos de SiO₂ y Al₂O₃ son menores en las muestras Jal rojo y ESP3 en comparación con ESP1-2 y JSMN, lo cual podría atribuirse a la alteración de los silicatos y aluminosilicatos. Estos poseen diferente resistencia al intemperismo, siendo los de Ca los más reactivos y los que consumen mayor acidez.

La variación en las concentraciones de Fe es resultado de los procesos de oxidación de sulfuros característicos del yacimiento (principalmente pirita y pirrotita), estos se oxidan con facilidad liberando al Fe, el cual posteriormente puede precipitar como oxihidróxidos. A continuación se presentan las reacciones de oxidación de la pirita y pirrotita respectivamente (Lottermoser, 2003).



Se observa un incremento importante en los contenidos de SO₃ en las muestras con mayor grado de oxidación (ESP3 y Jal rojo), esto podría deberse a que durante la oxidación de sulfuros se producen especies solubles (principalmente sulfatos) que

pueden lixiviarse y precipitar en las zonas más superficiales de los jales, concentrando así al S en forma de sulfatos e hidroxisulfatos.

En general se observan características similares entre los contenidos de las muestras más oxidadas (ESP3 y Jal rojo) respecto a las que muestran con menores evidencias de intemperismo (ESP1, ESP2 y JSMN).

Por otro lado, se cuantificaron diversos elementos menores y traza, algunos de ellos considerados potencialmente tóxicos (EPT). Las concentraciones de estos elementos están reportadas en el anexo III.

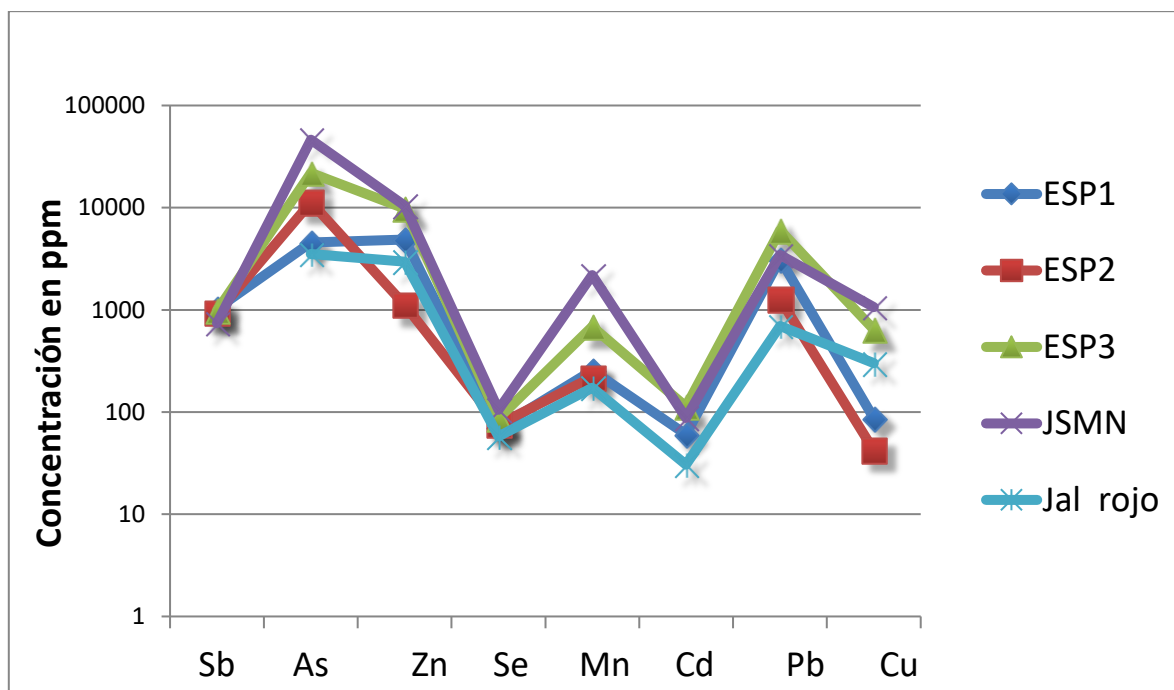


Fig 5.3 Contenido de EPT en los jales.

En los resultados obtenidos se observa que los residuos poseen concentraciones importantes de metales y metaloides. El As es uno de los más abundantes en todas las muestras analizadas, seguido por el Pb, S y Zn. Los elementos traza con menor concentración son el Se, Mn, Cd y Cu (Fig 5.3). No se observó ninguna tendencia entre los grupos de muestras (oxidadas y no oxidadas).

La heterogeneidad en las concentraciones de un mismo elemento en las muestras refleja la diferencia en la composición química de los cuerpos mineralizados, así como las distintas épocas de extracción y beneficio dentro del mismo distrito.

Los procesos de extracción promueven en gran medida el intemperismo, al incrementar el área superficial los minerales se exponen más al agua y oxígeno, promoviendo la lixiviación de metales y metaloides, por lo que es importante determinar los contenidos de EPTs en los residuos mineros.

5.1.3 Mineralogía de jales

En este trabajo se denomina mineralogía principal a las fases más abundantes de cada muestra, independientemente de si son minerales hipogénicos, supergénicos o resultado de la extracción y posterior exposición al medio ambiente. Es relevante caracterizar la mineralogía de las muestras, ya que muchos de estos minerales son portadores de elementos traza que pueden ser liberados a los ecosistemas. Asimismo, durante las reacciones de intemperismo se pueden generar fases secundarias que pueden inmovilizarlos.

Se presentan a continuación los difractogramas obtenidos para el análisis mineralógico (Fig 5.4-5.8), así como los contenidos semicuantitativos de las fases

identificadas. Debido a que los porcentajes que se reportan a continuación representan un rango en las proporciones de cada mineral en la muestra total se realizó un análisis de los contenidos totales (FRX) de varios elementos y se correlacionó con la mineralogía encontrada (Anexo V) para poder estimar si existen fases que no pudieron ser identificadas por esta técnica, ya sea por poseer una estructura amorfa o por estar en una proporción por debajo del límite de detección.

En tablas 5.2 y 5.3 se reporta la mineralogía principal de las muestras con sus respectivas fichas de identificación y sus contenidos semicuantitativos. Asimismo, algunas fases se clasificaron como mineralogía probable por que no se pudieron identificar todos los picos característicos.

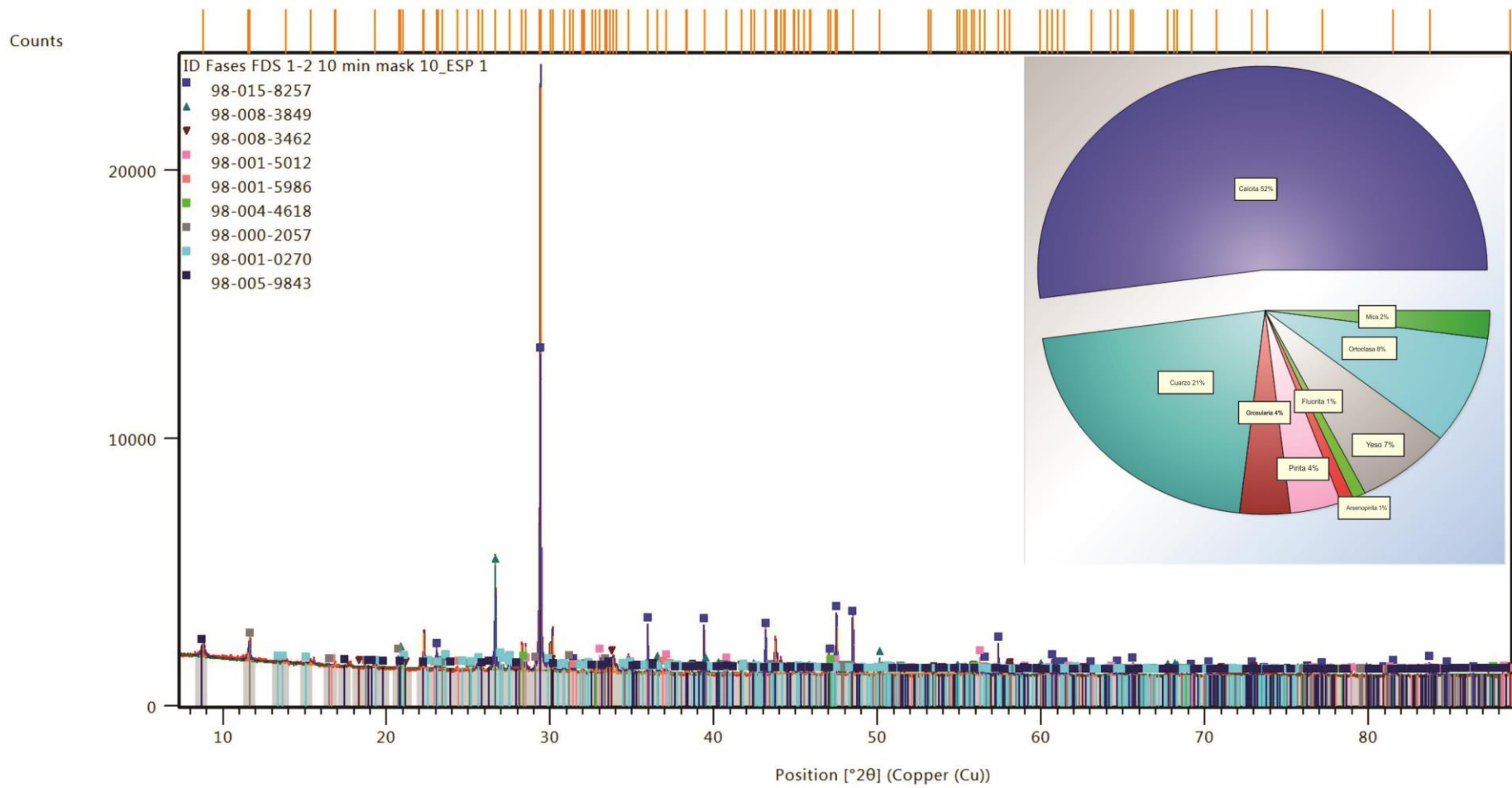


Fig 5.4 Difractograma de la muestra ESP1 con contenidos semicuantitativos.

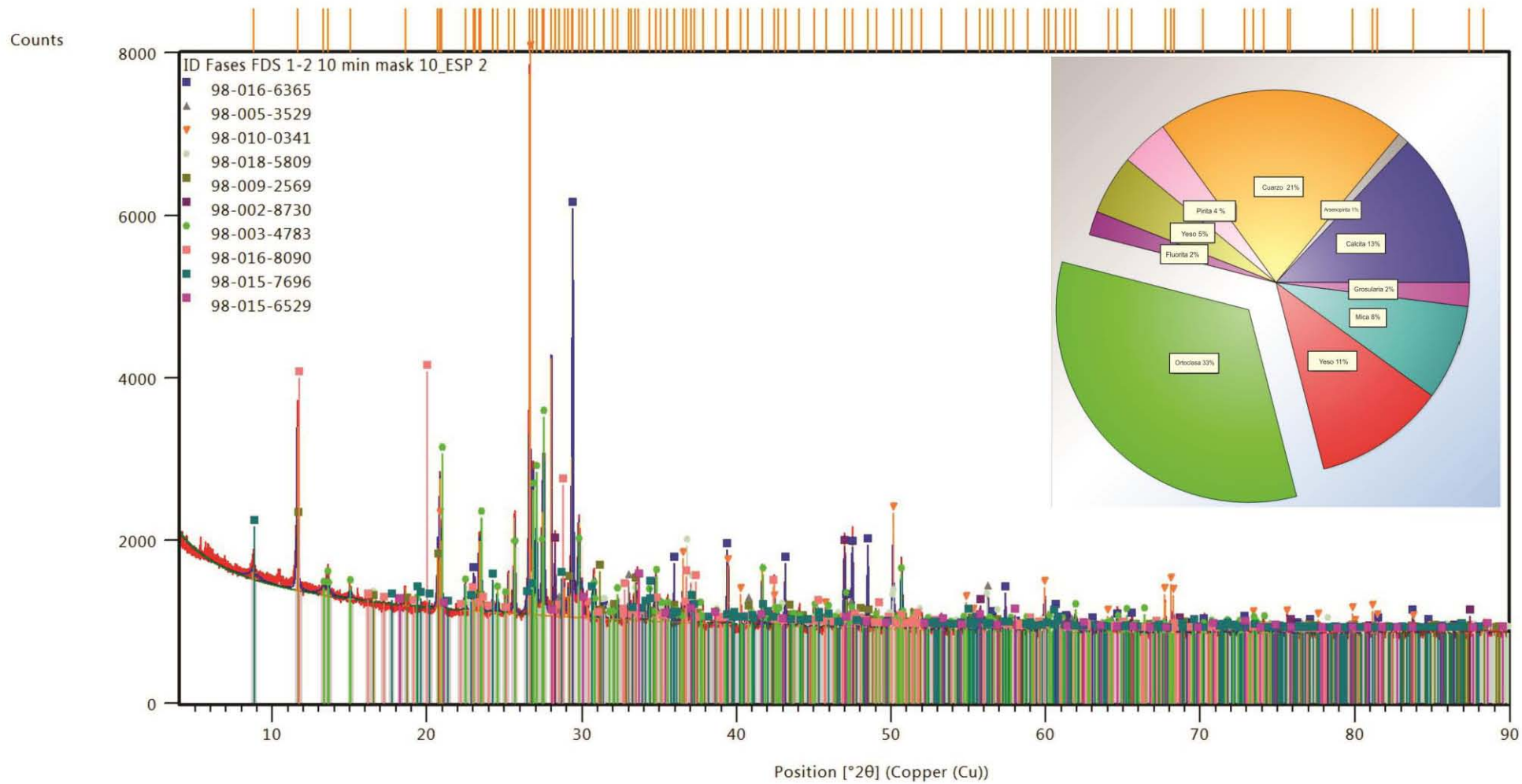


Fig 5.5 Difractograma de la muestra ESP2 con contenidos semicuantitativos.

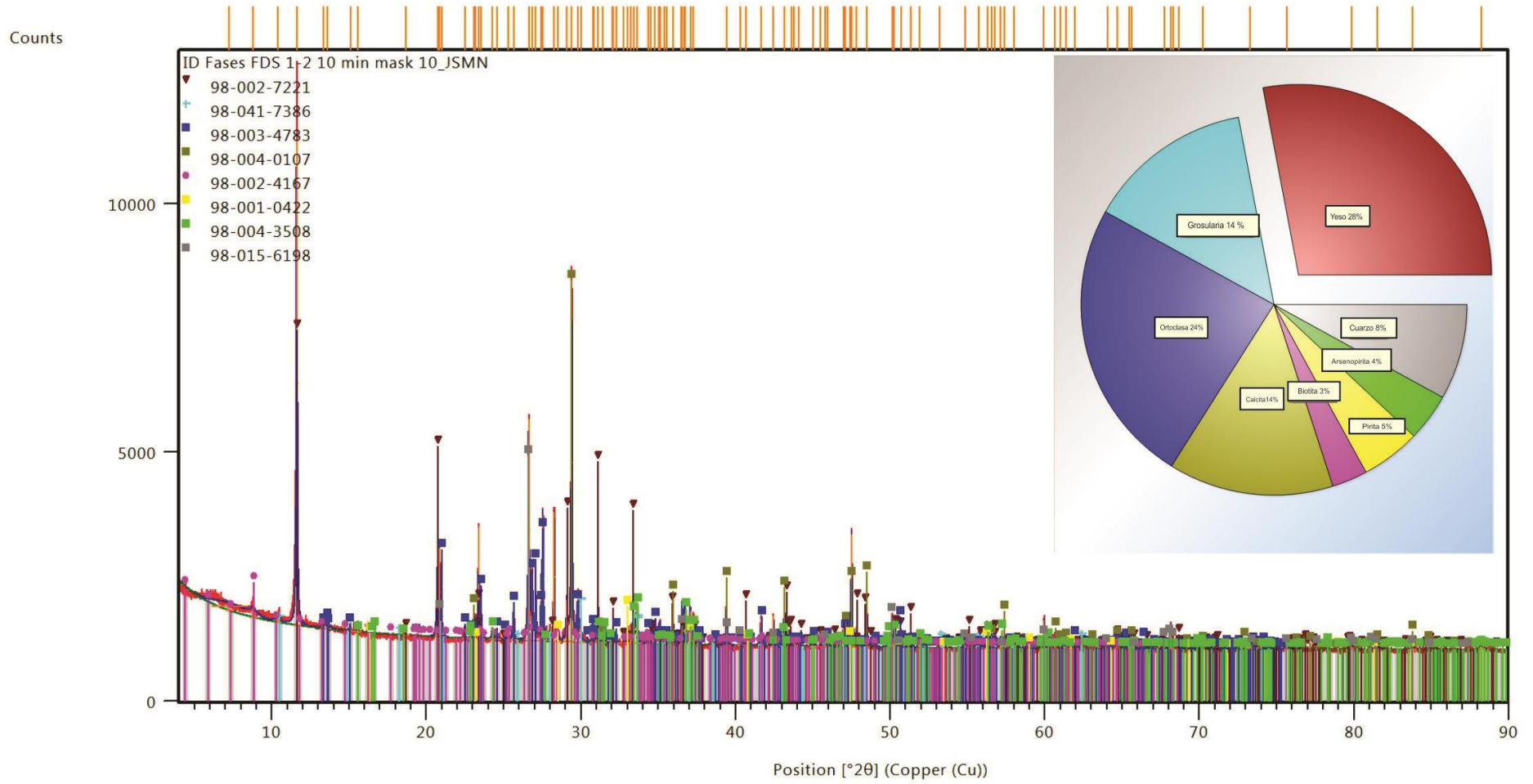


Fig 5.6 Difractograma de la muestra JSMN con contenidos semicuantitativos.

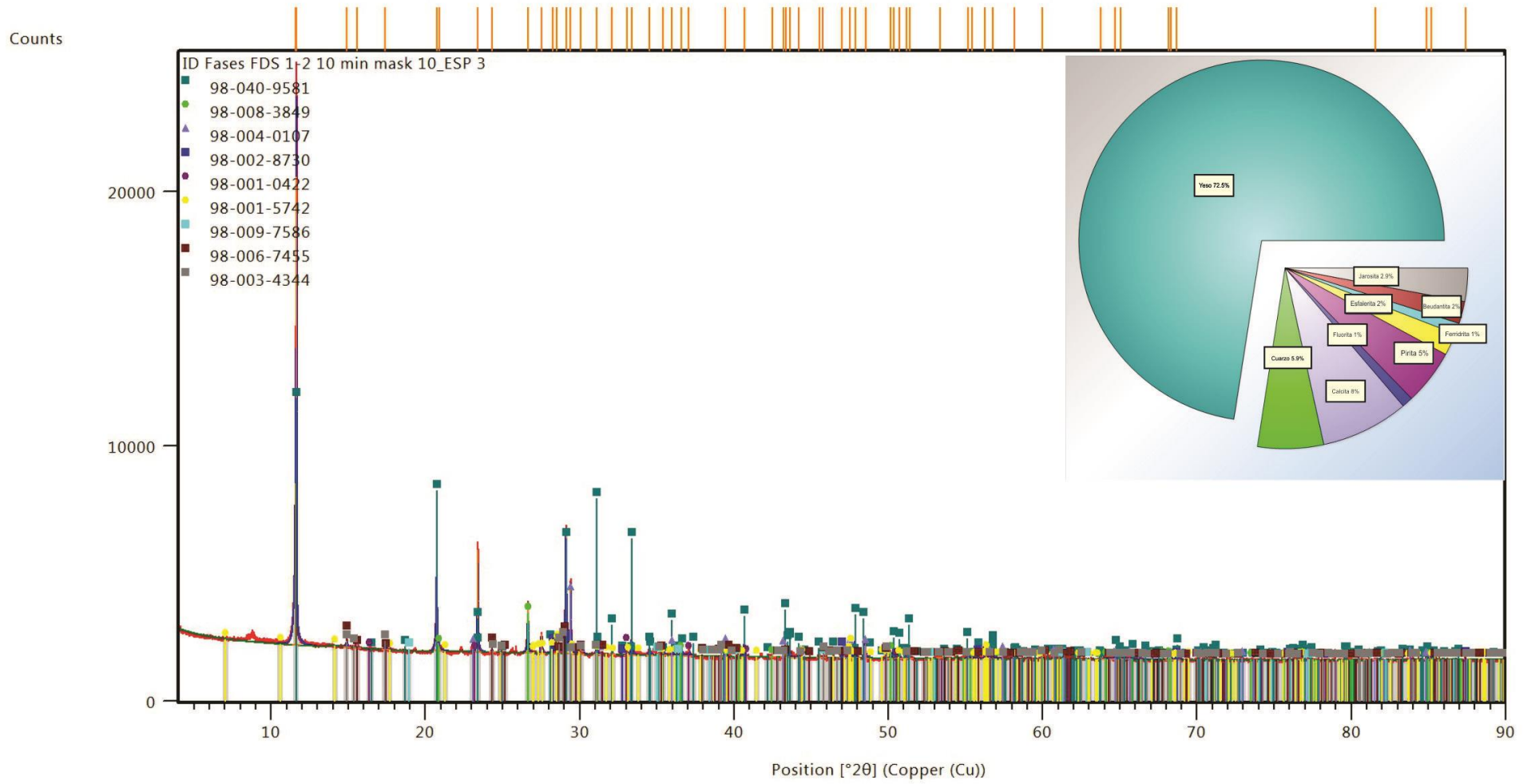


Fig 5.7 Difractograma de la muestra ESP3 con contenidos semicuantitativos.

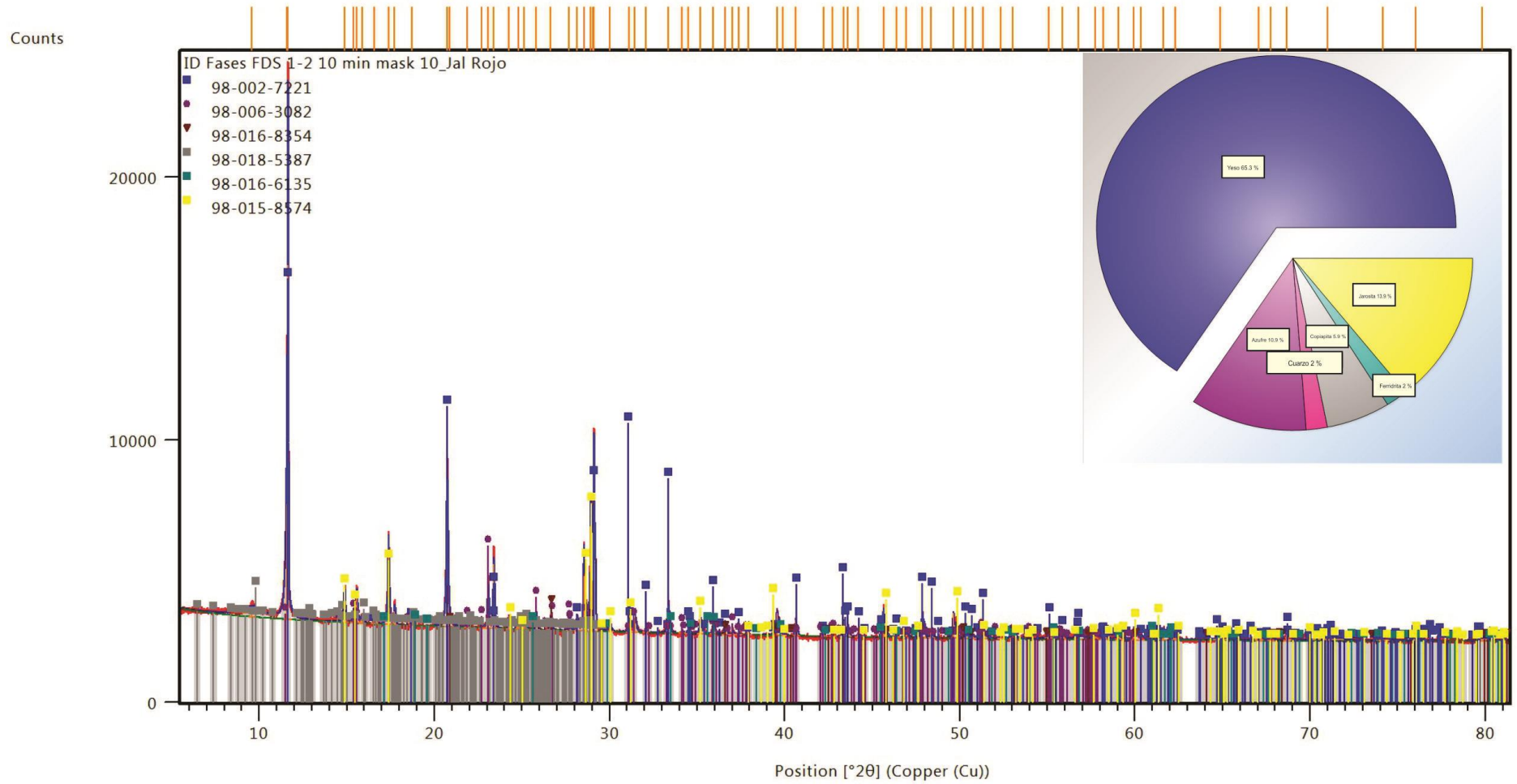


Fig 5.8 Difractograma de la muestra Jal rojo con contenidos semicuantitativos.

Tabla 5.2 Mineralogía principal de jales ESP1,ESP2 y JSMN.

Clave	Fases identificadas	Fichas	Semicuantitativo	Observaciones
			% (RIR)	
ESP1	Calcita	ICSD98-015-8257	52	Minerales probables Biotita, flogopita
	Cuarzo	ICSD98-008-3849	21	
	Grosularia	ICSD98-008-3462	4	
	Ortoclasa	ICSD98-000-9544	8	
	Pirita	ICSD98-001-5012	4	
	Arsenopirita	ICSD98-001-5986	1	
	Fluorita	ICSD98-004-4618	1	
	Yeso	ICSD98-000-2057	7	
	Mica (Biotita, flogopita)	ICSD98-005-9843	2	
ESP2	Calcita	ICSD98-016-6365	13	Para la determinación detallada de los filosilicatos se separó la fracción orientada <2 micras
	Pirita	ICSD98-005-3529	4	
	Cuarzo	ICSD98-010-0341	21	
	Ortoclasa	ICSD98-008-3531	33	
	Arsenopirita	ICSD98-018-5809	1	
	Grosularia	ICSD98-041-7386	2	
	Yeso	ICSD98-009-2569	11	
	Mica (Biotita, flogopita)	ICSD98-015-7696	8	
JSMN	Calcita	ICSD98-008-0869	14	Minerales probables: Biotita 6 ^a , Estratificados
	Cuarzo	ICSD98-003-9830	8	
	Ortoclasa	ICSD98-010-0819	24	
	Yeso	ICSD98-002-7221	28	
	Grosularia	ICSD98-041-7386	14	
	Arsenopirita	ICSD98-018-5809	4	
	Pirita	ICSD98-001-0422	5	
	Biotita 6a	ICSD98-002-4167	3	

Tabla 5.3 Mineralogía principal de jales ESP3 y Jal rojo.

Clave	Fases identificadas	Fichas	Semicuantitativo % (RIR)	Observaciones
ESP3	Yeso	ICSD98-040-9581	74	Minerales probables Beudantita Esfalerita Ferridrita
	Cuarzo	ICSD98-008-3849	6	
	Calcita	ICSD98-004-0107	8	
	Jarosita	ICSD98-005-1669	3	
	Fluorita	ICSD98-003-4344	1	
	Pirita	ICSD98-002-8730	5	
	Beudantita	ICSD98-001-0422	2	
	Esfalerita	ICSD98-015-8475	2	
	Ferridrita	ICSD98-001-5742	1	
Jal Rojo	Yeso	ICSD 98-002-7221	66	Minerales probables Ferridrita
	Jarosita	ICSD98-015-8574	14	
	Azufre	ICSD98-006-3082	11	
	Cuarzo	ICSD98-016-8354	2	
	Copiapita	ICSD98-018-5387	6	
	Ferridrita	ICSD98-016-6135	2	

En la tabla 5.2 se muestra la mineralogía principal en las muestras con menor grado de intemperismo. Los minerales más abundantes son la calcita, cuarzo y ortoclasa, seguidos por la pirita, arsenopirita, grosularia y fluorita. En las tres muestras se identificó yeso, aunque en porcentajes relativamente bajos respecto a ESP3 y Jal rojo (Tabla 5.3).

La calcita (CaCO_3) y el cuarzo (SiO_2) están presentes en casi todos los tipos de skarns (Einaudi y Burt, 1982; Meinert *et al.*, 2010), particularmente en el distrito minero de Zimapán la calcita es el mineral ganga más abundante (Simons y Mappens, 1956). Se

identificó en las 3 muestras grosularia ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), este calcosilicato es característico de este tipo de yacimientos, ya que es el resultado del contacto de los fluidos metasomáticos con la roca encajonante (Meinert *et al.*, 2010), aunque no necesariamente es el único granate que pudiese estar presente, los contenidos relativamente altos de Al podrían explicar la formación de este mineral durante el metamorfismo.

Los depósitos de skarn se forman por la transferencia de calor, fluidos y metales a partir del enfriamiento de un magma, generando también alternación hidrotermal (Meinert *et al.*, 2010). De acuerdo a González-Partida (2003) la fluorita (CaF_2) es el resultado de alteración hidrotermal tardía que se sobrepone al metamorfismo progrado. Las muestras con menor grado de intemperismo tiene un % relativamente alto de ortoclasa ($\text{K(AlSi}_3\text{O}_8)$), este feldespato potásico puede provenir del intrusivo de composición monzonítica y/o de la misma alteración hidrotermal.

Se identificaron en las muestras mica, vermiculita $((\text{Mg,Fe,Al})_3 \text{SiO}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ y biotita $(\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2)$ para las muestras ESP1, ESP2 y JSMN respectivamente. Las micas son generalmente mágnáticas, por lo que pueden corresponder a la mineralogía primaria del intrusivo. Las arcillas pueden tener dos fuentes principales, detríticas o resultado de la alteración de filosilicatos primarios. Sin embargo para las muestras ESP 1 y ESP2 se sabe que la presa es de reciente depositación, por lo que se infiere que la arcilla identificada puede corresponder a la mineralogía de la roca encajonante. Solo para la muestra ESP2 se separó la fracción fina ($<2\mu$), por lo que se desconoce si hay presencia de arcillas y su clasificación en las demás muestras.

La pirita (FeS_2) y arsenopirita (FeAsS) son resultado de la mineralización y fueron identificados en todas las muestras, sin embargo para JSMN se observa un mayor % de arsenopirita respecto a las otras, esto se ve reflejado por una mayor concentración de As en la muestra (Fig 5.3). Estos minerales son sulfuros primarios considerados ganga, la pirita es el principal generador de acidez, mientras que la arsenopirita puede representar la principal fuente de As al medio ambiente.

En las muestras con mayor grado de intemperismo la presencia y abundancia de minerales secundario es más evidente (Tabla 5.3). El yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es el mineral secundario más abundante en las muestras ESP3 y Jal rojo, seguido por la jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$). La jarosita suele ser un producto de la oxidación de sulfuros de mayor evolución, favoreciendo su formación a $\text{pH} < 2.5$ y alto contenido en sulfatos ($> 3000\text{mg/L}$), asimismo la presencia de este mineral secundario es indicativo de la

disolución de silicatos con potasio (Jambor, 1994; Lottermoser, 2003). El alto contenido de yeso en las muestras (ESP3 y Jal rojo) puede indicar los procesos de neutralización, principalmente de la reacción de minerales carbonatados con la acidez generada por la oxidación de sulfuros. Los aluminosilicatos pueden también consumir acidez, aunque no sean tan reactivos como la calcita pueden ser alterados y solubilizados con el tiempo, lo cual puede explicar la ausencia de feldespatos potásicos. El cuarzo es muy resistente al intemperismo, por lo que en ambas muestras (ESP3 y Jal rojo) sigue siendo detectado. En la muestra Jal rojo se identificó copiapita ($\text{Fe}^{3+}_4 (\text{SO}_4)_6 (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_{20}$), la cual es un producto de oxidación de sulfuros formada en ambientes ácidos, también se identificó azufre (S), esta especie se le considera un fase intermedia durante la oxidación de sulfuros, por lo que es poco estable (Lottermoser, 2003; Majztlan y Michallik, 2007)

La jarosita y beudantita ($\text{PbFe}_3[\text{AsO}]_4[\text{SO}_4][\text{OH}_6]$) son parte del grupo de las alunitas, sin embargo la beudantita se clasificó como mineral probable (ESP3) por falta de información suficiente para aseverar su presencia. Asimismo, debido a la amplia solución sólida que pueden presentar estos minerales su identificación precisa puede ser complicada.

Se puede observar que en la muestra ESP3 (Tabla 5.3) se identificaron minerales primarios (calcita y pirita), lo que indica que los procesos de oxidación aún se pueden llevar a cabo (para el área de muestreo), esto también se ve reflejado en las características fisicoquímicas (Tabla 5.1). Mientras que para la muestra Jal rojo no se

identificó la presencia minerales primarios (excepto el cuarzo), lo que indica un mayor grado de intemperismo.

Típicamente, la oxidación de sulfuros (principalmente de Fe) está acompañada de la formación de fases secundarias poco cristalinas como la goethita (αFeOOH), sin embargo su determinación puede ser complicada por DRX, por lo que se requieren tratamientos y rutinas de análisis particulares para su identificación precisa. En las muestras ESP3 y Jal rojo se identificó ferridrita ($\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como mineral probable y en baja propoción, sin embargo es necesario considerar la zona de muestreo dentro de los mismos jales, así como el número de muestras si se quiere obtener información más precisa sobre la presencia y abundancia de estos óxidos y oxihidróxidos. Muchas veces se infiere su presencia debido a las características físicas visibles de los jales, tales como la coloración, cementación de la capa externa (costra) y un tamaño de grano más fino, sin embargo no se puede afirmar su presencia sin una identificación mineralógica adecuada.

5.1.4. Mineralogía de Sb

Debido a los bajos contenidos de Sb en comparación con la muestra total, se hizo un un microanálisis puntual mediante microsonda electrónica de barrido para determinar las posibles fases minerales de este elemento.

Se identificaron en promedio dos granos por muestra que corresponden a minerales con Sb, para todos ellos se obtuvo una composición similar, excepto en la muestra ESP1 (micrografía de segundo grano se presenta en el anexo VI). Se analizaron los jales de la mina “El Espíritu” (con el antecedente de que esta minera extrae económicamente Sb) así como la muestra JSMN, la cual proviene de una mezcla de residuos de distintas minas.

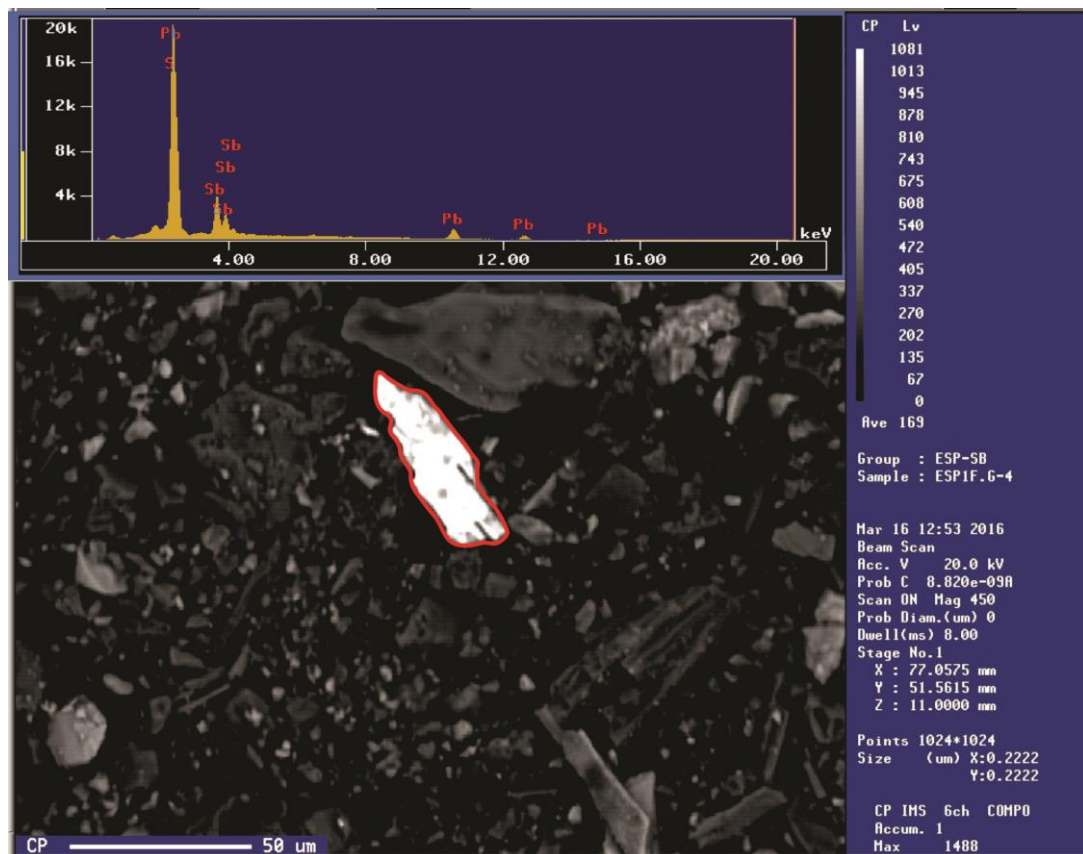


Fig 5.9 Micrografía de muestra ESP1.

Tabla 5.4 Composición química de 2 granos en muestra ESP1.

Elemento	% peso
1 grano	
Sb	19.61
Pb	70.38
S	10.43
2 grano	
Sb	20.23
Pb	61.13
S	15.13

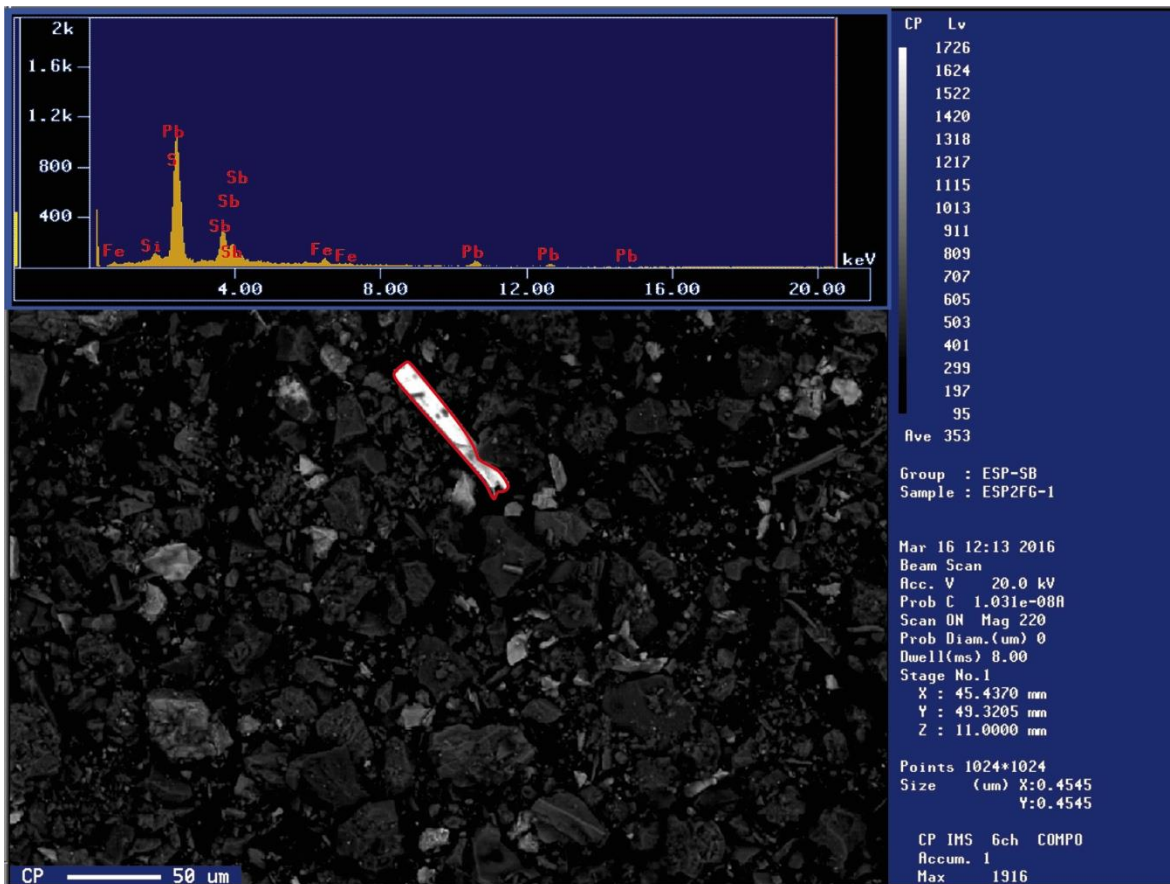


Fig 5.10 Micrografía de muestra ESP2.

Tabla 5.5 Composición química de grano en muestra ESP2.

Elemento	% peso
Sb	29.83
Pb	43.21
S	18.59
Fe	1.544
Si	0.557

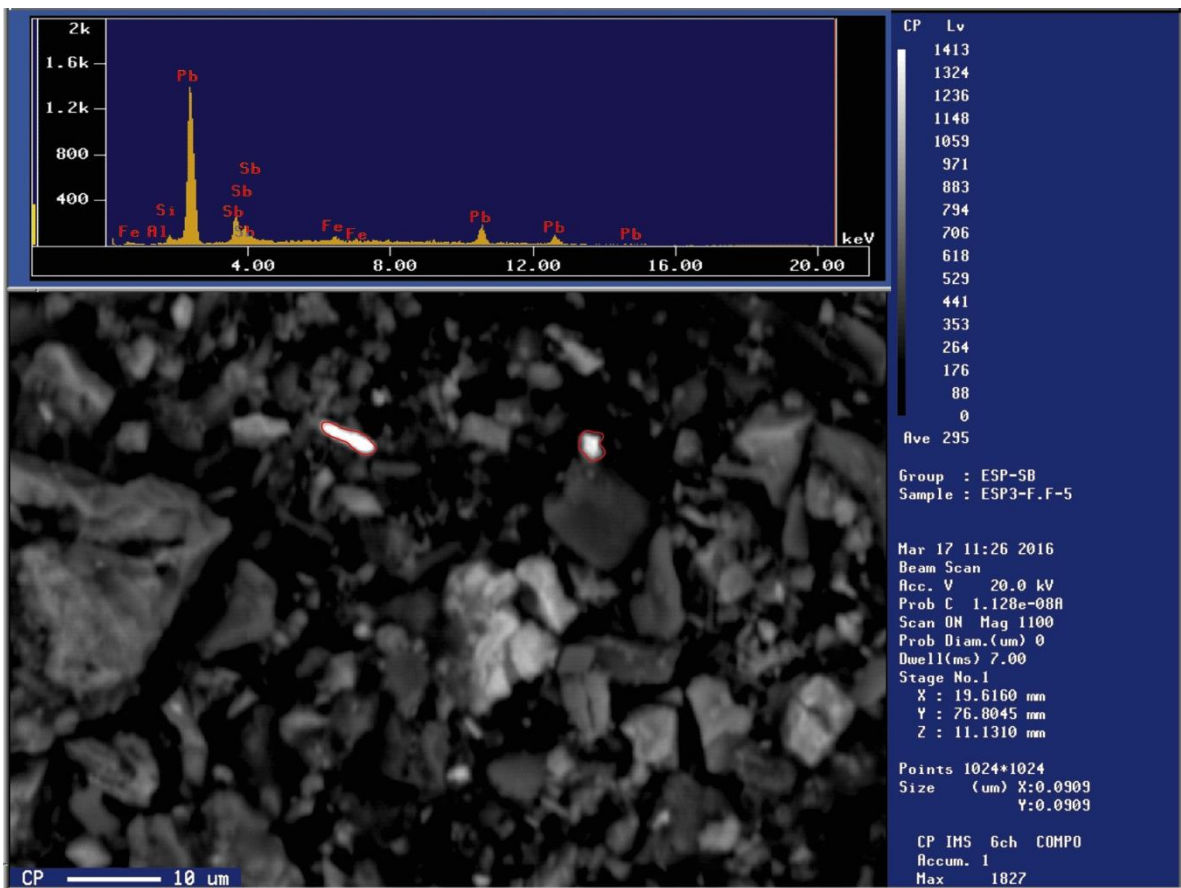


Fig 5.11 Micrografía de muestra ESP3.

Tabla 5.6 Composición química de grano en muestra ESP3.

Elemento	% peso
Sb	26.18
Pb	52.26
S	9.92
Fe	4.338
Si	1.19

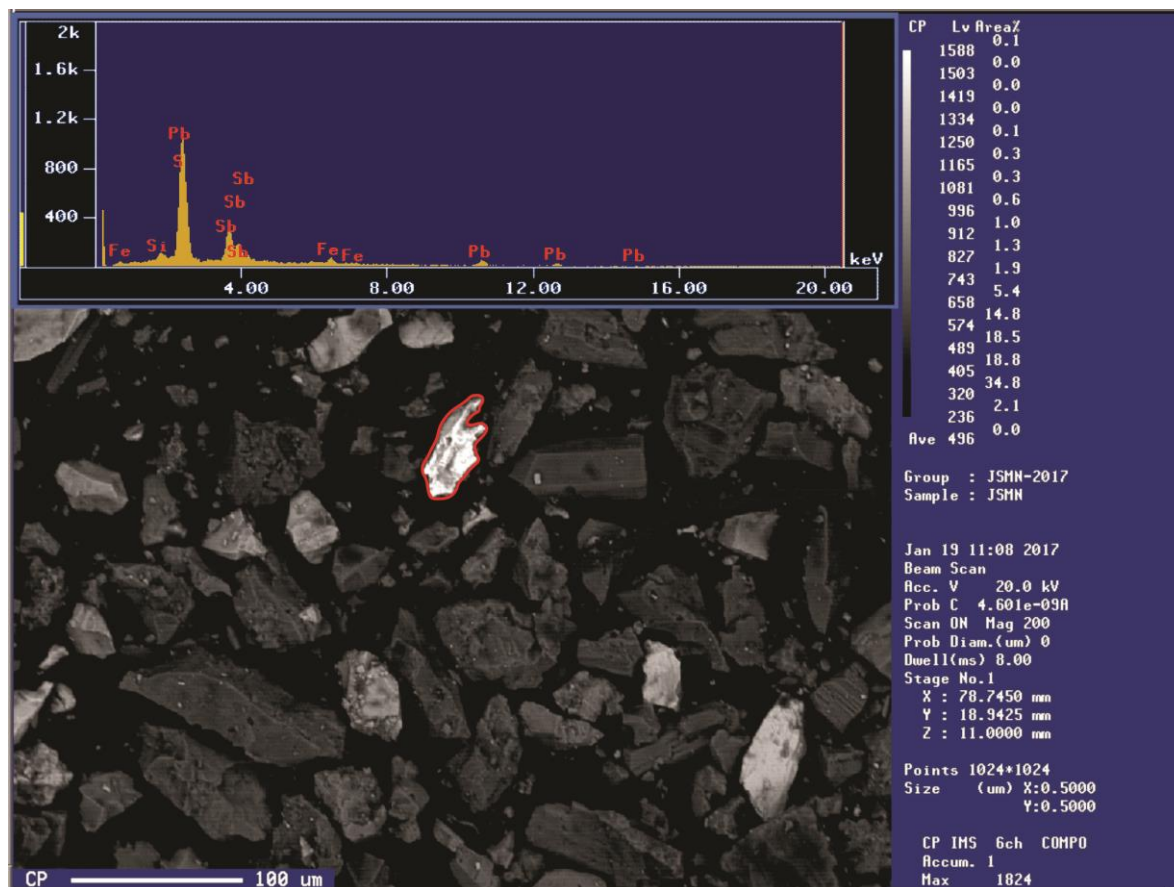


Fig 5.12 Micrografía de muestra JSMN.

Tabla 5.7 Composición química de grano en muestra JSMN.

Elemento (muestra)	% peso
Sb	16.54
Pb	71.81
S	7.64
Fe	3.712
Si	1.29

Debido a que el microanálisis se realizó por EDS no es posible establecer las composiciones estequiométricas precisas, sin embargo se calcularon las proporciones molares y se compararon con el trabajo de Moelo et al (2008) para estimar la posible identidad de los minerales con Sb. Los cálculos se presentan en el anexo VI.

Los granos analizados en las 4 muestras tienen una composición química variable. En base al número de átomos de sus fórmulas teóricas y a las proporciones observadas se puede inferir que la muestra ESP1 puede corresponder a galena (PbS) sin embargo el contenido de Sb es muy alto y el de S bajo (Fig 5.4)(Criddle y Stanley, 1993). Lueth et al (2000) reportan contenidos de Sb en galena que van de 0.10 a 7.2%, mientras que en esta muestra son de 19-20%, de acuerdo a Moelo et al (2008) la sustitución de Pb por Sb es limitada en la galena y no se ha probado en sulfosales de Pb. Asimismo, de acuerdo a los contenidos elementales el segundo grano podría ser boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{14}$), robinsonita ($\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), falkmanita ($\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$), heteromorfitita ($\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{19}$), en la muestra se observan contenidos mayores de Pb pudiendo explicarse por el enriquecimiento de este elemento en diversas sulfosales de la localidad de Zimapán (Villaseñor *et al.*, 1987). La muestra ESP2 puede corresponder a la jamesonita ($\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$) (Tabla 5.8), sin embargo puede existir la sustitución de Pb^{2+} por Fe^{2+} (limitada) (Moelo *et al.*, 2008), lo cual podría corresponder a otra sulfosal de Pb (como boulangerita) con impurezas de Fe. Tovar et al (2009) reportan boulangerita en jales de Zimapán con contenidos de Fe que van de 3.63 a 6.44%. Los resultados del microanálisis para la muestra ESP2 indican que puede existir algún elemento que no fue identificado debido a que no se obtuvo el 100%, por lo que es necesario hacer los análisis por WDS para su identificación y clasificación precisa.

La muestra JSMN tiene un deficiencia de S importante, por lo que se infiere que podría faltar la identificación de un elemento que compense la mayor cantidad de cationes, como se observa en la tabla 5.7, esta muestra tiene un % de Pb semejante a ESP1, sin embargo la deficiencia de S podría deberse a procesos de intemperismo, para lo cual es necesario realizar microanálisis más precisos por WDS. En la Fig 5.11 se observa que los granos identificados son muy pequeños por lo que podría existir mayor error en el análisis, para esta muestra (ESP3) el contenido de S es deficiente, sin embargo los contenidos de Sb y Pb pueden ser similares a los reportados (Tabla 5.8).

Por otro lado, la minera “El Espíritu” reporta la presencia exclusiva de estibinita (Sb_2S_3) en sus concentrados, identificada mediante mineragrafía. Este sulfuro es la mena principal de Sb, sin embargo muchas veces los métodos de beneficio no son tan eficientes como para separar todo el mineral de interés, por lo que cierto porcentaje termina en los residuos. En los jales provenientes a la minera “El Espíritu” (ESP1, ESP2 y ESP3) no se identificó estibinita, aunque no se descarta como una de las fuentes primarias de Sb dentro de los jales. Un estudio realizado por Majzlan et al (2011) describe la ausencia de estibinita en los residuos mineros analizados (Pezinok, Eslovaquia), lo cual se atribuyó a la rápida oxidación de este sulfuro, esto es consistente con el trabajo realizado por Nomade-Courtin et al (2012), en el cual los sulfuros de Sb son abundantes al inicio de depósito en las presas, sin embargo no se observaron durante el estudio relictos de este sulfuro.

Tabla 5.8 Composición química reportada para jamesonita y boulangerita.

Elemento (Jamesonita referencia, Chang <i>et al.</i>, 1987)	% peso
Sb	33.59
Pb	41.15
S	21.84
Fe	2.89
Elemento (Boulangerita referencia, Villaseñor <i>et al.</i>, 1987)	% peso
Sb	25.26
Pb	54.67
S	18.75

En este estudio no se identificaron minerales secundarios de Sb, sin embargo podrían estar presentes en bajas proporciones dificultando su detección. Los minerales secundarios de Sb derivados estibinita (Sb_2S_3) más comunes son la kermesita ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) y cervantita ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$), mientras que la bindhemita ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) está asociada preferentemente a la oxidación de sulfosales de Pb. Estas fases pueden jugar un rol importante en la solubilidad del Sb en las zonas oxidadas de los jales (Majzlan *et al.*, 2011; Roper *et al.*, 2012). Villaseñor *et al.* (1987) observaron mediante microscopio electrónico de barrido fragmentos de boulangerita proveniente de la chimenea “Las

Animas” (Distrito de Zimapán), la cual tenía evidencias de alteración supergénica por la presencia de bindhemita $Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$.

5.2. Distribución elemental del Sb

Se presentan los mapeos de distribución elemental en los cuales se comparan diversos granos en donde se superponen los contenidos de Sb con los de otros elementos. Con estos análisis se busca dar una aproximación a las fases donde se asocia el Sb y como se distribuye en la mineralogía principal de las muestras.

Debido a la baja proporción del Sb en la mayoría de las muestras se realizó una ampliación de una zona en particular con el fin de distinguir el contorno del grano. En las figuras se señalan solo algunos de los granos donde se asocia el Sb. Los mapeos elementales originales se reportan en el Anexo VII.

En general se observa que la asociación Sb-Al-Si tiene la mayor proporción modal en las muestras analizadas (Fig 5.13 y 5.16), indicando una asociación con minerales silicatados y/o aluminosilicatados, los cuales, de acuerdo a la mineralogía encontrada e inferida puede corresponder a feldespatos, arcillas primarias y/o secundarias. No se observa una zonación en los granos con fases Sb-Al-Si, la distribución del Sb es homogénea.

Los jales de la mina “El Espíritu” (ESP1 y ESP2) provienen de material extraído del Cerro de los lirios (se desconoce si la muestra ESP3 proviene de la misma área), ahí aflora la Formación Las Trancas con espesores calculados de cerca de 800m y una litología dominada por lutitas calcáreas, en general diversas rocas del distrito minero de Zimapán son pelíticas, por lo que las fases ricas en aluminio son esperables

(Carrillo-Martínez y Suter, 1982; Alejo, 2014). Sin embargo se requieren estudios mineralógicos más detallados para explicar las asociaciones del Sb con estas fases.

A modo de comparación en la fig 5.15 se muestra el mapeo del As para la muestra ESP1. Los granos donde es más clara la asociación de Sb se observa en fases con Al-Si (aunque en baja proporción), este comportamiento no se observa para el As, el cual está más concentrado en fases de Fe-S y Fe-As-S. Esta tendencia es observable en ESP1 y ESP2. De acuerdo a Dissanayake (1976) el Sb se acomoda mejor en las estructuras de los silicatos, a diferencia del As. De manera general no se observa en los mapeos un traslape entre el Sb y As, sin embargo se sabe que ambos se asocian a fases similares (como los óxidos/hidróxidos de Fe) aunque por mecanismos distintos (Fawcett *et al.*, 2015).

Los minerales carbonatados son muy abundantes en este tipo de yacimientos. En general se sabe poco sobre las asociaciones del Sb con estos minerales, sin embargo se identificó un punto con fases Sb-Al-Ca siguiendo la forma y contorno del grano (Fig 5.14). Esto no se observa en todos los granos que se presumen puedan corresponder a calcita u otro carbonato.

Se muestra que las zonas donde el Sb está más concentrado es en las fases Sb-S y Pb-S (Fig 5.15 y 5.17 respectivamente), pudiendo corresponder a la presencia de sulfuros y sulfosales.

En la muestra ESP3 se observan evidencias de intemperismo, como bordes de oxidación de sulfuros, granos más porosos y tamaño más fino. En esta muestra el Sb se encuentra distribuido en menos granos (respecto a ESP1 y ESP2), pero se siguen

identificando fases con Al (Fig 5.18), sin embargo, estos ya presentan evidencias de alteración. En la fig 5.19 se identificaron zonas con Sb-Fe y Sb-Fe-Sb, indicando procesos de oxidación y la asociación de Sb con las fases secundarias generadas en los jales. El antimonio no parece concentrarse en los bordes de oxidación, donde se espera la generación de óxidos de Fe y Al, sin embargo debido a la escala y al bajo contenido de este en las muestras, distinguir estas interacciones y distribución de manera clara es difícil.

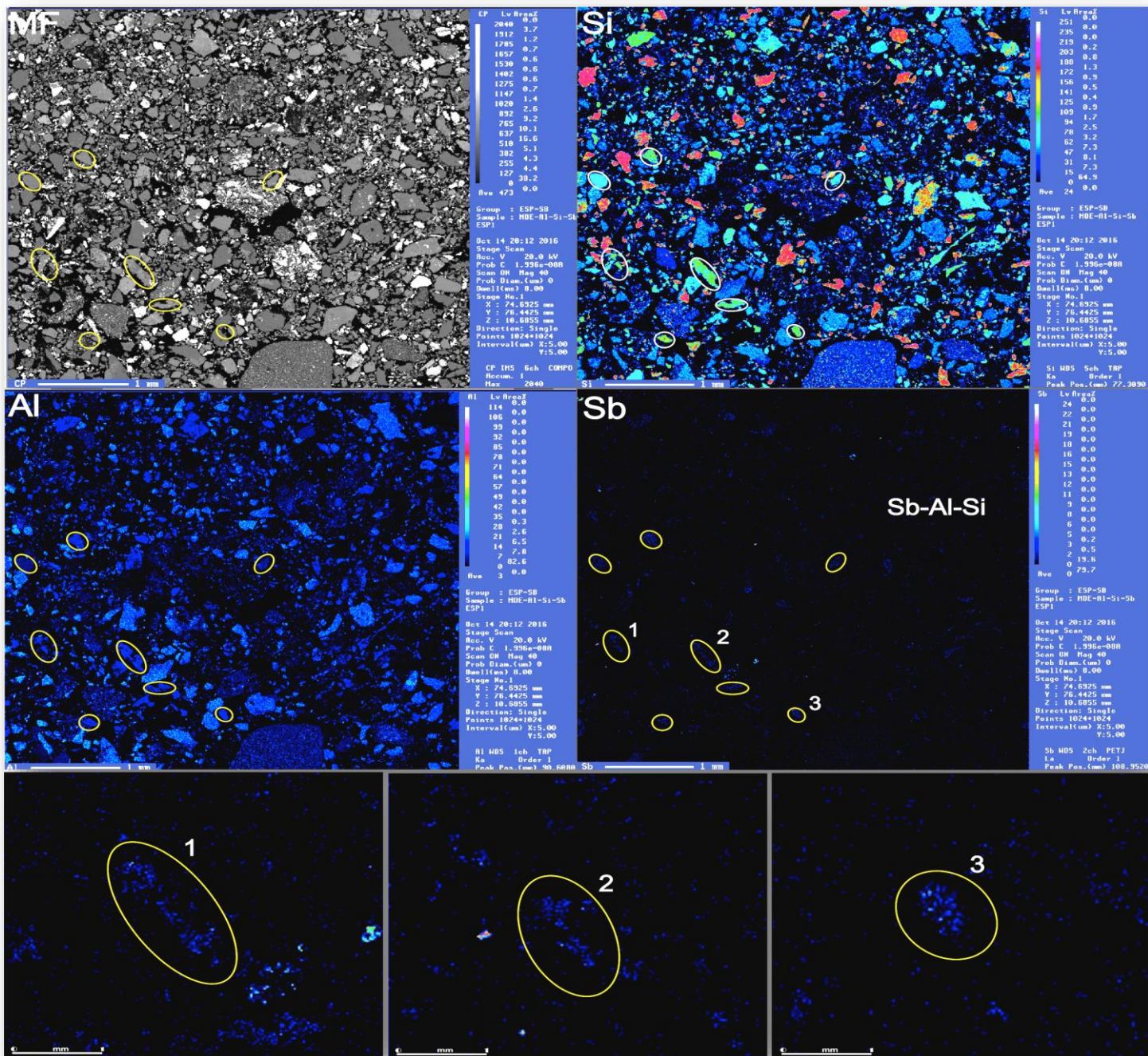


Fig 5.13 Mapeos de distribución elemental muestra ESP1 donde se identificaron granos con fases de Sb-Al-Si. Nota: Se muestra una ampliación de los granos 1, 2 y 3. MF= micrografía con electrones retrodispersados.

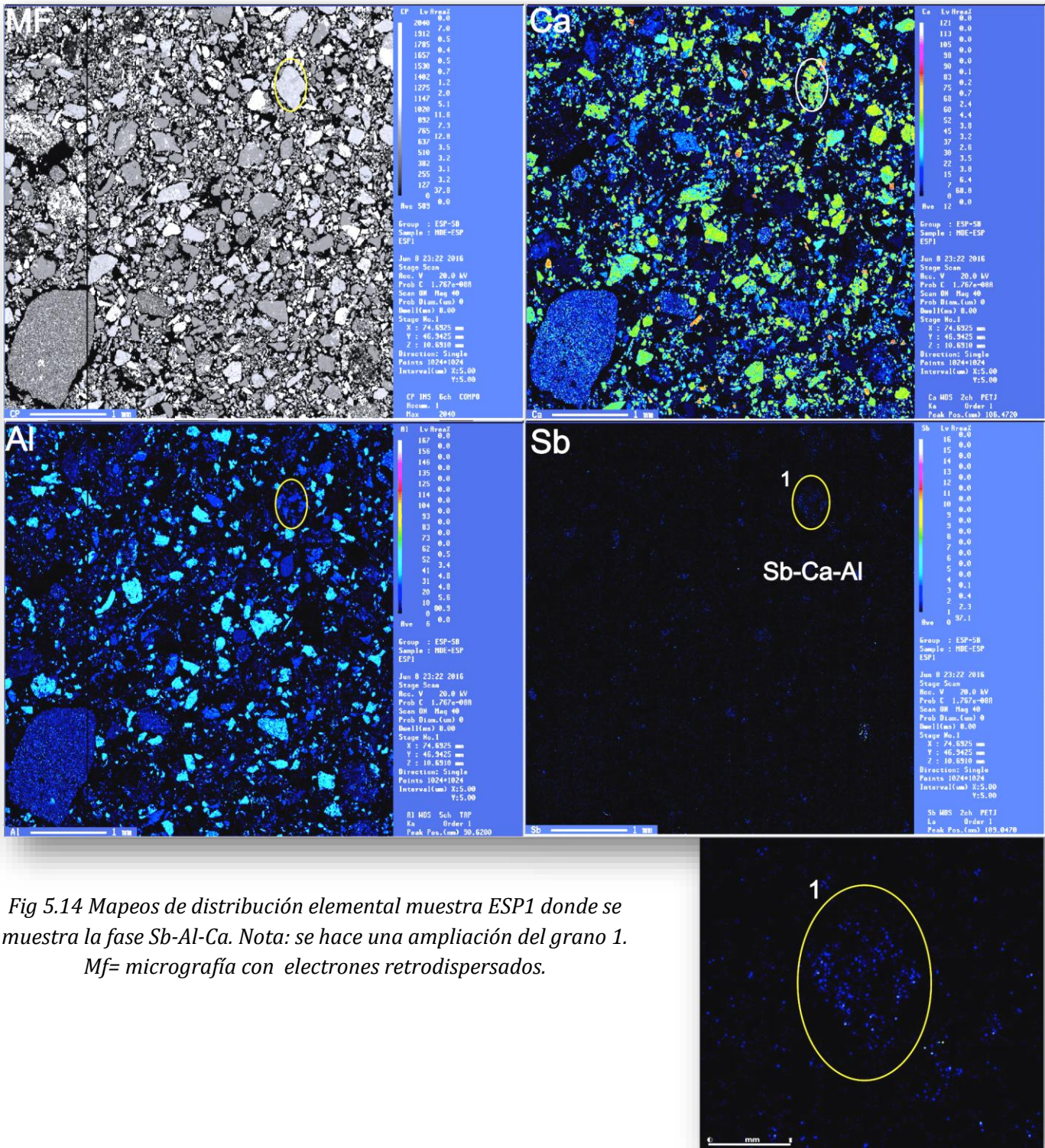


Fig 5.14 Mapeos de distribución elemental muestra ESP1 donde se muestra la fase Sb-Al-Ca. Nota: se hace una ampliación del grano 1. Mf= micrografía con electrones retrodispersados.

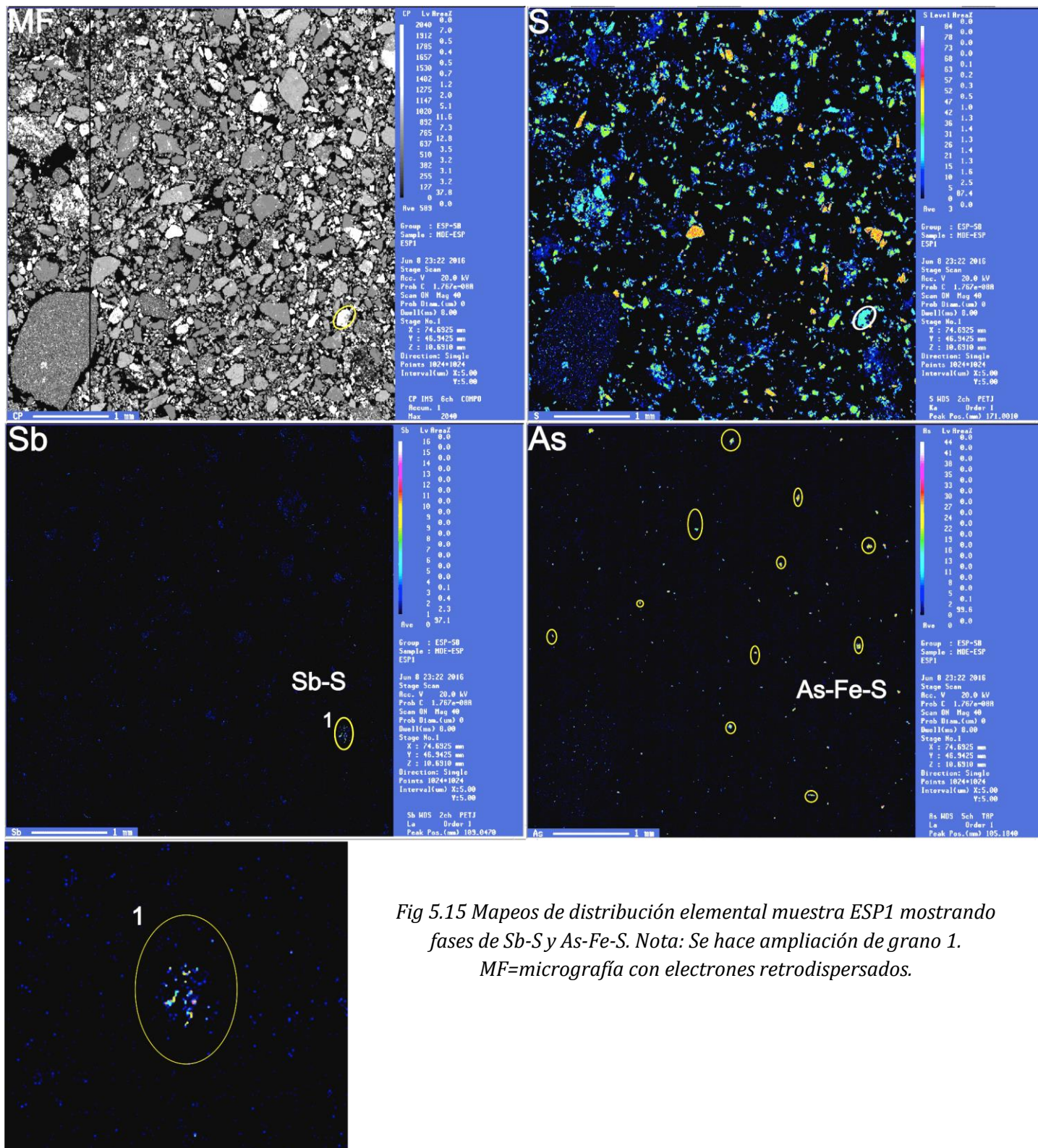


Fig 5.15 Mapeos de distribución elemental muestra ESP1 mostrando fases de Sb-S y As-Fe-S. Nota: Se hace ampliación de grano 1. MF=micrografía con electrones retrodispersados.

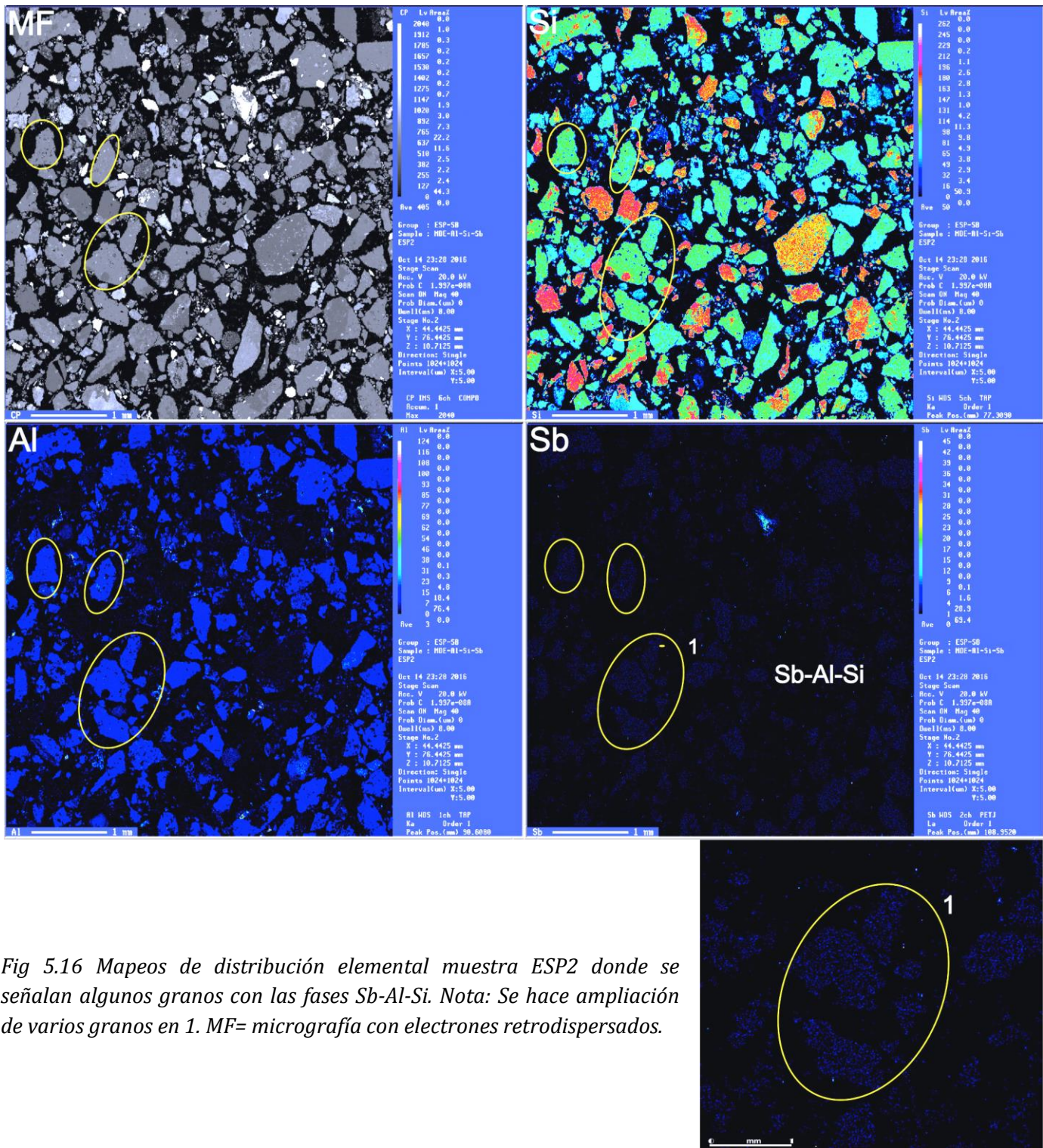


Fig 5.16 Mapeos de distribución elemental muestra ESP2 donde se señalan algunos granos con las fases Sb-Al-Si. Nota: Se hace ampliación de varios granos en 1. MF= micrografía con electrones retrodispersados.

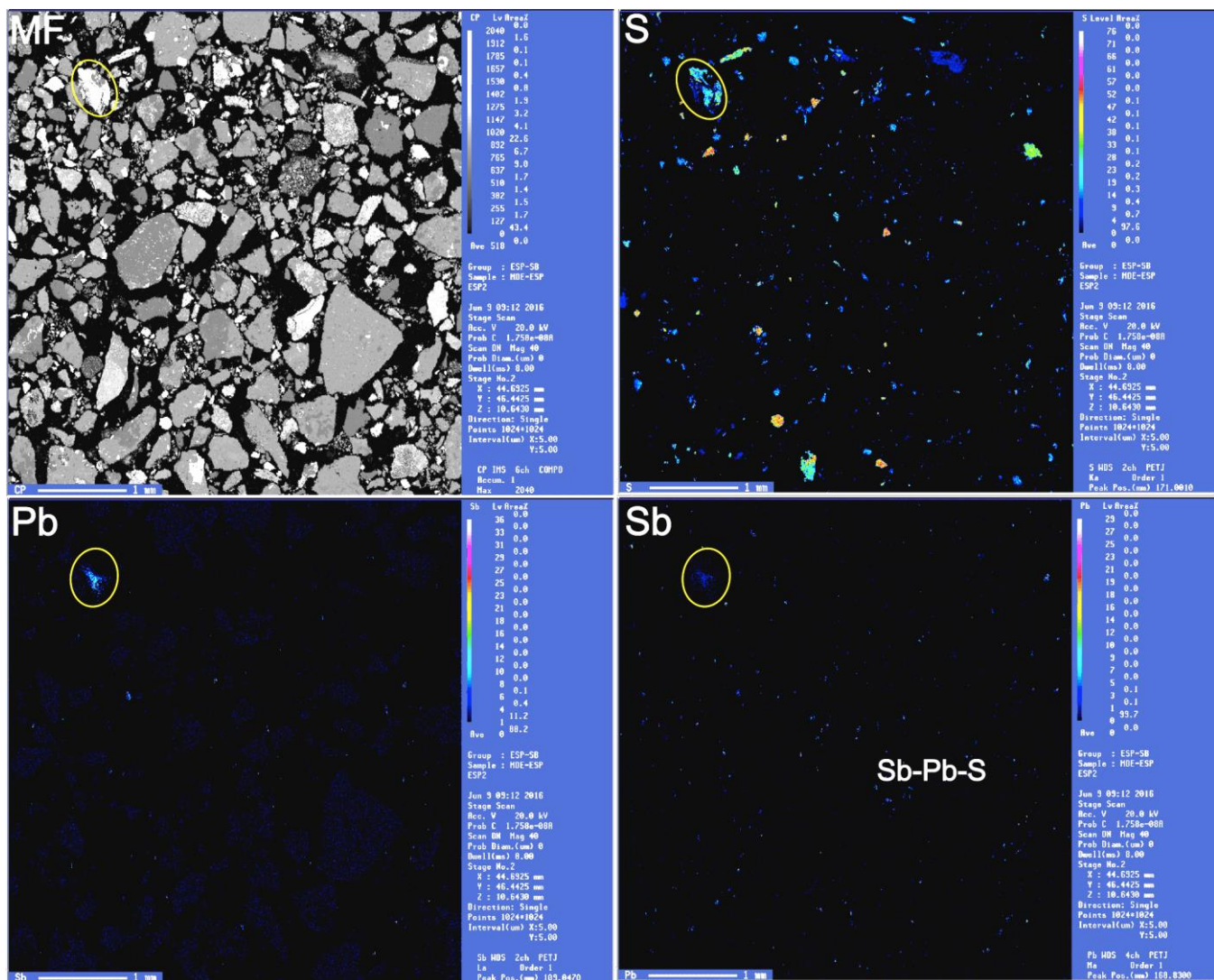


Fig 5.17 Mapeos de distribución elemental muestra ESP2 donde se señalan un grano con las fases Sb-Pb-S. MD=micrografía de electrones retrodispersados.

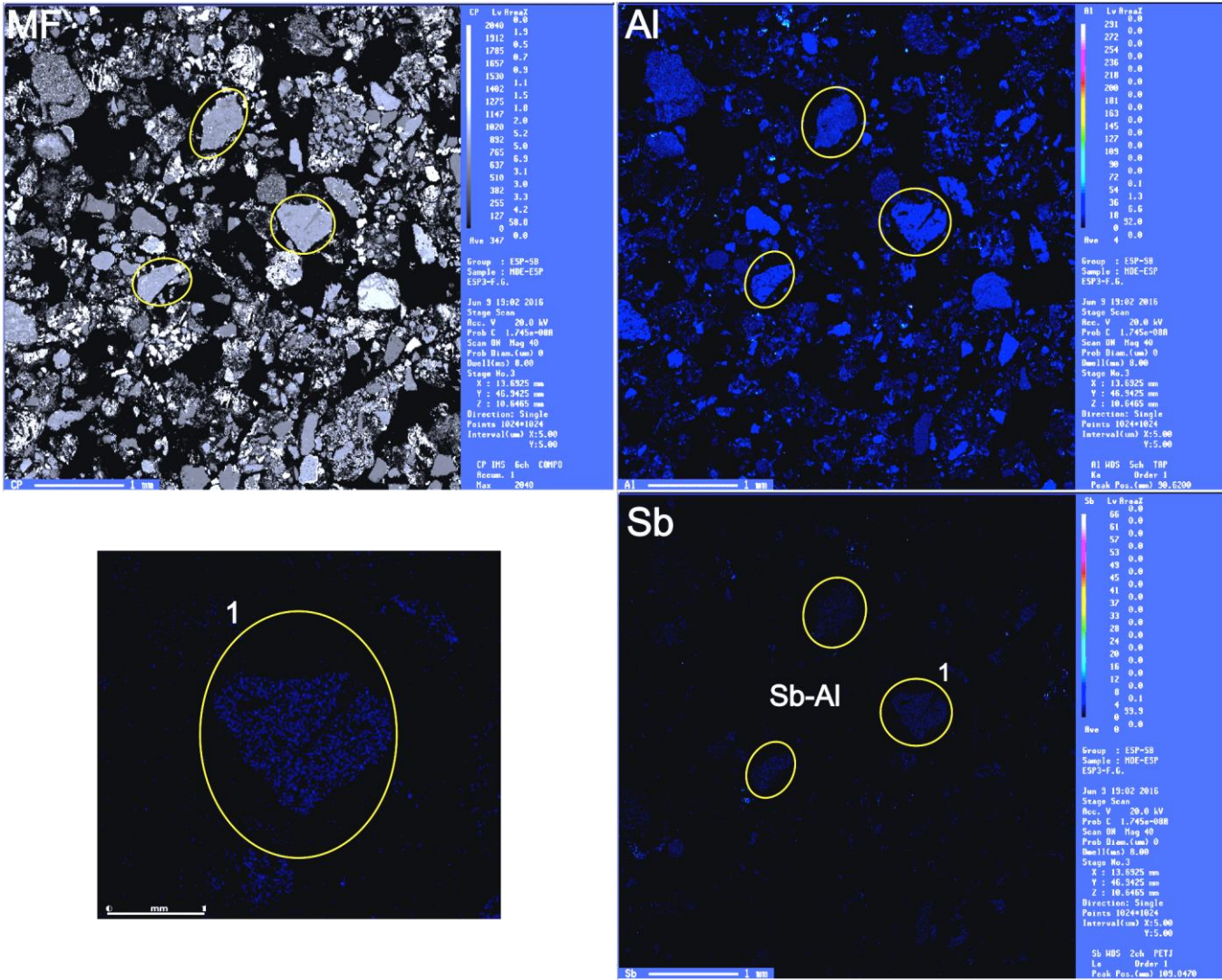


Fig 5.18 Mapeos de distribución elemental muestra ESP3 donde identificaron granos con fases Sb-Al.
Nota: Se hace una ampliación de grano en 1. MF=micrografía con electrones retrodispersados.

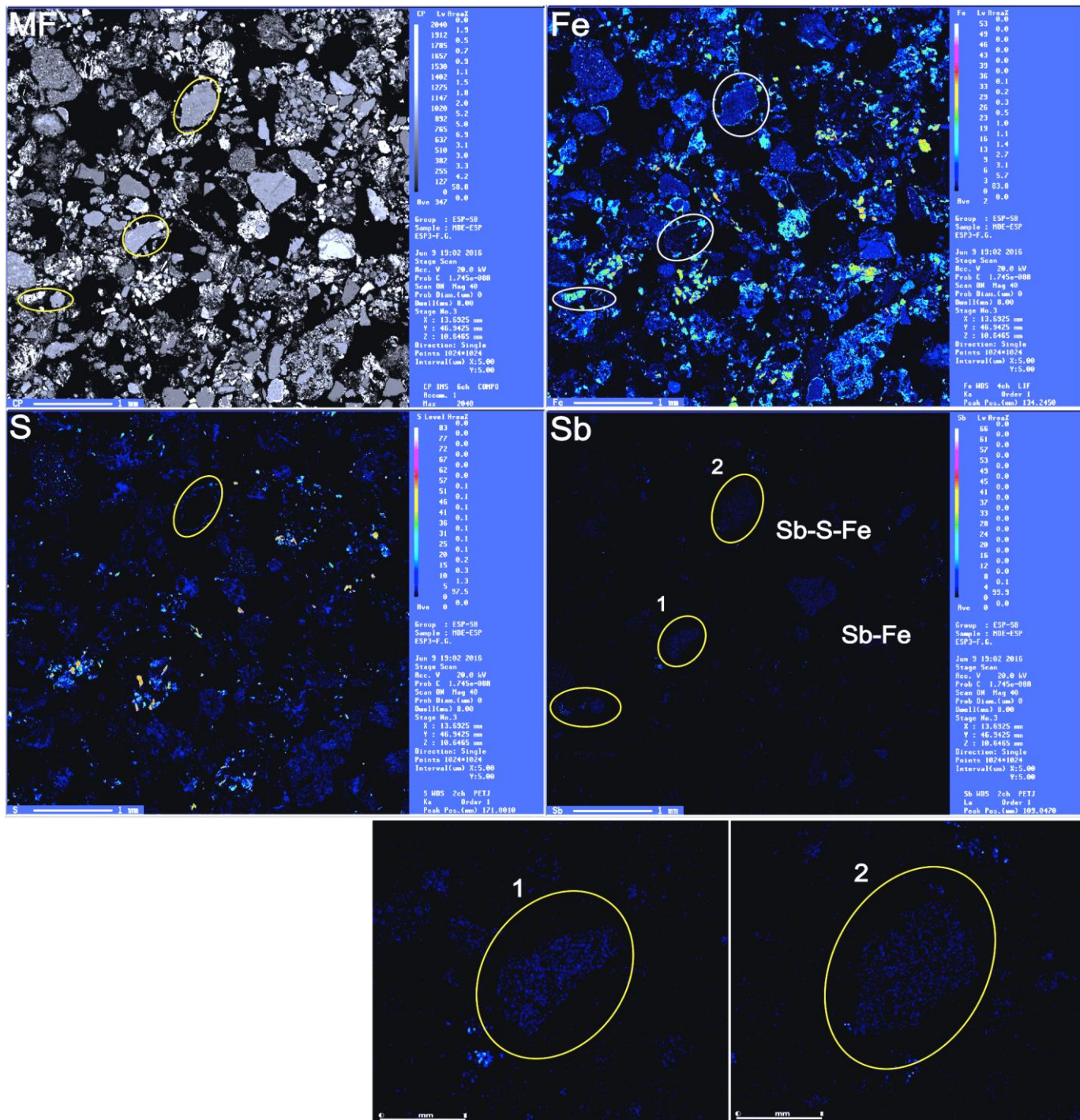


Fig 5.19 Mapeos de distribución elemental muestra ESP3. Nota: se hace ampliación de granos con fases Sb-Fe (1) y con Sb-Fe-S (2). MF=micrografía con electrones retrodispersados.

5.3 Contenidos de Sb

5.3.1 Digestión pseudototal

Los resultados de la digestión con agua regia nos dan concentraciones menores a los obtenidos en la FRX debido a que esta mezcla ácida no destruye toda la matriz silicatada, quedando una fracción de Sb remanente. Los resultados de estas digestiones fueron utilizadas como método de control para las extracciones secuenciales. Los contenidos elementales (incluyendo al Sb) del material de referencia se incluirán en el anexo III. Se observa una pobre recuperación del Sb(respecto a la concentración reportada) en el material certificado. Así mismo, se debe considerar que el NIST 2710 es un suelo mientras que las muestras estudiadas son residuos mineros.

Tabla 5.9 Contenidos pseudototales de Sb en las muestra.

Clave	Absorción atómica (mg/Kg)	FRX (mg/Kg)
ESP1	867	1027.1
ESP2	597	935.3
ESP3	863	985.4
JSMN	778	741.5
Jal rojo	4.1	n.d.
Montana soil	13.78	n.d.

n.d.= no detectable

5.3.2 Extracciones secuenciales

Las muestras menos oxidadas (ESP1, ESP2 y JSMN) presentan una similitud en las proporciones de Sb en cada fracción, lo que es consistente con los resultados de DRX, mostrando una mineralogía similar. Asimismo, se observa esta tendencia entre las muestras ESP3 y Jal rojo, las cuales tienen características fisicoquímicas distintas (mayor contenido de SO_4^{2-} y pH más bajo en el jal rojo, mineralogía secundaria presente). No es posible establecer conclusiones sobre el comportamiento geoquímico del Sb respecto al tiempo (depositación) en los jales, ya que a pesar de hacer una comparación entre las diferentes muestras, la diferencia en la mineralogía, la época y método de extracción, entre otros factores condicionan su comportamiento. Sin embargo, esta comparación nos ayuda a establecer las fases lábiles o con mayor potencial a ser liberadas a corto plazo (soluble, intercambiable y ácido-soluble), así como las fases sensibles a cambios en las condiciones ambientales, lo cual se debe tener en cuenta para la remediación o para la preparación de nuevos bancos de residuos.

En general se tiene la siguiente tendencia **F.R.1** (50.64-68.21%)> **F. Residual** (17.42-19.13%)> **F.R.2** (5.23-14.42%)> **F.A.** (4.08-19.69%)> **F.I.** (4.58-5.65%)> **F.O** (0.212-1.472%)> **F.S** (0.274-0.53%), para las muestras ESP1, ESP2 y JSMN. En el caso de las muestras ESP3 y Jal rojo la tendencia es similar pero los % obtenidos en cada fracción son distintos **F.R.1** (77.5-84.15%), **F. Residual** (3.074-8.187%), **F.R.2** (10.63-11.78%), **F.A.** (4.08-19.69%) **F.I.** (4.58-5.65%), **F.O** (0.556-0.753%), **F.S** (0.058-0.1798%).

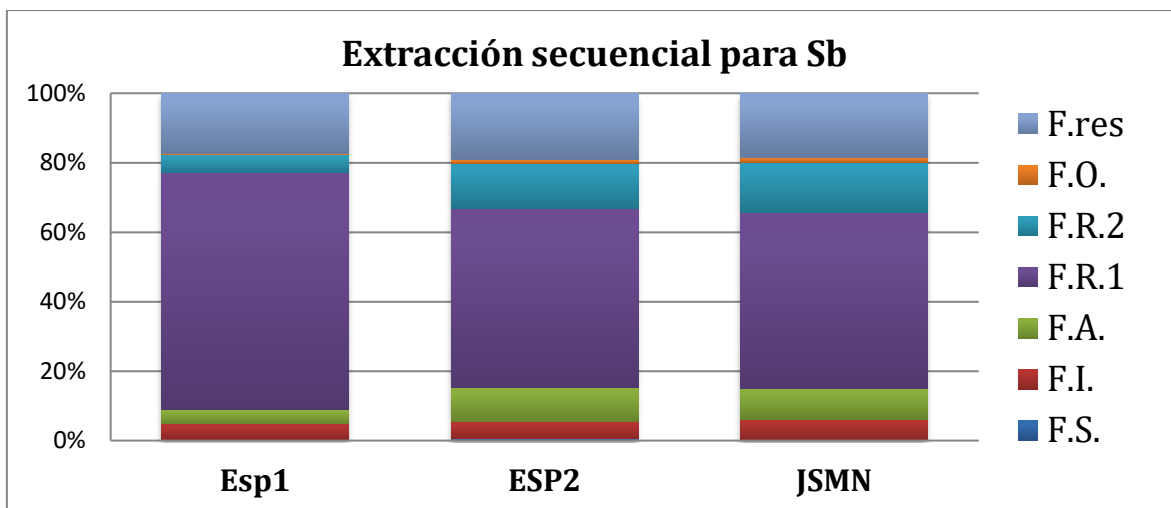


Fig 5.20 Contenidos de Sb en las fracciones de muestras poco oxidadas.

F.S=fracción soluble, F.I.=fracción intercambiable, F.A.= fracción ácido soluble, F.R.1= fracción reducible(poco cristalinos), F.R.2.= fracción reducible (cristalinos), F.O.= fracción oxidable, F.R.=fracción residual.

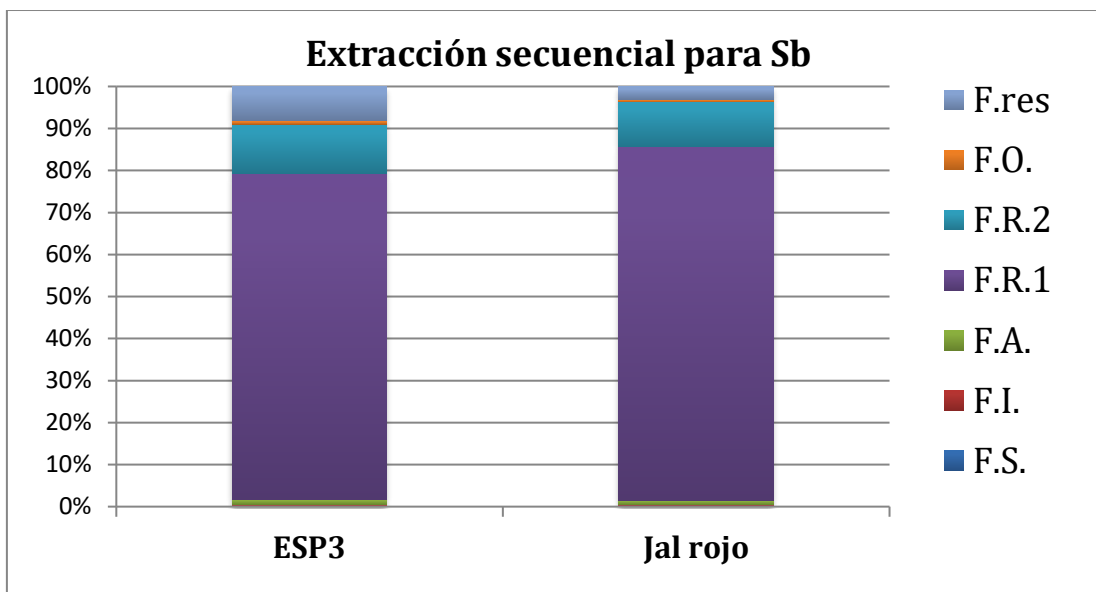


Fig 5.21 Contenidos de Sb en las fracciones de muestras más oxidadas.

F.S=fracción soluble, F.I.=fracción intercambiable, F.A.= fracción ácido soluble, F.R.1= fracción reducible(poco cristalinos), F.R.2.= fracción reducible (cristalinos), F.O.= fracción oxidable, F.R.=fracción residual.

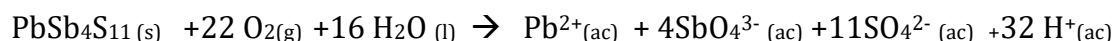
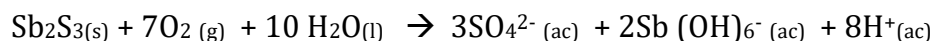
5.3.3 Análisis de fracciones

- Fracción soluble

Los contenidos de Sb en esta fracción son mayores en las muestras ESP1 y ESP2 respecto a la muestra ESP3 (Fig 5.22-5.21), la cual tiene una concentración total de Sb similar, lo que podría indicarnos la presencia de especies más solubles en las muestras con menor grado de intemperismo.

Esta fracción representa las especies más disponibles de Sb, que pueden liberarse por la disolución de fases muy solubles a las que esté asociado o de la disolución de minerales secundarios. De acuerdo a Fawcett et al (2015) varios de los minerales secundarios de Sb más comunes en los residuos mineros (como FeSbO_4 , $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ y $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) una vez formados son relativamente insolubles. Contrario a lo reportado por Roper et al (2012), quienes establecen que las fases de Sb-S son inestables al ser expuestas al oxígeno, formando especies que son considerablemente más solubles.

La generación de especies solubles de Sb se puede explicar por la oxidación de los sulfuros y sulfosales. El Sb_2O_5 es fácilmente disuelto en soluciones acuosas produciendo la especie $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, la cual es muy común en cuerpos de agua naturales y puede existir en un amplio rango de pH, mientras que el Sb_2O_3 es menos soluble debido a la formación de $\text{Sb}(\text{OH})_3$ (Herath *et al.*, 2017). Las reacciones de disolución oxidativa de la estibinita (Herath *et al.*, 2017) y boulangerita (Kossoff *et al.*, 2012) se presentan a continuación:



De acuerdo al rango de valores de pH medido en las muestras (2.50-8.40) y Eh (135.5-510.2mV) podemos inferir que la especie $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ es la predominante, de acuerdo al diagrama pH-Eh teórico (Fig 2.1), lo que es consistente con los procesos de oxidación de minerales primarios de Sb, resultando en una especie soluble y más móvil.

Los contenidos de Sb en esta fracción exceden los límites recomendados por la EPA y la OMS (0.006 mg/ y 0.002mg/L respectivamente) para agua de uso y consumo humano.

- Fracción intercambiable

Los contenidos de Sb en esta fracción es similar entre las muestras con menor grado de oxidación, mientras que para las muestras ESP3 y Jal rojo la concentración de Sb es menor (Fig 5.20-5.21).

En esta fracción no hay disolución de minerales, por lo que el intercambio iónico sería el mecanismo principal para la extracción. Se infiere que el Sb está como anión y que se asocia con las distintas fases vía interacciones electrostáticas. Se le considera una fracción lábil por la facilidad con la que puede liberarse ante cambios “suaves” en el medio ambiente. Estudios de Xi et al (2009) demuestran una alta capacidad de algunas arcillas para adsorber Sb, lo cual se ve reducido por la presencia de otro

aniones como los NO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} debido a la competencia por los sitios de adsorción con la especie $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

La menor proporción de Sb en esta fracción para las muestras ESP3 y Jal rojo puede deberse a que diversas superficies que están cargadas dependen del pH, por lo que al tener un menor pH podría modificar la eficiencia con la que se retiene el Sb. Asimismo puede deberse a la alteración de las fases primarias con la capacidad para adsorber al Sb.

- Fracción ácido-soluble

Las muestras ESP1, ESP2 y JSMN son las que tienen mayor proporción de Sb respecto a los contenidos obtenidos para ESP3 y Jal rojo (Fig 5.20-5.21), esto es consistente con los procesos de neutralización que se pueden generar durante el intemperismo. Asimismo, dado que esta fracción está sujeta a cambios en el pH por la oxidación de sulfuros que es neutralizada por disolución de minerales carbonatados, puede resultar en la liberación de Sb, entre otros elementos asociados a estas fases. No se cuenta con información sobre el mecanismo por el cual el Sb se asocia a los minerales carbonatados.

Se sabe que además de la disolución de carbonatos algunas arcillas pueden alterarse con los cambios en el pH como la vermiculita liberando diversas especies (Dold, 2003), por lo que una parte de la concentración de Sb en esta fracción puede ser el remanente de la fracción intercambiable.

- Fracción reducible

El contenido de Sb en esta fracción es el dominante tanto para las muestras poco oxidadas (ESP1,ESP2 y JSMN) como las de mayor grado de intemperismo (ESP3 y Jal rojo), sin embargo se puede observar una mayor proporción para las muestras ESP3 Y Jal rojo, lo que es consistente con la mineralogía predominantemente secundaria y los pH más ácidos en las muestras (Fig 5.20-5.21).

Esta fracción está dirigida a la disolución de fases inestables en ambientes reductores, se sabe que principalmente los óxidos e hidróxidos responden a estas características. El punto de carga cero y área superficial de las fases oxidadas de Fe permite la retención de aniones a pH ácidos, favoreciendo así la adsorción de especies aniónicas, de Sb (Martínez-Llado *et al.*, 2008). En un estudio realizado por Ritchie *et al.* (2013) se establece que el Sb se asocia con los óxidos/oxihidroxidos de hierro formando complejos de esfera interna.

Armienta *et al.* (2012) reportan mayores concentraciones de Sb en las muestras más “ácidas” respecto a las de mayor pH, pudiendo deberse a la sorción en óxidos y oxihidroxidos a pH menores y la desorción a pH mayores. Leuz *et al.* (2006) estudiaron la adsorción de Sb(V) en goetita, y determinaron que la máxima adsorción ocurre a pH menores de 7.

El buffer de oxalato (en condiciones de obscuridad) puede disolver fases amorfas de goetita, schwertmannita, ferrihidrita, óxidos de Al, y puede disolver parcialmente a la jarosita. En la fracción extraída con el buffer de oxalato (luz) se disuelven todas las

fases secundarias de Fe, así como los óxidos primarios (Dold,2003).

Courtin-Nomade et al (2012) reportan la asociación de Sb con jarosita mediante la sustitución de Sb^{5+} por Fe^{3+} . De acuerdo a los resultados obtenidos en la DRX, la jarosita es identificada en relativamente altas proporciones en las muestras ESP3 y Jal rojo, por lo que los contenidos de Sb en la fracción pueden provenir de la asociación con la jarosita.

Aunque no se identificaron minerales secundarios de Sb, la alta proporción de este en la fracción reducible podría indicar la formación de pequeñas cantidades de óxidos de Sb. Okkenhaug et al (2011) obtuvieron altas concentraciones de Sb en la fracción extraída por oxalato-ácido ascórbico, mayor a lo esperado por fenómenos de sorción exclusivamente. Asimismo, Leuz (2006) demuestra que los compuestos de Sb tales como Sb_2O_3 y $KSb(OH)_6$ son completamente disueltos con el buffer de oxalato.

Algunas soluciones para limitar la oxidación de sulfuros en los jales y evitar la formación de drenaje ácido es inundándolos o enterrarlos, sin embargo las fases sensibles a los ambientes reductores pueden desestabilizarse, liberando a los elementos; como el Sb, y afectando a largo plazo los cuerpos de agua (Jamieson *et al.* 2015).

- Fracción Oxidable

En general no se obtuvieron altas concentraciones de Sb en esta fracción. A pesar de que también se le asocia a la disolución parcial de sulfuros, se ha comprobado que muchos sulfuros primarios son liberados por digestión ácida, incluida la estibinita (Sb_2S_3) y la tetraedrita ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) (Chao y Sanzolone, 1977).

La alta afinidad del Sb con los grupos OH^- limita la complejación con ligantes orgánicos, por lo que se puede explicar los bajos contenidos de Sb en esta fracción (Herath *et al.*, 2017).

- Fracción residual

La digestión en ácidos fuertes tales como el HNO_3 , HCl o la mezcla de ambos (agua regia) no disuelve todas las matrices de silicatos. Sin embargo puede estimar la cantidad máxima de un elemento que puede ser movilizado por los cambios ambientales. De tal forma que es un aproximado del potencial a largo plazo de un elemento traza de entrar en la biosfera (Rao *et al.*, 2008).

En las muestras con menos evidencia de intemperismo (ESP1, ESP2 y JSMN) se obtuvieron las concentraciones más altas de Sb asociado a esta fracción respecto a las muestras más oxidadas (Fig 5.20-5.21). Es importante considerar que conforme la mineralogía y condiciones fisicoquímicas cambien, el potencial para que un elemento sea liberado será distinto. Sin embargo, los contenidos de Sb pueden variar

considerablemente entre presa y presa, por lo que no podemos aseverar que todas las muestras tuvieron un contenido homogéneo de Sb al momento de su depósito y que este se movilizó con el tiempo (e.g. muestra Jal rojo).

Por otro lado, en un estudio realizado por Hu et al (2016) se estableció que la liberación del Sb de sus minerales primarios (principalmente sulfuros) es altamente favorecida a pH básicos (9-10). Debido a que el Distrito Minero de Zimapán es un ambiente carbonatado la liberación de Sb a largo plazo podría ser promovida.

6. Conclusiones

- Las muestras con mayor grado de intemperismo tienen mayor proporción de minerales secundarios, pH más ácidos, valores más altos de Eh y de conductividad eléctrica, mientras que las muestras con mayor presencia de minerales primarios tienen pH neutro y ligeramente básico y valores menores de Eh y conductividad. Estos resultados son consistentes con la mineralogía determinada.
- Los microanálisis puntuales realizados por microsonda electrónica de barrido indican que la mineralogía primaria de Sb en las muestras corresponde principalmente a sulfosales de plomo.
- De acuerdo a los parámetros de desempeño establecidos la técnica de espectroscopía de absorción atómica por generación de hidruros es adecuada para la cuantificación de Sb en las muestras estudiadas.
- La mineralogía y las condiciones fisicoquímicas repercuten en el comportamiento geoquímico del Sb, lo cual se ve reflejado en su abundancia relativa durante el fraccionamiento (extracción secuencial).

- Las muestras más oxidadas (ESP3 y Jal rojo) tienen menor cantidad de Sb en las fracciones lábiles respecto a las muestras con menor grado de oxidación (ESP1, ESP2 y JSMN), lo cual indica que el Sb pudo ser liberado y movilizado de los jales como resultado de los procesos de intemperismo.
- El mayor porcentaje de Sb se encuentra en la fracción reducible, tanto en las muestras poco oxidadas como en las más oxidadas, por lo que podría ser liberado si las condiciones en los jales se vuelven reductoras.
- La fracción residual tiene también altos contenidos de Sb (principalmente en ESP1, ESP2 y JSMN), lo cual puede estar asociado a la presencia de sulfuros y sulfosales. El riesgo de ser liberado dependerá de la estabilidad del mineral portador y del tiempo de exposición a las condiciones ambientales.
- Los mapeos de distribución elemental obtenidos mediante microsonda electrónica de barrido muestran que aparentemente el Sb no se acumula en zonas particulares de los granos (como en los bordes), presenta una distribución relativamente homogénea. Se encontraron las siguientes asociaciones: Sb-Ca-Al, Sb-Al-Si, Sb-Pb-S, Sb-S y Sb-Fe, de las cuales la fase Sb-Al-Si es la que tiene mayor proporción modal. Esto puede indicar una asociación del Sb con aluminosilicatos primarios y/o arcillas. Sin embargo se

requiere un análisis mineralógico más preciso para establecer la relación del Sb con estas fases y así poder evaluar el potencial para que sea liberado.

- Este trabajo contribuye al entendimiento del comportamiento geoquímico del Sb en jales con diferentes características fisicoquímicas , lo cual puede ser aplicado en otras zonas mineras donde haya una presencia importante de este elemento.

7. Recomendaciones

- Para asegurar una interpretación geoquímica adecuada y mejorar la evaluación de riesgos se debe combinar la aplicación de metodologías como las extracciones secuenciales con estudios mineralógicos más detallados, tal como análisis de fracción fina (<2 micras) por DRX, rutinas más largas para análisis de óxidos/oxihidróxidos y análisis composicionales de minerales con Sb por WDS. Con ello se podrá contar con más información de las fases que puedan liberar al Sb, así como los mecanismos que dominan su retención/movilización en muestras con condiciones fisicoquímicas y mineralogía variable.
- Se deben considerar las fases donde se acumula principalmente el Sb si se espera remediar un sitio de jales históricos, o bien, si se desea conocer las características adecuadas para la preparación de una presa y limitar la propagación de elementos tóxicos al medio ambiente. El mayor contenido de Sb se encuentra en la fracción sensible a los ambientes reductores (en las condiciones de estudio), por lo que se deben evitar los sitios o condiciones deficientes de oxígeno, y considerar el potencial del Sb para ser liberado a pH básicos.
- Debido al creciente mercado de Sb se deben realizar más estudios para conocer los riesgos ambientales a corto y largo plazo, abarcando más zonas del país.

8. Referencias

- Aguilar-Ramírez,C.F., Camprubi, A., Fitz-Díaz,E., Cienfuegos-Alvarado,E.,Morales-Puente, P., 2017,Variación en la composición isotópica del agua meteórica a lo largo de la sección centro-noreste de la Sierra Madre Oriental:Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 69,447-463.
- Alejo-Jiménez, C.A., 2014, Caracterización mineralogical de los minerales de interés económico de la mina El Espíritu, Distrito Minero de Zimapán, Estado de Hidalgo: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, tesis de licenciatura, 83 p.
- Anderson,C.G., 2012, The metallurgy of antimony: *Chemie der Erde* 72, S4, 3-8
- Armienta, M.A., Rodriguez, R., Aguayo, A., Cenicerros, N., Villaseñor, G., Cruz, O., 1997, Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, México:*Hydrology Journal*, 5, 39-46
- Armienta, M.A., Esparza,M.L., López, C.M., Piñeiro, A.E., Sassone, A.H., 2009, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en agua y suelos por el método de absorción atómica con generación de hidruros-FIAS: Argentina, CYTED, 65-92.
- Armienta, M.A., Villaseñor, G., Cruz, O., Aguayo, A., Morton, O., 2012. Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapán, Central Mexico. *Applied Gechemistry* 27, 2225-2237.
- ATSDR,1992. Toxicological profile for antimony and compounds: Agency for Toxic Substances and Diseases Registry: U.S. Public Health Service, 36 p.

- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Weisener, C.G., 2004. The Geochemistry of acid mine drainage. In: Lollar, B.S. (Ed), Environmental Geochemistry. Hollans, H.D., Turekeian, K.K., Treatise on Geochemistry, 9. Elsevier, Amsterdam, 149-204.
- Boyle, R.W., Jonasson, I.R., 1984, The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting: Journal of Geochemistry Exploration, 20, 223-302.
- Brookins, Douglas.G., 1986. Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium. Chemical Geology 54, 271-278.
- Carlin, J.F., January 2012. Antimony, USGS minerals information.
- Carrasco-Velázquez, B.E., Martínez-Hernández, E., Ramírez-Arriaga, E., 2009, Estratigrafía de la Formación El Morro del Paleoceno-Eoceno en Zimapán, Hidalgo
- Carrillo-Martínez, M., Suter, M., 1982 Tectónica de los alrededores de Zimapán, Hidalgo y Querétaro: Libro Guía Excursión Geológica de la Región de Zimapán Hidalgo, México D.F., Sociedad Geológica Mexicana, 22 – 41p.
- Carrillo-Martínez, M., 2000, Hoja Zimapán, con Resumen de la geología de la hoja Zimapán, estado de Hidalgo: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Carta Geológica de México, escala 1:100,000, mapa con texto explicativo.
- Casiot, C., Ujevic, M., Munoz, M., Seidel, J.L., Poulichet-Elbaz, F., 2007. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago(upper Orb basin, France). Applied Geochemistry 22, 788-798.
- Chao, T.T., Sanzolone, R.F., 1977, Chemical Dissolution of Sulfide Minerals: Jour. Research U.S. Geological Survey, 5, 409-412.
- Clevenger, T.E., 1990, Use of Sequential Extraction to Evaluate the Heavy Metals in Mining Wastes: Water, Air, and Soil Pollution, 50,241-254.

- Cooper, Ross.G., Harrison, Adrian.P 2009. The exposure to and health effects of antimony. *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine* 13.
- Craw, D., Wilson, N., Ashley, M.P., 2004. Geochemical controls on the environmental mobility of Sb and As mesothermal antimony and gold deposits. *Applied Earth Science* 113.
- Courtin-Nomade, A., Rakotoarisoa, O., Bril, H., Grybos, M., Forestier,L., Foucher,F., Kunz, M., 2012, Weathering of Sb-rich mining and smelting residues: Insight in solid speciation and soil bacteria toxicity: *Chemie der Erde*, 72 S4, 29-39.
- Criddle,A.J., Stanley,C.J., 1993, *Quantitative Data File Fore Ore Minerals*: London, Chapman & Hall.
- Davidson, C.M., Urquhart, G.L., Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., da Costa Duarte, A: Días Barrientos, E., Grcman, H., Hossack, I., Hursthouse, A.S., Madrid, L., Rodriguez, S., Zupan, Z., 2006. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of harmonized sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 565, 63-72.
- Davis, A., Ruby, M.V.,Bloom, M., Schoof, R., Freemam, G., Bergstrom, P.D., 1996, Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils: *Environ.Sci. Technol*, 30(2) 392-399.
- Denys, Sébastien.,Tack, Karine., Caboche, Julien., Delalaina, Patrice., 2009. Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and digestive fluids. *Chemosphere* 74,711-716.
- Dissanayake, C.B., 1977, A Comparative Study of the Geochemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth in Minerals from a Fractioned Sequence: *J. Natn. Sci. Coun. Sri Lanka*, 5(1), 13-28.
- Dold, B., 2003, Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of cooper sulfide mine waste: *Journal of Geochemical Exploration*,80, 55-68.

- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W., Greenberg, A.E., 2005, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: American Public Health Association, 21st edition.
- Eguiluz, S., García, M.A., Marrett, R., 2000, Tectónica de la Sierra Madre Oriental, México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, LIII, 1-26.
- EPA. Environmental Protection Agency. Mine wastes. NPDWR:U.S.A. 2015: disponible en URL: <http://www.epa.gov>.
- Espinosa, E., Armienta, M.A., 2009, Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapán, a historical polymetallic mining zone of México: *Environ Geol*, 58, 1467-1477.
- Einaudi, M.T., Burt, D.M., 1982, Introduction-Terminology, Classification, and Composition of Skarn Deposits: *Society of Economic Geologist*, 77, 745-754.
- Fawcett, S.E., Jamieson, H.E., Nordstrom, D.K., McCleskey, R.B., 2015, Arsenic and antimony geochemistry of mine wastes, associated waters and sediments at the Giant Mine, Yellowknife, Northwest Territories: *Applied Geochemistry*, 62, 3-17.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W., 2002a, Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*. 57, 125-176.
- Fitz-Díaz, E., Lawton, T.F., Juárez-Arriaga, E., Chávez-Cabello, G., 2017, The Cretaceous-Paleogene Mexican orogeny: Structure, basin development, magmatism and tectonics: *Earth-Science Reviews*, en prensa.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W., 2002b, Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry: *Earth-Science Reviews*, 59, 265-285.
- Figueroa, F., Castro-Larragoitia, J., Aragón, A., García-Meza, J.V., 2010. Grass cover density and metal speciation in profiles of a tailings-pile from a mining zone in Zacatecas, North-Central Mexico. *Environ. Earth Sci.* 60, 395-407.
- Fuentes, E., Pinochet, H., Potin-Gautier, M., & De Gregori, I., 2004, Fractionation and redox speciation of antimony in agricultural soils by hydride generation-atomic

fluorescence spectrometry and stability of Sb(III) and Sb(V) during extraction with different extractant solutions: *Journal of AOAC International*, 87(1), 60–67.

-Gál, J., Hursthouse, A.S., Cuthbert, S.J., 2006, Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils: *Environ Chem Lett*, 3, 149-153.

-García, G., Querol, F., 1991. Description of some deposits in the Zimapán District, Hidalgo: *The Geology of North America*, vol P-3. Economic Geology, México. The Geological Society of America

-Gebel, T., 1997, Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology: *Chemico-Biological Interactions*, 107, 131-144.

-Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures: *Trends in analytical chemistry*, 21, 6+7.

-González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Levresse, G., Tritlla, J., Camprubí, A., 2003, Genetic implications of fluid inclusions in skarn chimney ore, Las Animas Zn-Pb-Ag(-F) deposit, Zimapán, México: *Ore Geology Reviews*, 23, 91-96.

-Goudie, A.S., 2006, Global warming and fluvial geomorphology: *Geomorphology*, 79, 384-394.

-Guberman, D.E., 2016, 2014 Minerals Yearbook, Antimony: USGS, 11p

-Health Canada, 2017, Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. Guideline Technical Document, Antimony: Ottawa, Canada, 3-9pp.

-Henckens, M.L.C.M., Driessen, P.P.J., Worrell, E., 2016. How can we adapt to geological scarcity of antimony? Investigation of antimony's substitutability and of other measures to achieve a sustainable use, *Resour. Conserv. Recy.* 108, 54-62.

-Herath, I., Vithanage, M., Bundschuh, J., 2017, Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport: *Environmental Pollution*, 223, 545-559.

- Hu, X., Guo, X., He, M., Li, S., 2016, A pH-dependent release characteristics of antimony and arsenic from typical antimony-bearing ores: *J. Environ. Sci.* 44, 171-179.

- Hudson-Edwards, K.A., Jamieson, H.E., Lottermoser, B.G., 2011, Mine Wasted: Past, Present, Fututre: *Elements*, 7, 375-380.

- INEGI,1992, Síntesis geográfica del Edo. de Hidalgo: Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, México.

- INEGI, 2001, Carta topográfica Tecozautla F14C68,1:50,000, Hidalgo-Querétaro.

- Jamieson, H., 2011, Geochemistry and Mineralogy of solid Mine Wastes: Essential Knowledge for Predicting Environmental Impact:*Elements*, 7, 381-386.

- Jamieson, H.E., Walker, S.R., Parsons, M.B., 2015, Mineralogical characterization of mine waste: *Applied Geochemistry*, 57,85-105.

- Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C., Hemond,H.F., 2001, Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments:*Environ. Sci. Technol*,35, 2778-2784.

- Koch, I., Wang, L. X., Feldmann, J., Andrewes, P., Reimer, K. J., & Cullen, W. R. (2000). Antimony species in environmental samples. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 77, 111–131.

- Shotykh W, Krachler M, Chen B (2005) Anthropogenic impacts on the biogeochemistry and cycling of antimony. In: Sigel A, Sigel H, Sigel RKO (eds) *Biogeochemistry, availability and transport of metals in the environment, metal ions in biological systems*, vol 44. M Dekker, New York City, 177–203

- Levresse, G., Lopez, G., Tritlla, J., López, Cardellach.E., Chavez, Carrillo. A.,Salvador, Mascuñano. E., Soler, A., Corbella, M., Sandoval,Hernández, G.L., Esquivel-Corona, R., 2012. Phytoavailability of antimony and heavy metals in arid regions: The case of the

Wadley Sb district (San Luis, Potosí, Mexico). *Science of the Total Environment* 42-428, 115-125.

- Leuz, A.K., 2006. Redox Reactions of Antimony in the Aquatic and Terrestrial Environment. Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich.

-Long, L., Rucheng, W., Fanrong, C., Jiyue, X., Peihua,Z., Jianjun, L., 2005, Element mobility during pyrite weathering: implications for acid and heavy metal pollution at mining-impacted sites: *Environ Geol*, 49, 82-89.

-López, P.L., Collado, Mandado, J.M., 2002. Extracciones Químicas Secuenciales de Metales Pesados, Aplicación en Ciencias Geológicas. *Estudios Geológicos* 58, 133-144.

-Lottermoser,B.G., (2003) Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts, 3rd Edition. Springer, Berlin, Heidelberg.

-Lueth, V.W., Megaw,P.K.M., 2000, Systematic Variation in Galena Solid-Solution Compositions at Santa Eulalia, Chihuahua, Mexico: *Economic Geology*, 95, 1673-1687.

-Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, L., Milovská, S., Göttlicher, J., 2007. The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4206–4220.

-Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Bläß, U., Brecht, B., Göttlicher, J., Steininger, R., Hug, K., Ziegler, S., Gescher, J., 2011. A mineralogical, geochemical, and microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near Pezinok, Slovakia. *Am. Mineral.* 96, 1–13.

-Majzlan, J., Michalik, R., 2007, The crystal structures, solid solutions and infrared spectra of copiapite-group minerals: *Mineralogical Magazine*, 71(5), 553-569.

-Martínez, N.V., Turrubiarte, K.L., Flores, L.M., 2000, Comportamiento químico de Pb y Zn en suelos aledaños a una presa de jales. *Sociedad Química de México*.

- Martínez-Lladó, X., Joan de Pablo, Giménez, J., Ayora, C., Martí, V., Rovira, M., 2008, Sorption of Antimony (V) onto Synthetic Goethite in Carbonate Medium: Solvent Extraction and Ion Exchange, 26,189-300.
- Megaw, P.M., Ruiz, J., Titley, S.R., 1988, High-Temperature, Carbonate-Hosted Ag-Pb-Zn(Cu) Deposits of Northern Mexico: Economic Geology, 83, 1856-1885
- Meinert, L.D., Dipple, G.M., Nicolescu, S., 2005, World Skarn Deposits: Society of Economic Geologists, 299-336.
- Mengchang,H., Xiangqin, W., Fengchang, W., Zhiyou, F., 2012, Antimony pollution in China: Science of the Total Environment, 421-422,41-50.
- Mendez, M., Armienta, M.A., 2003, Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico: Geofísica Internacional, 42-1, 131-140.
- Moelo, Y., Makovichy, E., Mozgova, N., Jambor, J.L., Cook, N., Pring, A., Paar, W., Nickel, E., Graeser, S., Karup-Moller, S., Zunic-Balic, T., Mumme, W., Vurro, F., Topa, D., Bindi, L., Bente, K., Shimmizu, M., 2008, Sulfosalt systematics: A review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy: Eur. J. Mineral, 20, 7-46.
- Muller, K., Birgit, D., Morgentern, P., Wennrich, R., 2007, Mobilization of Antimony and Arsenic in Soil and Sediments Samples-Evaluation of Different Leaching Procedures: Water Air Soil Pollut, 183, 427-436.
- Muhammad, B.J., Kachanoski, G., Siddique, T., 2013, A modified sequential extraction method for arsenic fractionation in sediments: Analytica Chimica Acta, 787, 102-110.
- Norman, N.C., 1998. Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Blackie Academic & Professional, 500p.
- Nordstrom, K., 2011, Mine Wastes: Acidic to Circumneutral: Elements, 7, 393-398.

-Nordstrom, K., 2015, Antimony and Arsenic Geochemistry: How far does the comparison go? (resumen), en 3rd International Workshop on Antimony in the Environment: Leipzig, Alemania,15-65.

-Okkenhaug, G.,Yong-Guan, Z., Luo, L., Ming, L., Xi, L., Mulder, J., 2011, Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area: Environmental Pollution, 159, 2427-2434.

-Ongley, L. K., Armienta M. A., Heggeman K., Lathrop, A., Mango, H., Miller, W., Pickelner, S., 2001, Arsenic Removal from contaminated water by the Soyatal Formation, Zimapán Mining District, Mexico-a potential low-cost low-tech remediation system. Geochemistry, Exploration, Environment, Analysis 1, 23-31.

-Parat, C., L veque, J., Dousset, S., Chaussod, R., Andreux, F., 2003, Comparison of three sequential extraction procedures used to study trace metal distribution in an acidic sandy soil: Anal Bioanal Chem, 376, 243-247.

- Peterson, R.C., 2011. Cranswickite $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, a new mineral from Calingasta, Argentina. Am. Mineral. 96, 869–877.

-Quevauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J.F., Fiedler, B., 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three steps sequential extraction procedure. Science of the Total Environment, 205, 223-243.

-Rao, C.R.M., Sahuquillo,A., Lopez-Sanchez, J.F.,2008, A review of the different methods applied in environment geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials: Water Air Soil Pollut, 189,292-333.

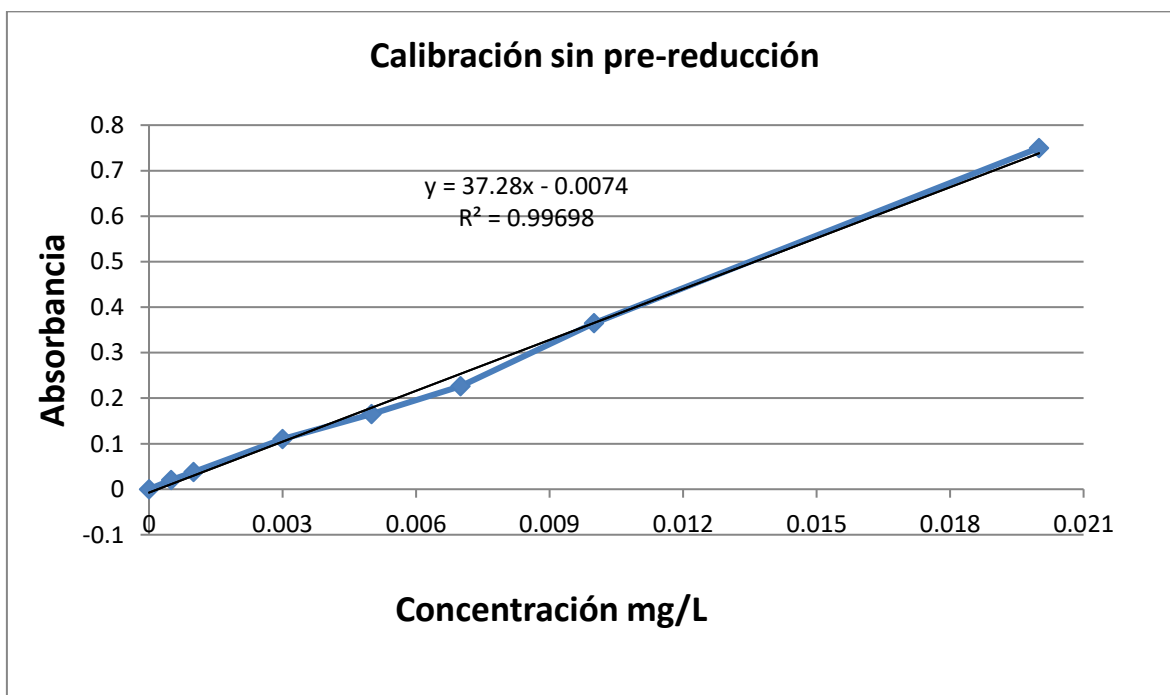
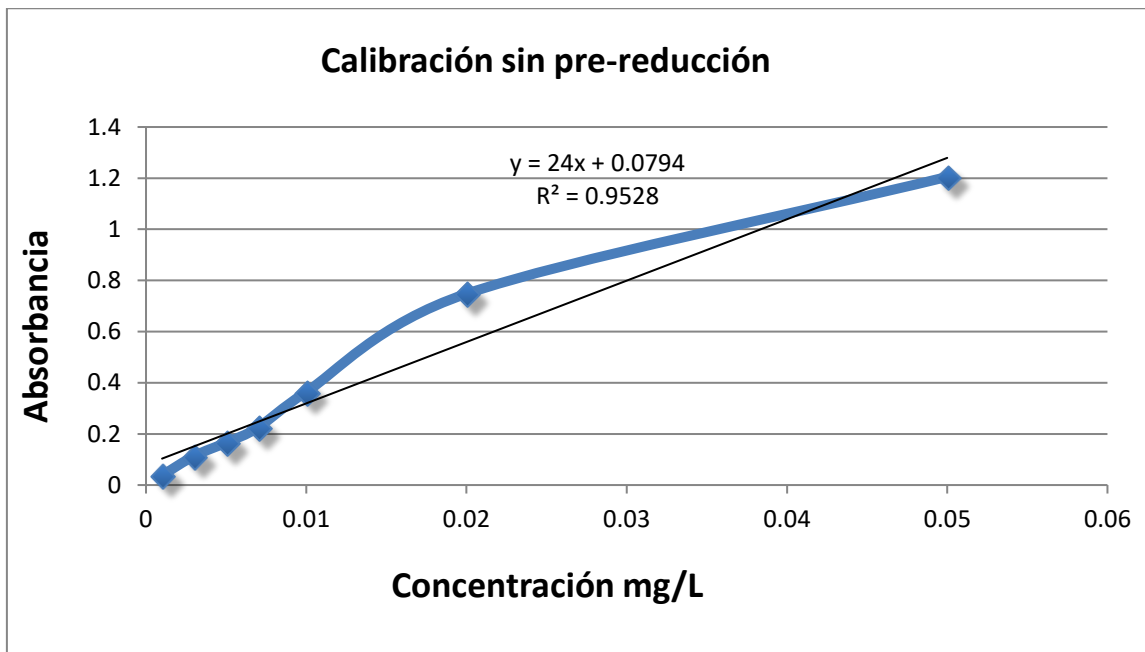
-Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure,A., Quevauviller, Ph., 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials: J. Environ. Monit., 1, 57-61.

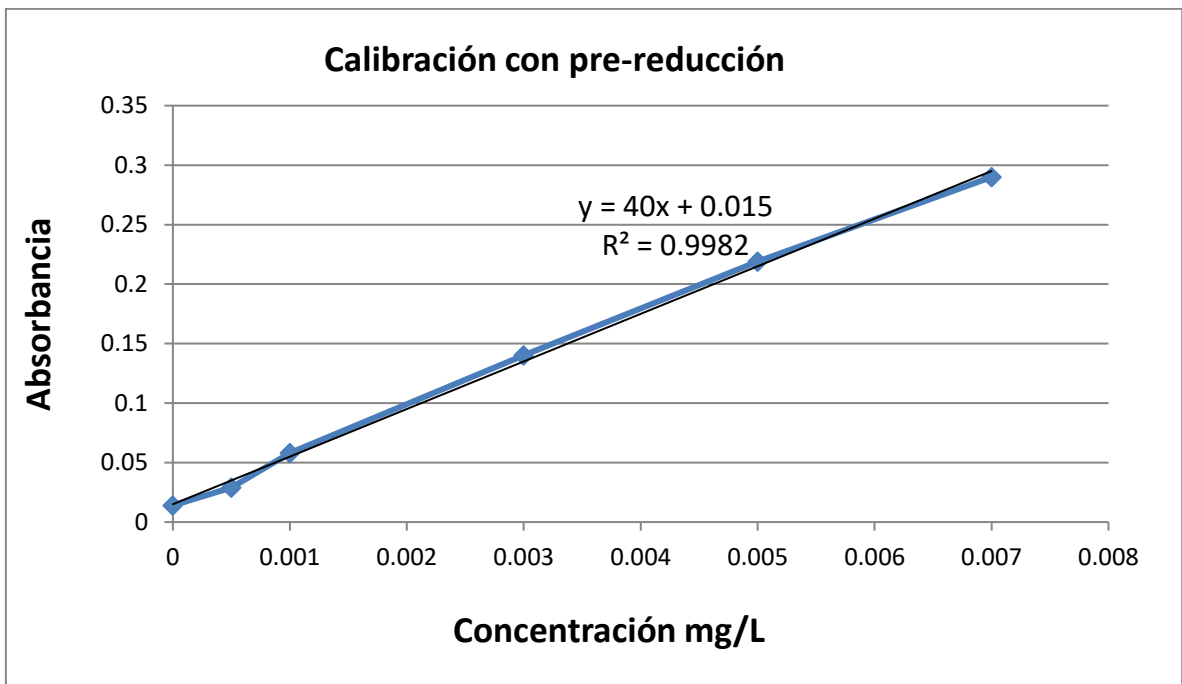
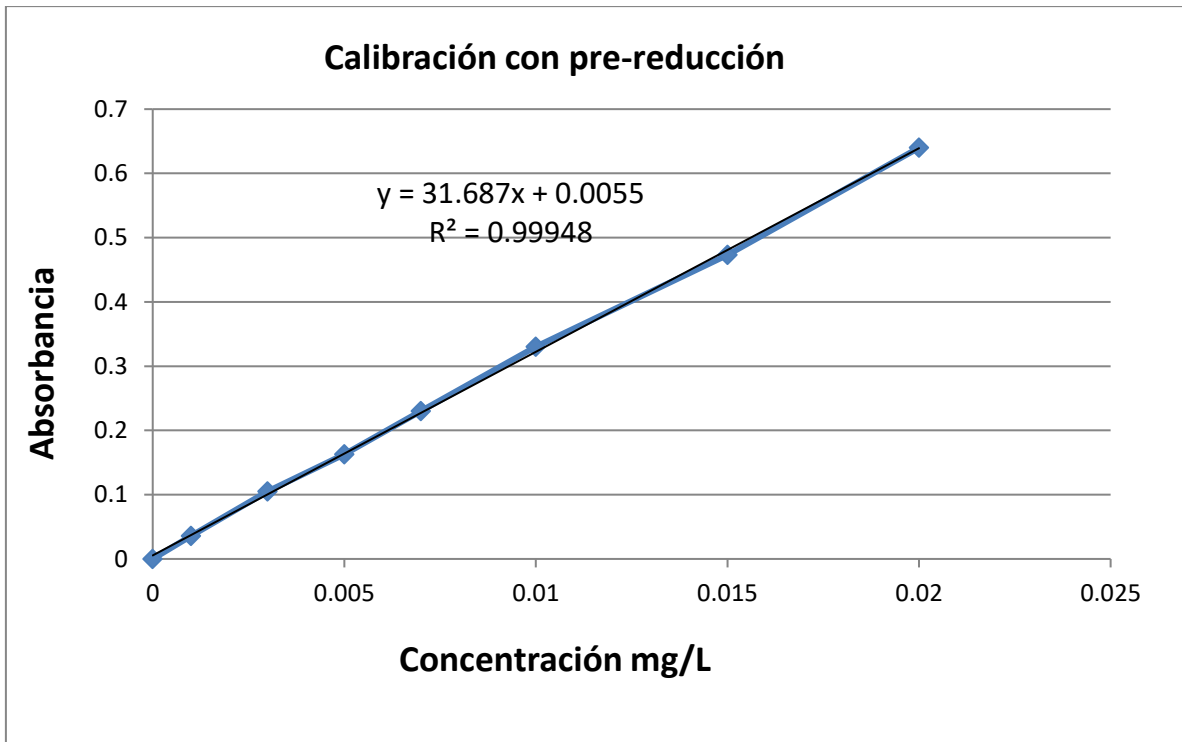
- Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salminen, R., 2010. Antimony in the environmental: Lessons from geochemical mapping. *Applied Geochemistry* 25, 175-198.
- Reyes, G.U., Reyes-Cruz, V.E., Rodríguez, M.A., González, I., 2005, Caracterización electroquímica de los jales históricos del distrito minero de Zimapán: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, disponible en repository.uaeh.edu.mx.
- Ritchie, V. J., Ilgen, A.G., Mueller, S.H., Trainor, T.P., Goldfarb, R.J., 2012. Mobility and chemical fate of antimony and arsenic in historic mining environments of the Kantishna Hills district, Denali National Park and Preserve, Alaska. *Chemical Geology* 335, 172-188.
- Romero, F.M., 2000, Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica, tesis de maestría, 94p.
- Romero, F.M., 2004, Procesos geoquímicos que controlan la movilidad de metales y metaloides en jales de sulfuros metálicos, "El Fraile, Taxco-Guerrero. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica, tesis doctoral, 143 p.
- Roper, A.J., Williams, P.A., Filella, M., 2012, Secondary antimony minerals: Phases that control the dispersion of antimony in the supergene zone: *Chemie der Erde*, 72S4, 9-14.
- Schwarz- Schampera, U., 2014, Antimony en Gunn, G., (ed), *Critical Metal Handbook*: UK, John Wiley & Sons, 70-98.
- Simons, F.S. and Mapes-Vázquez, E., 1956, Geology and ore deposits of the Zimapán mining district, State of Hidalgo, Mexico: U.S. Geological Survey Professional Paper 284p.
- Smith, J.D., 1973, *The chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*: Gran Bretaña, Pergamon Press, 681p.

- Sundar, S., Chakravarty, J., 2010, Antimony Toxicity: *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 7, 4267-4277.
- Suter, M., 2016, Early 19th Century Geologic Studies of the Zimapán Region, Central México: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 68-2, 215-230.
- Sutherland, R.A., Tack, F.M., Tolosa, C.A., Verloo, M.G., 2000, Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii: *J. Environ. Qual.* 29, 1431-1439.
- Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M., 1959, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace metals : *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- Tovar-Moreno, R., Téllez- Hernández, J., Monroy-Fernández, 2009, Neoformación mineralogical en residuos mineros (jales) del distrito minero Zimapán, estado de Hidalgo, México: *Mineralogía y Geología*, 25-2.
- Wedepohl, K.H., 1974. Antimony. In: Wedepohl, K.H. (Ed.), *Handbook of Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1–11.
- Antimony in Drinking-Water Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. World Health Organization; Geneva, Switzerland: 2003. Online: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf.
- WHO, 1996. *Guidelines of Drinking-water Quality*, vol. 2: Health Criteria and Other Supporting Information, second ed. World Health Organisation, Geneva.
- Villaseñor-Cabral, M.G., Gómez-Caballero, J.A., Medina-De-La-Paz, J.L., Lozano, R., 1987, Boulangerita de chimenea las Animas, Zimapán, Hidalgo: mineralogía y metalogenia. *Boletín de Mineralogía* 3, 1–30.
- Villaseñor-Cabral, M.G., Petersen, E.U., Avendaño-Cano, S., Gómez-Caballero, J.A., Sousa, J., Reyes-Salas, A.M., 1996. Minerales del grupo de la tetrahedrita en las minas de Lomo de Toro y Las Ánimas, Zimapán, Hidalgo. *Actas INAGEQ* 2, 129–134.

- Villaseñor, C.M.G., Gómez-Caballero, J.A., Condliffe, E., Medina de la Paz, J.L., 2000, Origen de la Zonación en Granates de la chimenea Las Ánimas, Zimapán, Hidalgo, México: GEOS, 20-2, 89-97.
- Wilson, N.J., Craw, D., Hunter, K., 2004. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand. *Environmental Pollution* 129, 257-266.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2010, The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review: *Environmental Pollution*, 158, 1169-1181.
- White, D.E., González, J., 1946, San José Antimony Mines Near Wadley, State of San Luis Potosí, México: Geological Survey Bulletin
- White, D.E., 1948, Antimony Deposits of Soyatal District, State of Queretaro, Mexico: Geological Survey Bulletin, 946(E), 131-153.
- Xi, J., He, M., Lin, C., 2009, Adsorption of antimony(V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid: *Environ. Earth Sci.* 60, 715-722.
- Yta, M., Moreno-Tovar, R., 1997. La mineralización en los distritos mineros Pachuca-Real del Monte y Zimapán- su papel en la evolución metalogénica del Estado de Hidalgo, México: II Convención sobre la Evolución Geológica de México y Recursos Asociados. Libro guía de las excursiones geológicas, 73-87.
- United States Environmental Protection Agency, 2009, Drinking water contaminants—Standards and regulations—National primary drinking water regulations—Table of contaminants: U.S. Environmental Protection Agency Web page, accessed at <http://water.epa.gov/drink/contaminants/#Primary>.

Anexo I. Pruebas de calibración para la medición de Sb por absorción atómica y generación de hidruros.





Anexo II . Pruebas de digestión con agua regia e inversa.

Clave	HCl/HNO₃ (3:1)	HCl/ HNO₃ (1:3)
ESP1	17.34 ±0.19	2.20 ± 0.12
ESP2	11.94 ±0.31	5.95 ±0.35
ESP3	17.26 ±0.29	2.80 ± 0.47
JSMN	15.56 ± 0.25	10.61 ±0.54
Jal rojo	4.10 ±0.48	2.40 ±0.2
NIST 2710	0.27 ±	0.54 ± 0.007

*Resultados reportados en mg/L ±

Anexo III. Concentración de elementos mayores (%peso) y traza (ppm) determinados por FRX. Valores certificados del NIST 2710 .

Clave	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
ESP1	19.5	25.0	20.0	13.9	6.0	3.50	0.367	0.922	0.145	0.287
ESP2	34.6	19.9	13.4	9.76	8.58	1.23	0.650	3.28	0.245	0.444
ESP3	11.1	19.0	22.2	24.6	3.59	1.71	0.171	0.839	0.133	0.174
JSMN	27.6	18.8	12.3	12.3	4.48	0.602	0.260	2.86	0.161	0.261
Jal rojo	3.68	8.85	15.2	35.6	0.215	0.195	n.d.	0.147	0.0129	0.0297

Clave	Sb	As	F	Zn	Se	Mn	Cd	Pb	Cu
ESP1	1027.1	4,579.1	10,500	4,876.6	70.4	255.6	60.4	3,137.5	86.9
ESP2	935.3	11,315.6	6,390	1,116.7	75.4	219.2	n.d.	1,271.7	42.3
ESP3	985.4	21,876.9	12,300	9,801.4	86.8	684.5	112.9	5,987.2	640.3
JSMN	741.5	46,243.2	6,690	10,444.1	105.3	2,183.9	87.53	3,453.1	1,060.6
Jal rojo	n.d.	3,522.9	n.d.	2,956.5	57.6	172.69	30.6	696.2	301.44

*n.d. = no detectable

NIST 2710 "Montana soil, Highly Elevated Trace Element Concentrations".

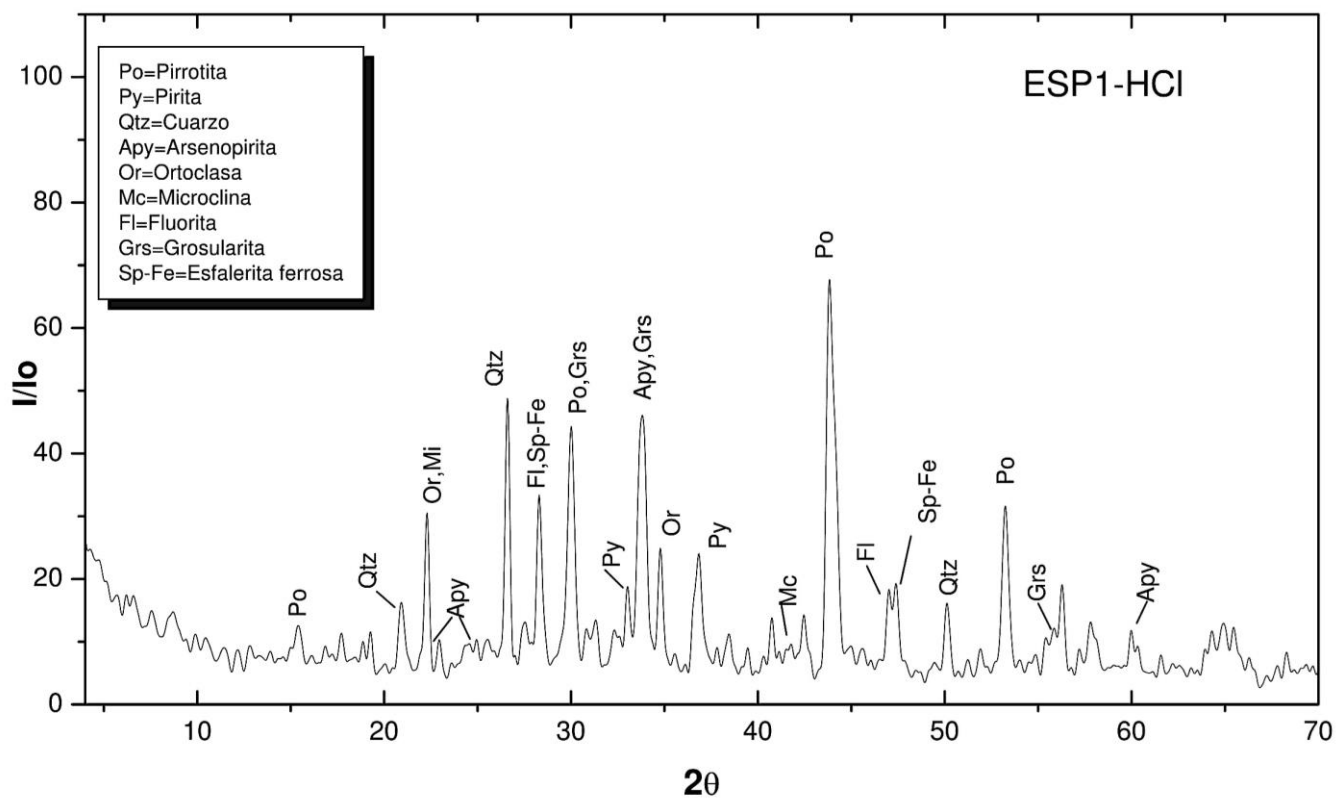
Elemento	Concentraciones (mg/Kg)
Sb	38.4 ± 3
As	626 ± 38
Zn	6952 ± 91
Pb	5532 ± 80
Cd	21.8 ± 0.2
V	76.6 ± 2.3
Cu	2950 ± 130

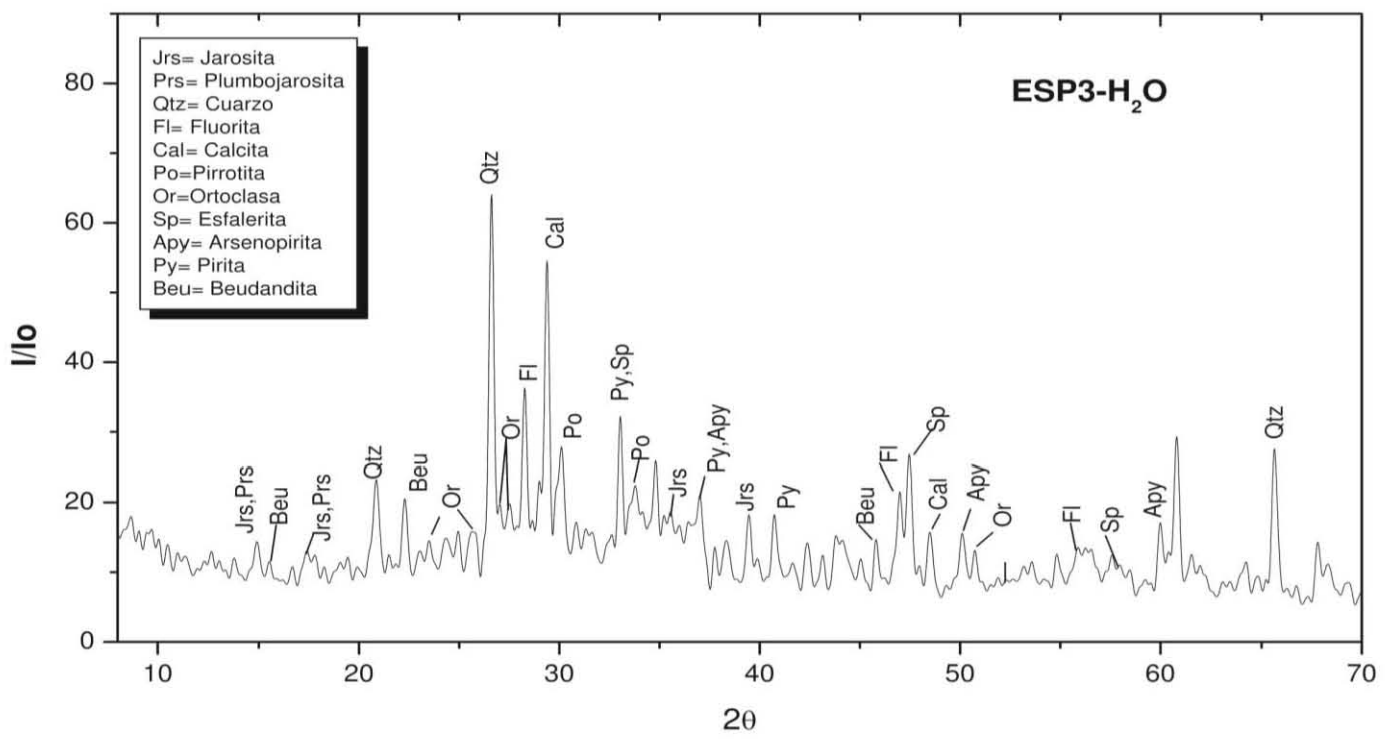
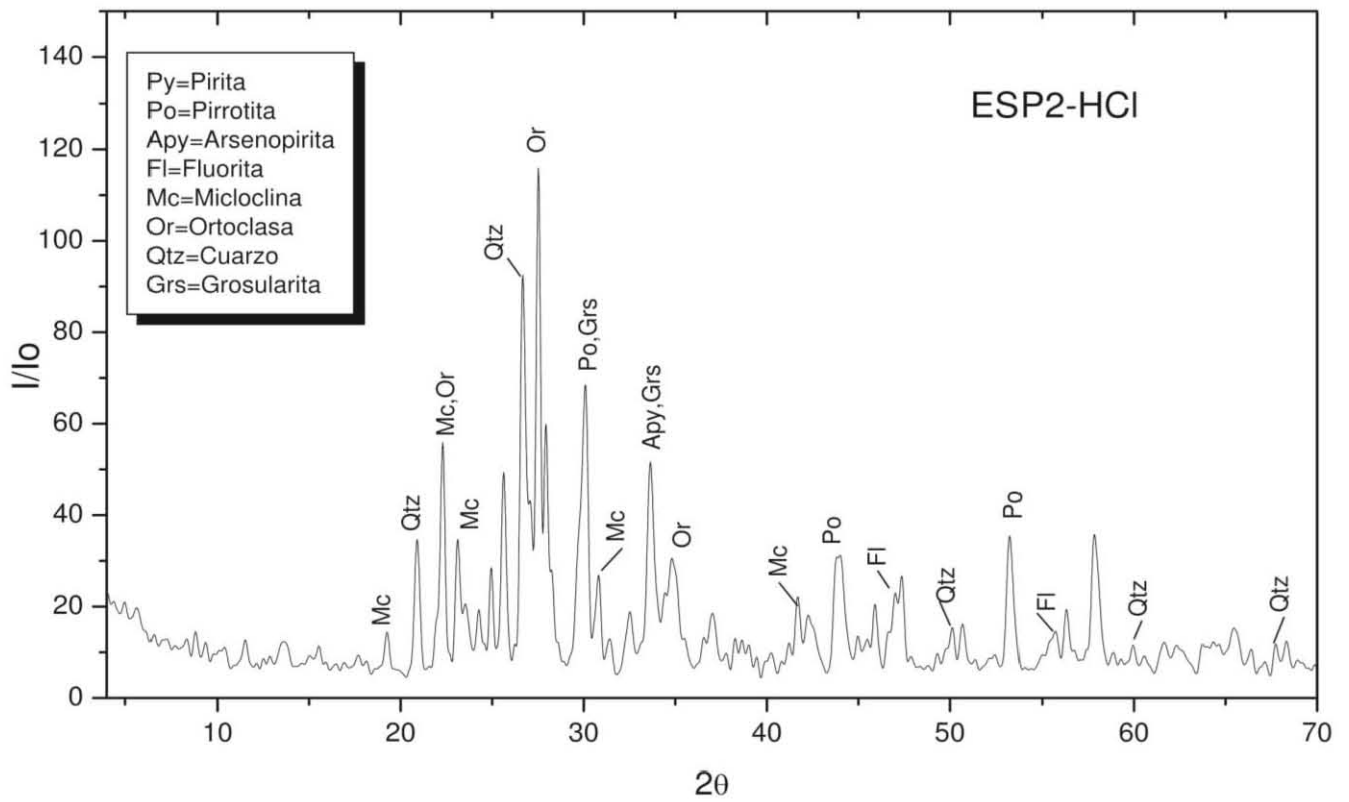
Anexo IV. Concentraciones (mg/Kg) de Sb en las fracciones de la extracción secuencial.

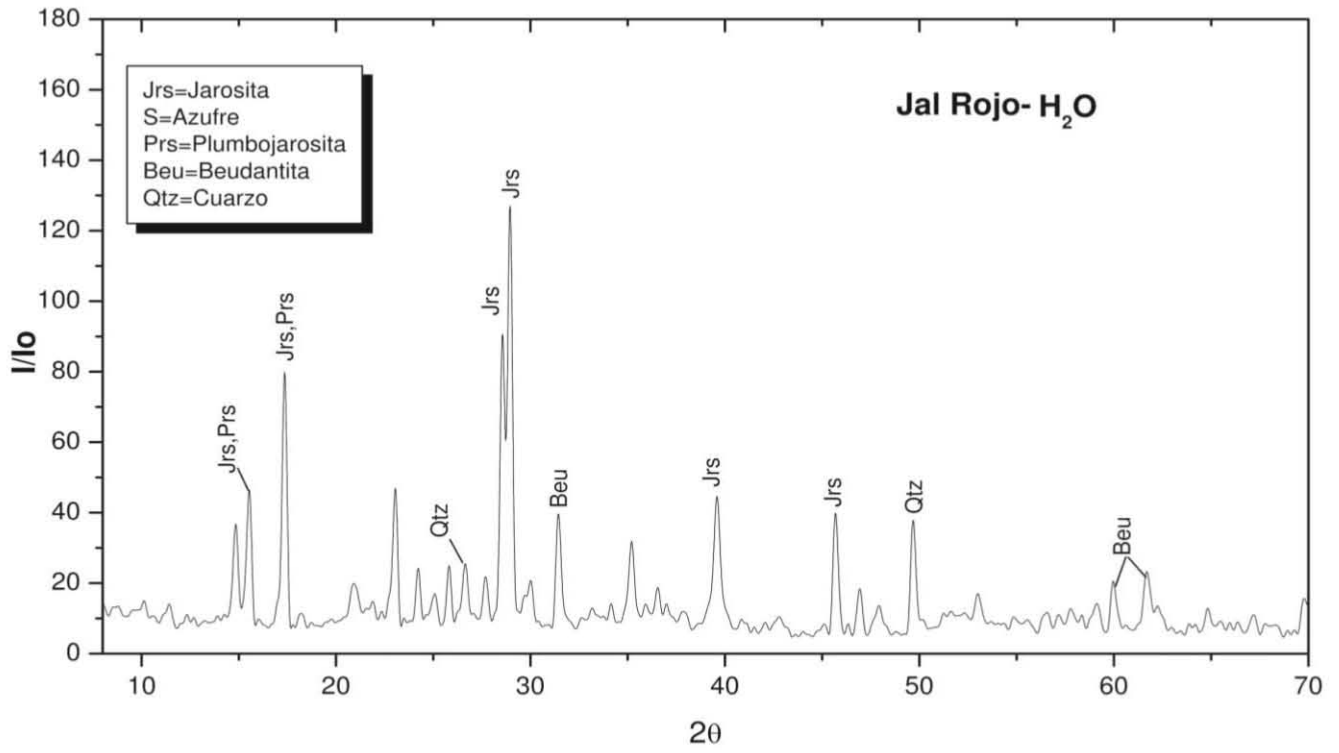
	ESP1	ESP2	ESP3	JSMN	Jal rojo	NIST 2710
Fración 1	2.46 ±0.11	3.32±0.43	0.49±0.03	2.87±0.68	0.25±0.002	0.16±0.004
Fración 2	41.24±1.32	31±1.29	3.65±0.08	41.56±1.37	0.48±0.003	0.42±0.001
Fración 3	36.72 ±0.4	60.61±1.95	10.72±0.03	66.33±1.03	1.48±0.022	0.41±0.012
Fración 4	613.8±1	323.32±12.8	646±18	372.11±17.23	118.89±2.45	0.74±0.052
Fración 5	4±1	81.16±3.62	98.2±6.2	106±6	15.01±0.96	7.98±0.175
Fración 6	1.91±0.02	6.08±0.56	6.28±0.06	10.81±0.03	0.79±0.001	0.36±0.038
Fración 7	156.75±5.75	119.59±0.93	68.25±11.75	135±3	4.34±0.19	1.04±0.63
Σ fracciones	899.86±5.93	625.07±18.13	833.47±0.25	734.68±7.85	141.2±3.58	11.29±0.33
Pseudotal	867± 9.25	597±15.5	863±14.5	778±12.24	205±24.25	13.78±0.327
%recobro	103.7	104.7	96.58	94.43	70.64	81.93

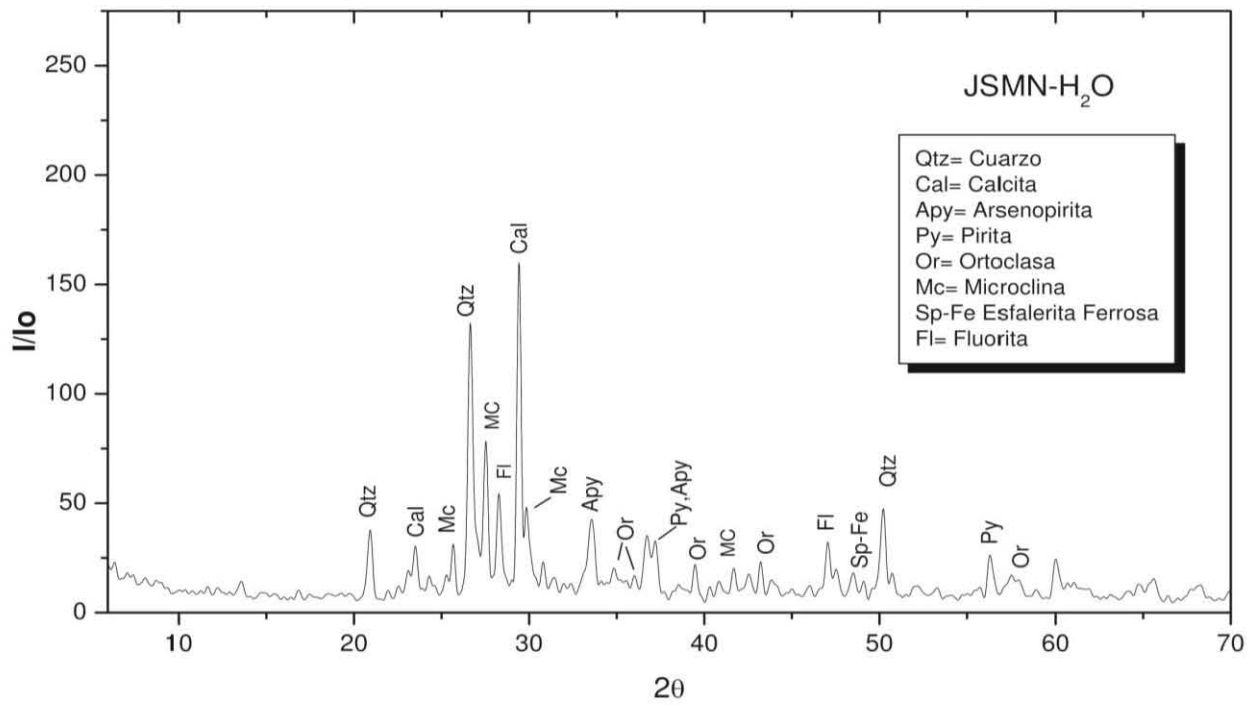
*Los resultados están expresados como el promedio ± desviación estándar.

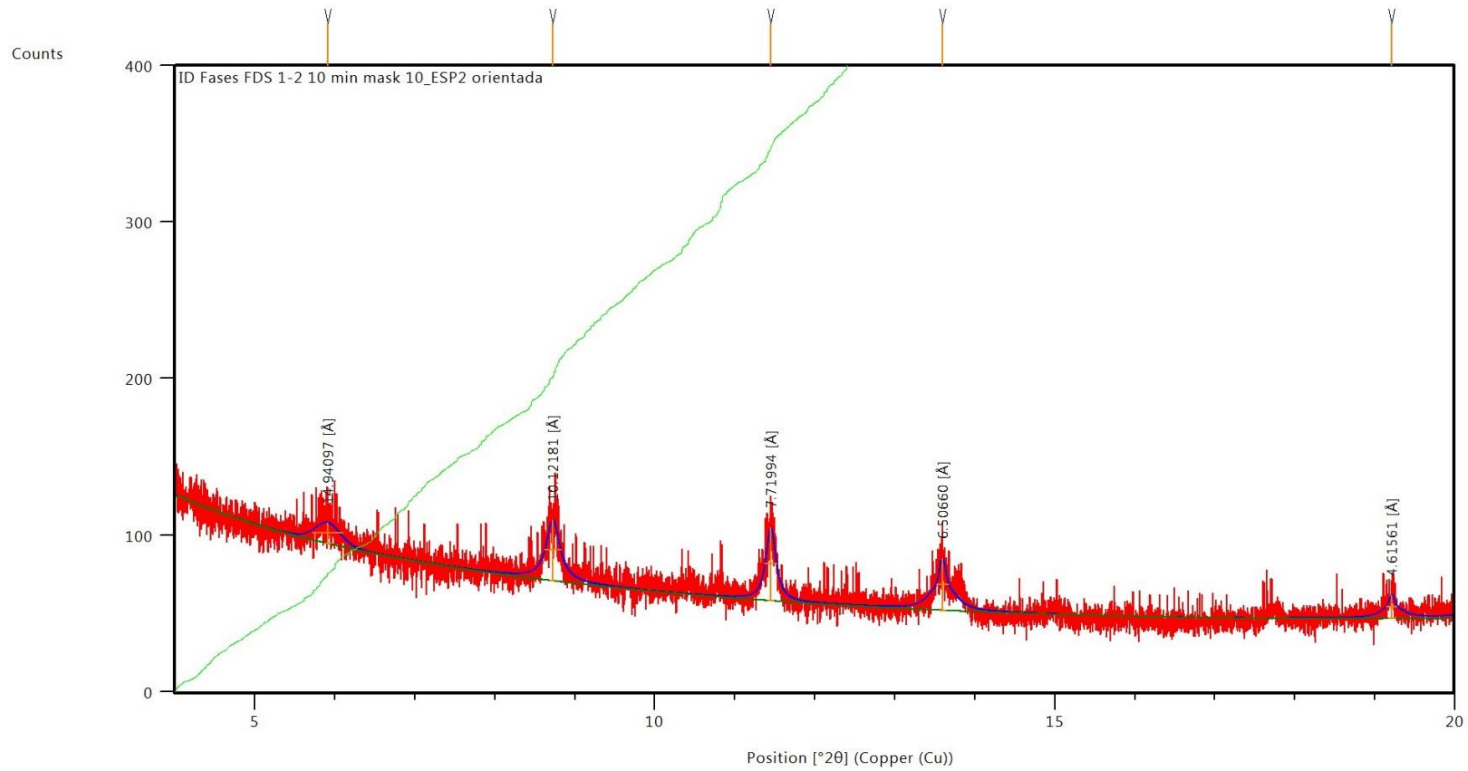
Anexo V. Difractogramas de análisis cualitativo y tratamiento de muestras.
Difractograma de fracción fina para la muestra ESP2.

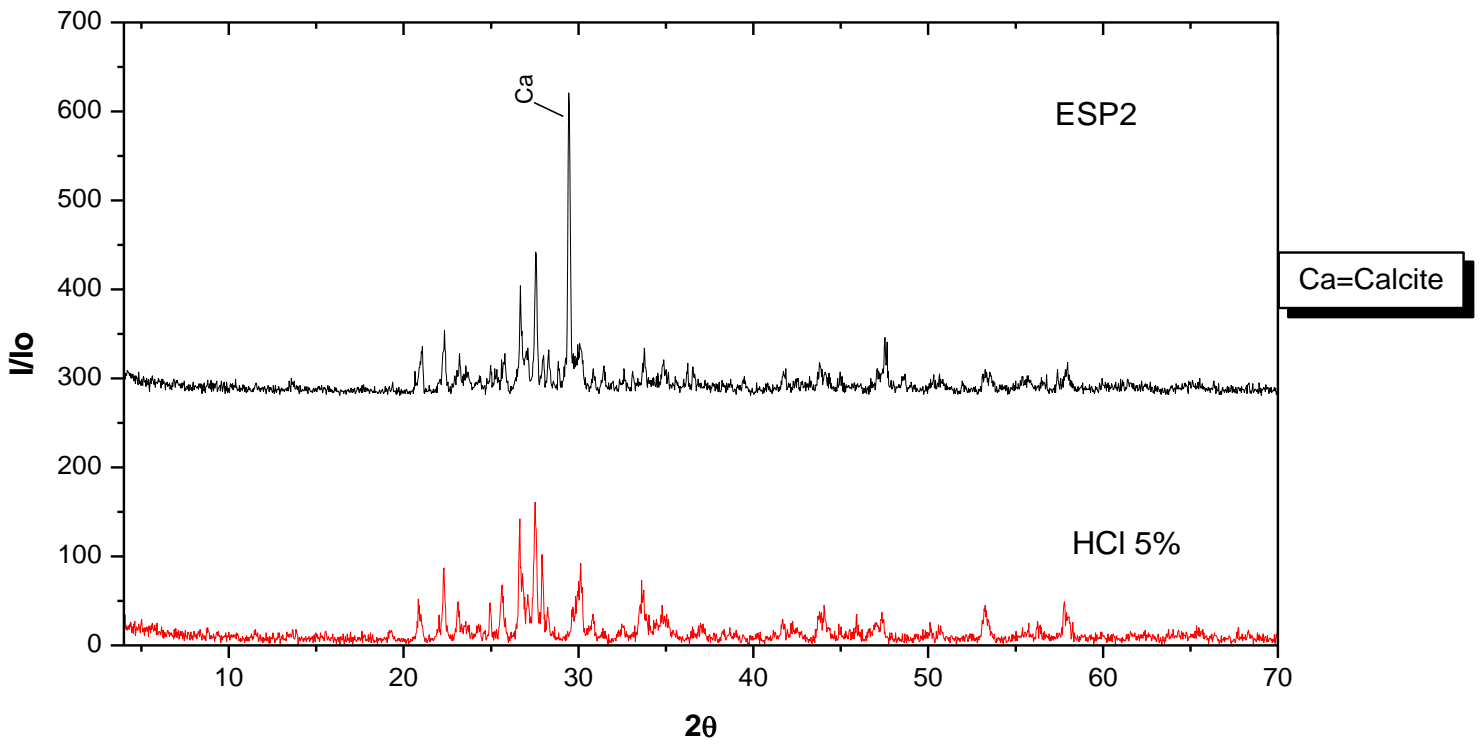
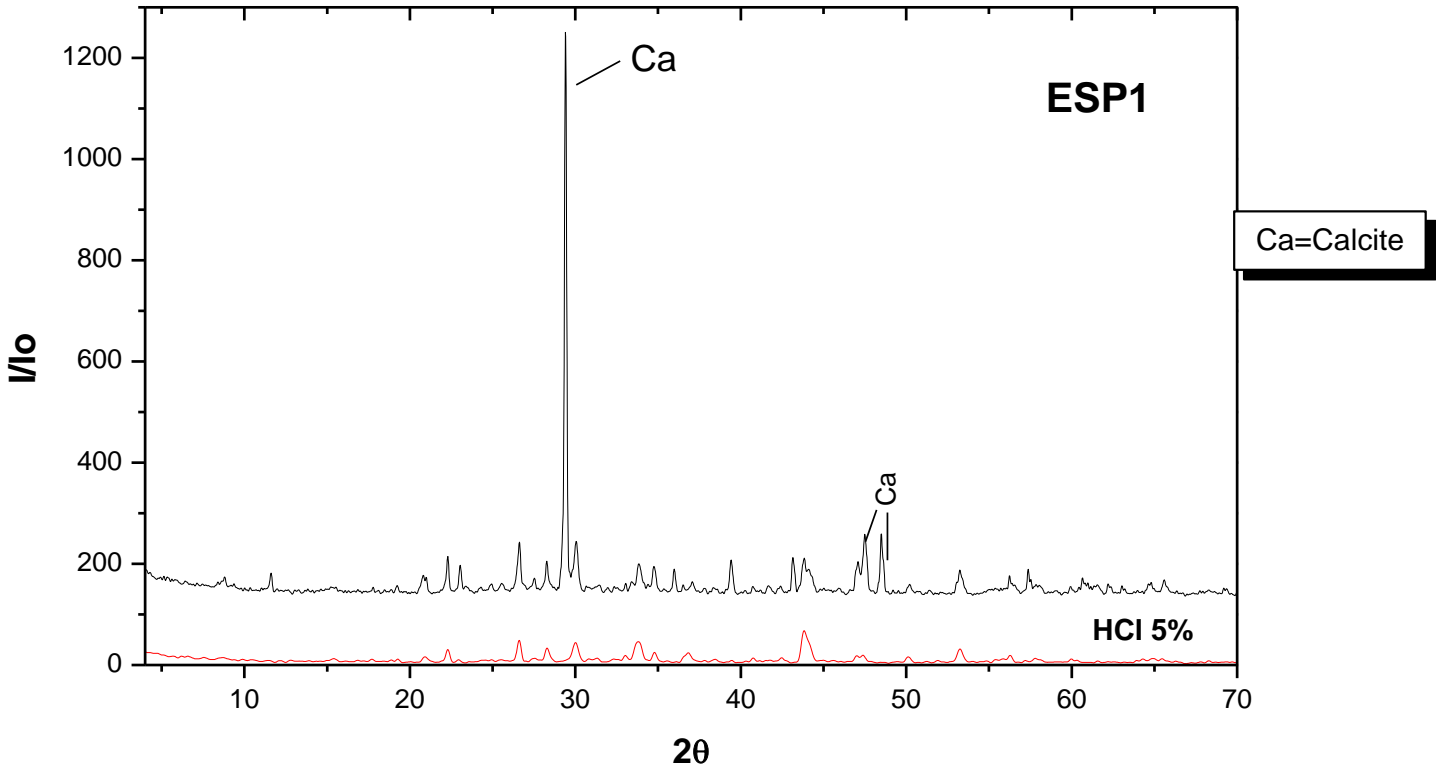


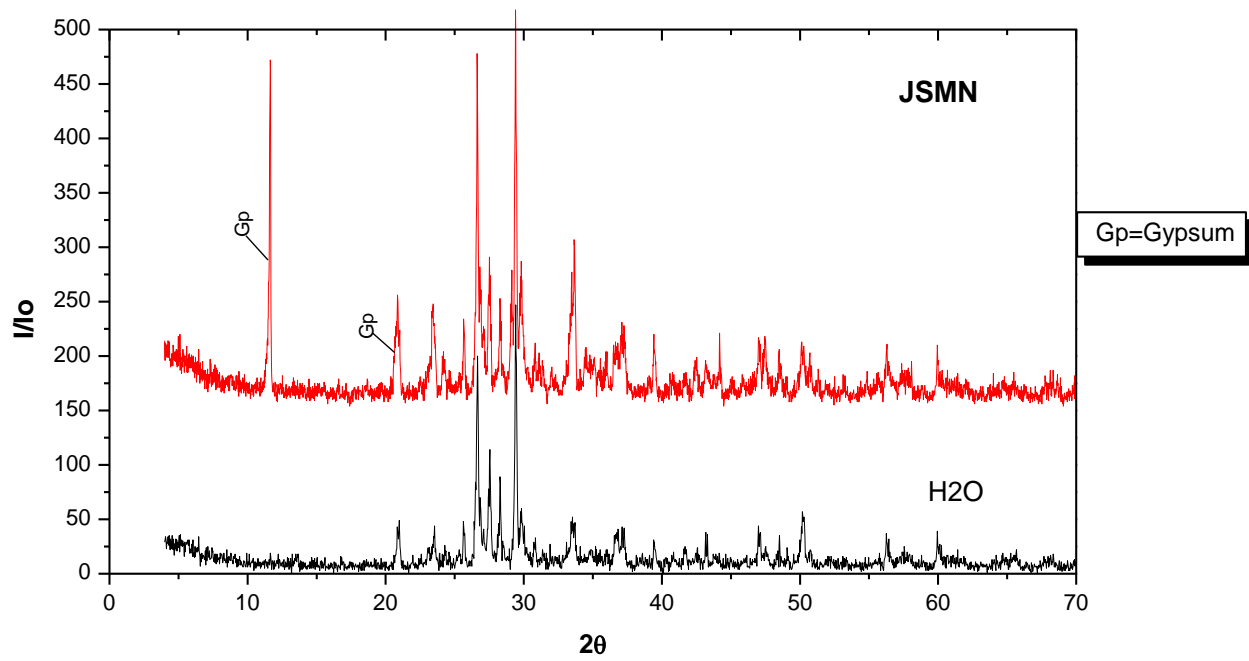


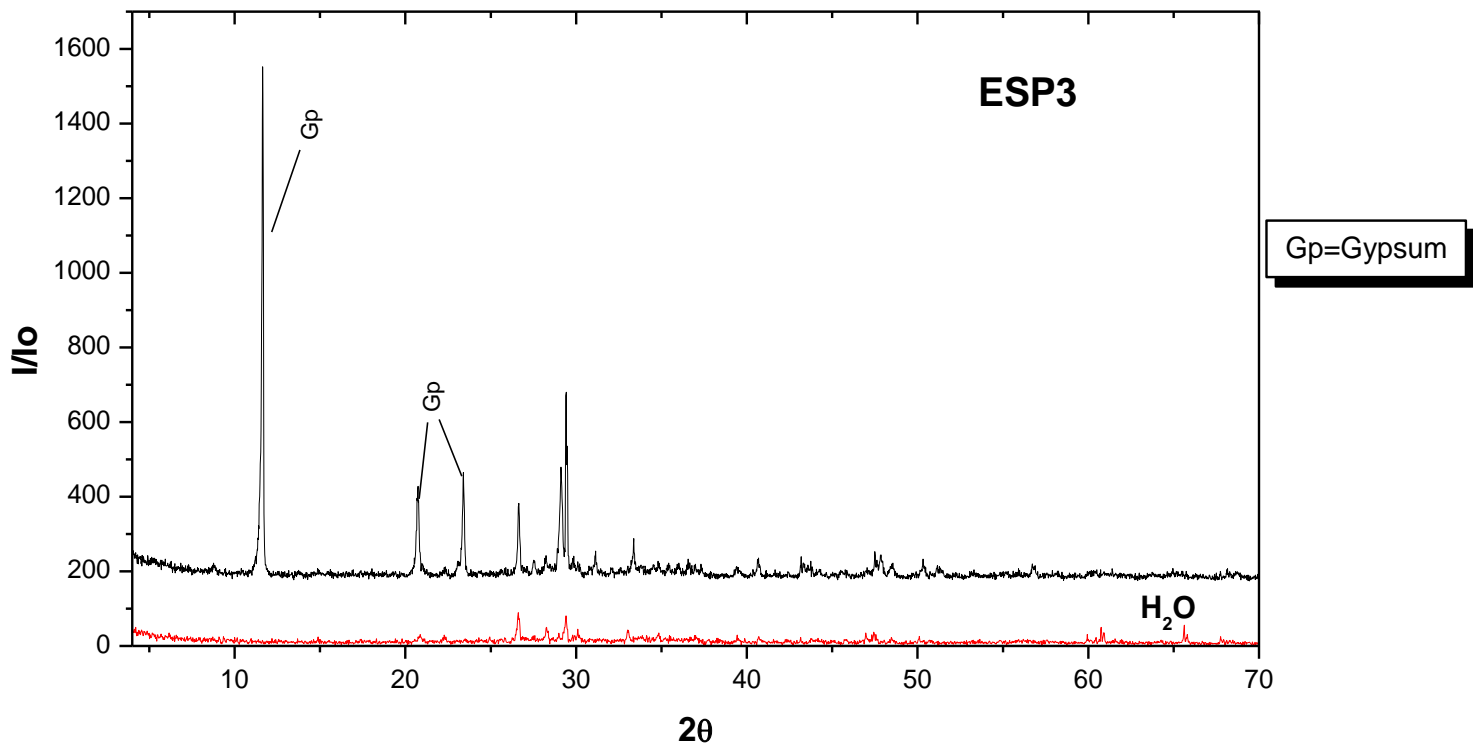


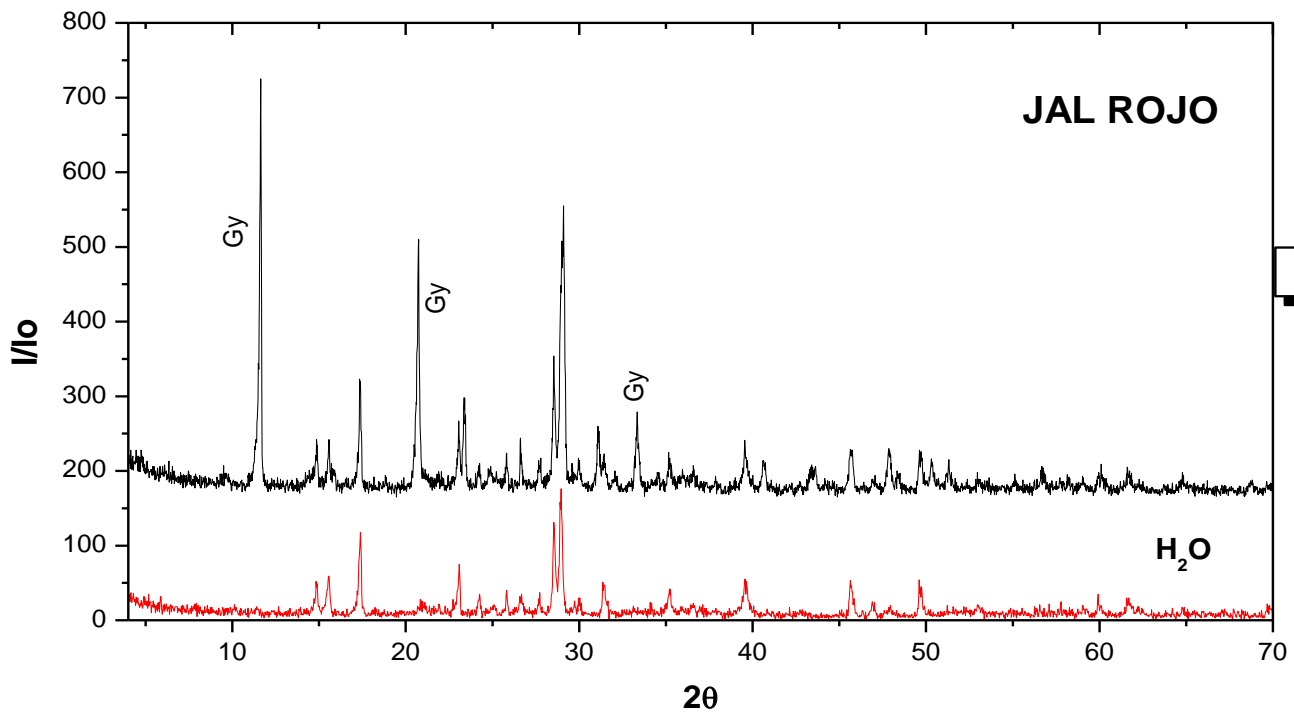












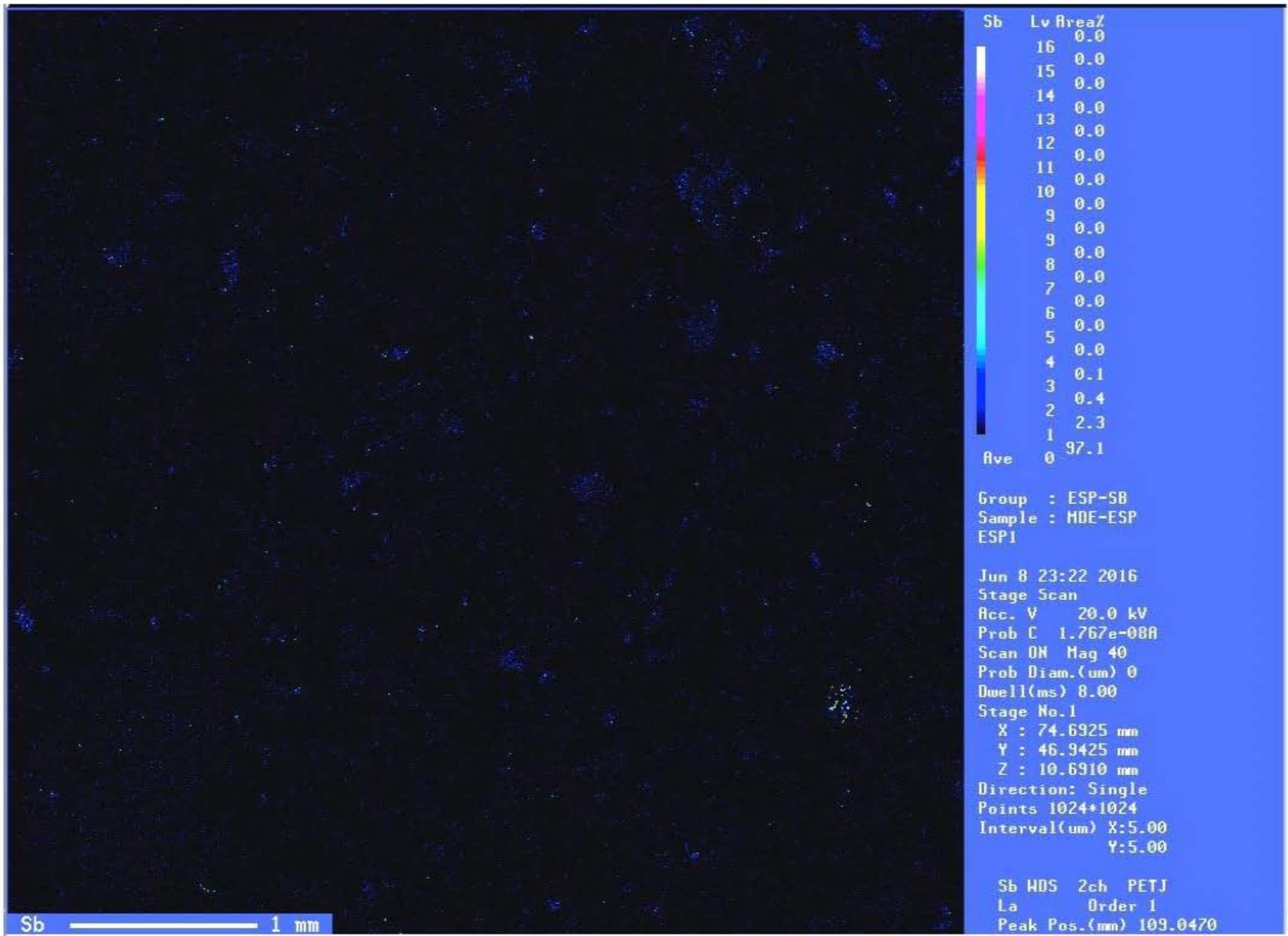
Anexo VI. Cálculos de proporciones molares con microanálisis.

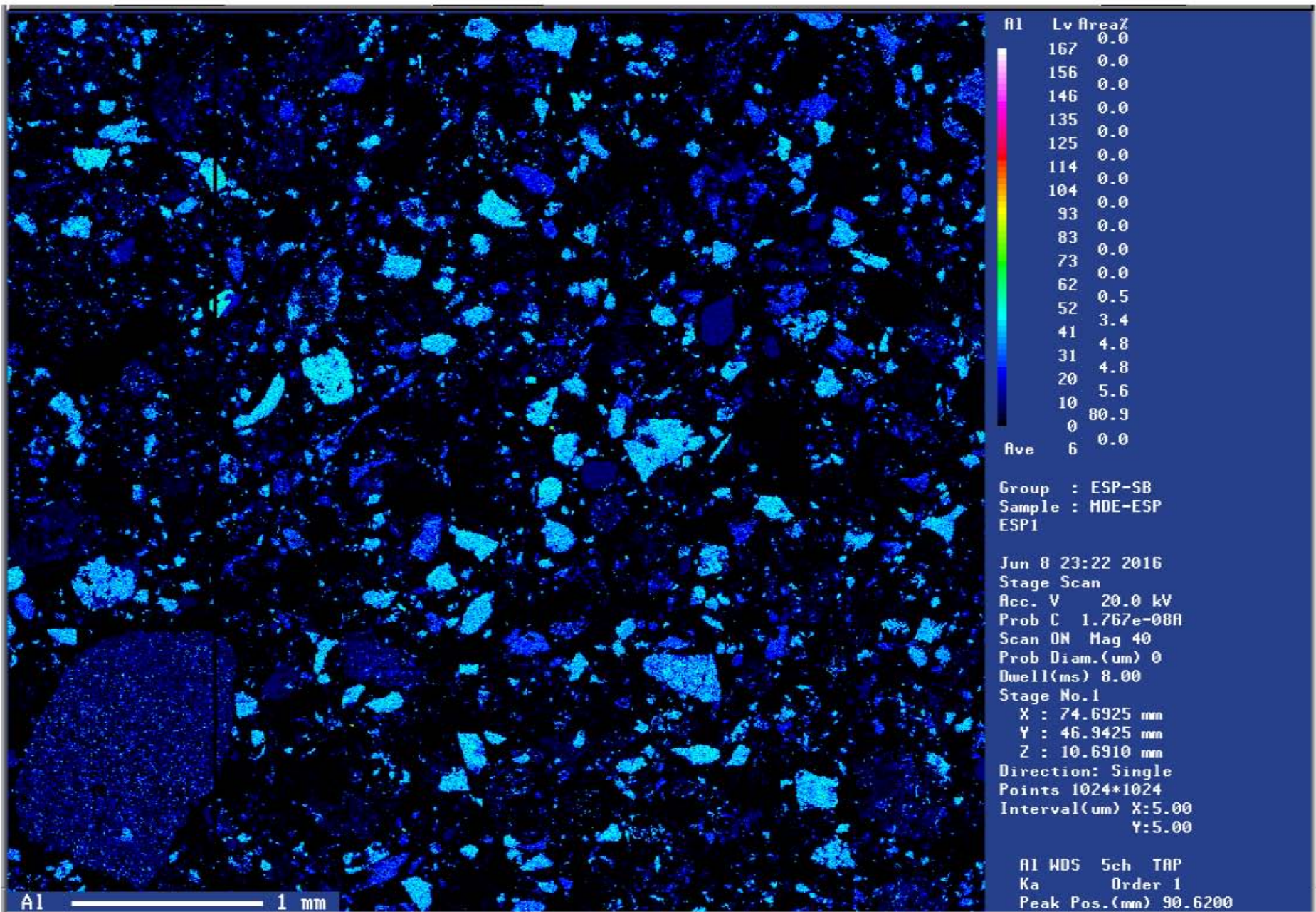
Clave	Moles proporcionales				% moles normalizados				
	S	Pb	Sb	Fe	Total	S	Pb	Sb	Fe
ESP1	0.32533	0.33967	0.16105	-	0.82605	0.39383	0.4112	0.1949	-
ESP1	0.63231	0.29531	0.12426	-	1.06103	0.54650	0.1965	0.2309	-
ESP2	0.57985	0.20854	0.24499	0.02765	0.85434	0.36217	0.2952	0.2516	0.02606
ESP3	0.30942	0.25222	0.21501	0.07769	0.78719	0.30273	0.4402	0.1726	0.09093
JSMN	0.2383	0.34657	0.13158	0.06648	1.05189	0.60112	0.2807	0.2669	0.08445

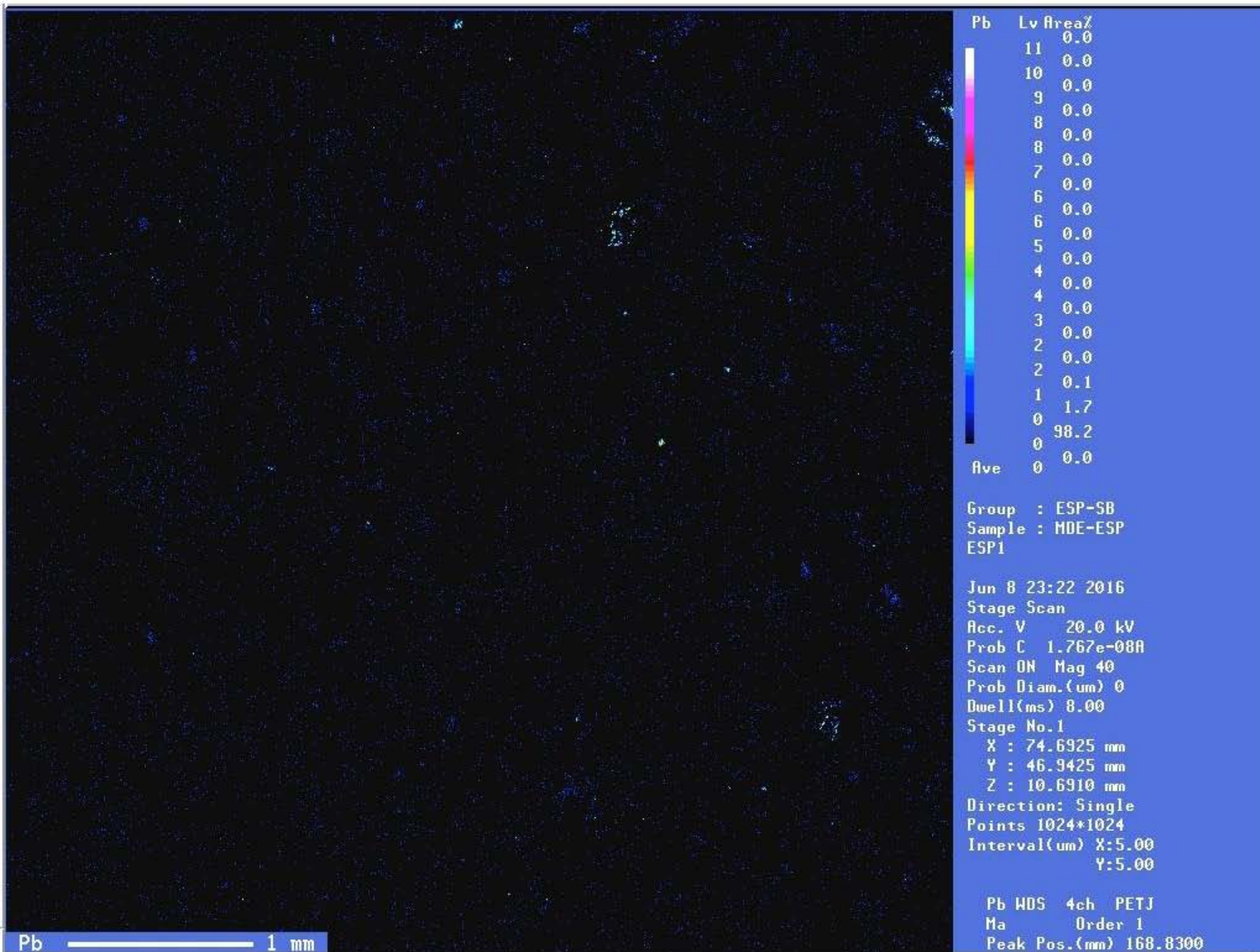
Clave	Proporción				Moles por fórmula			
	S	Pb	Sb	Fe	Base átomos	Pb	Sb	Fe
ESP1	2	2.12	1	-	1	1.04	0.50	-
ESP1	21	7.56	9.1	-	13	13	6.07	-
ESP2	4	3.28	2.8	1	14	5.04	5.92	0.67
ESP3	3.6	5.24	2.05	1	14	11.41	9.73	3.51
JSMN	2.25	1.05	1	1	1	1.45	0.57	0.28

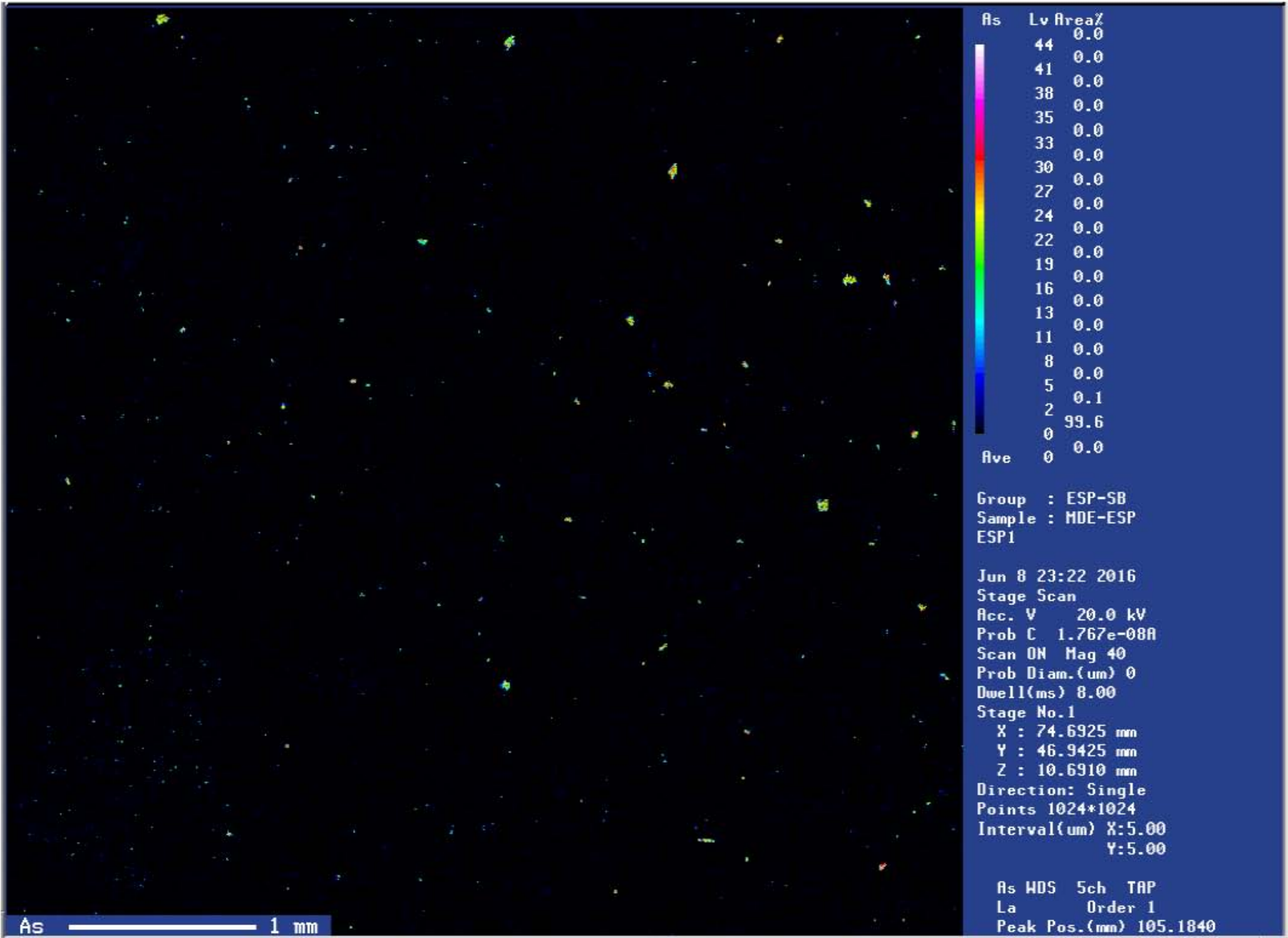
Anexo VII. Mapeos de distribución elemental.

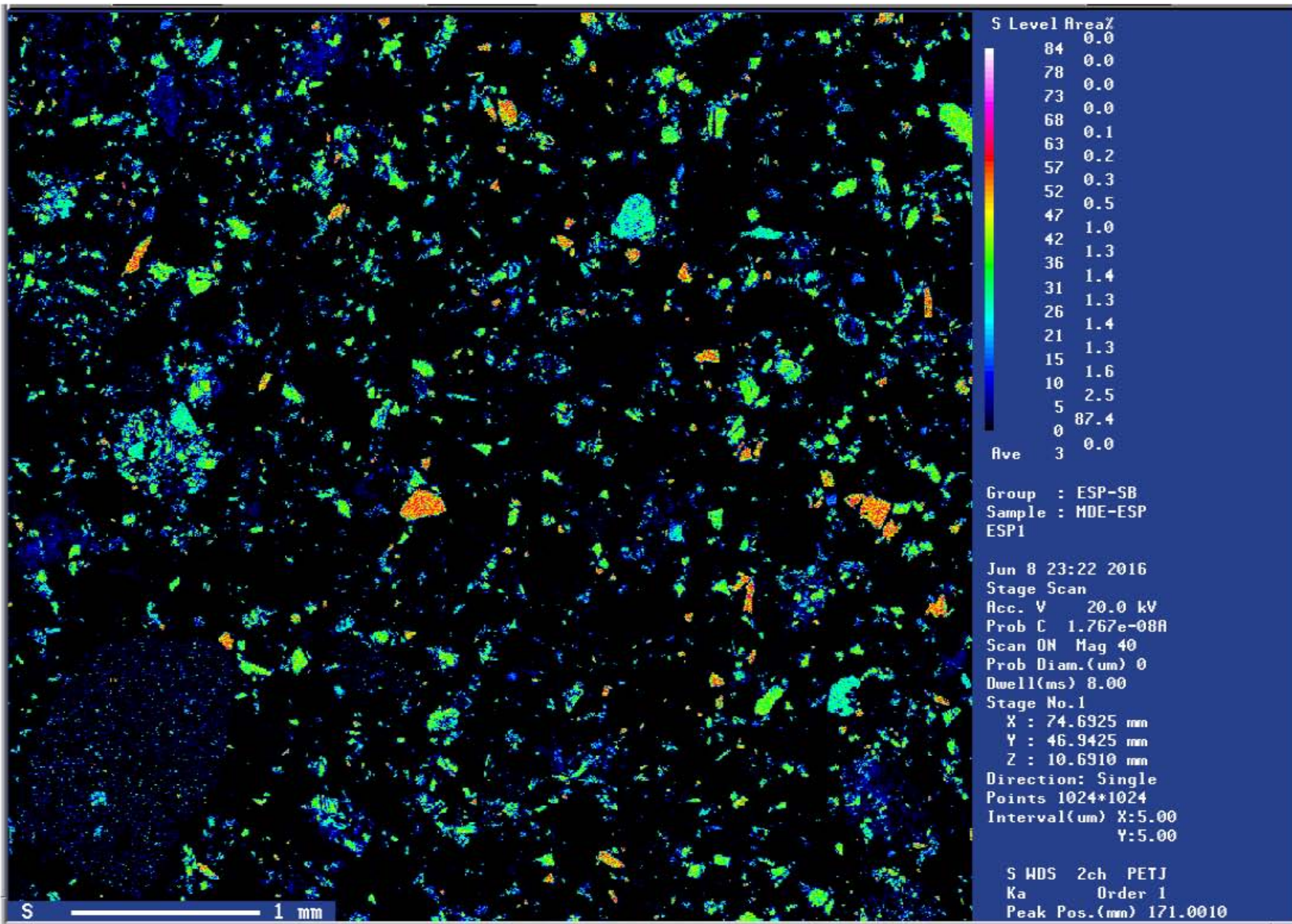
Muestra ESP1

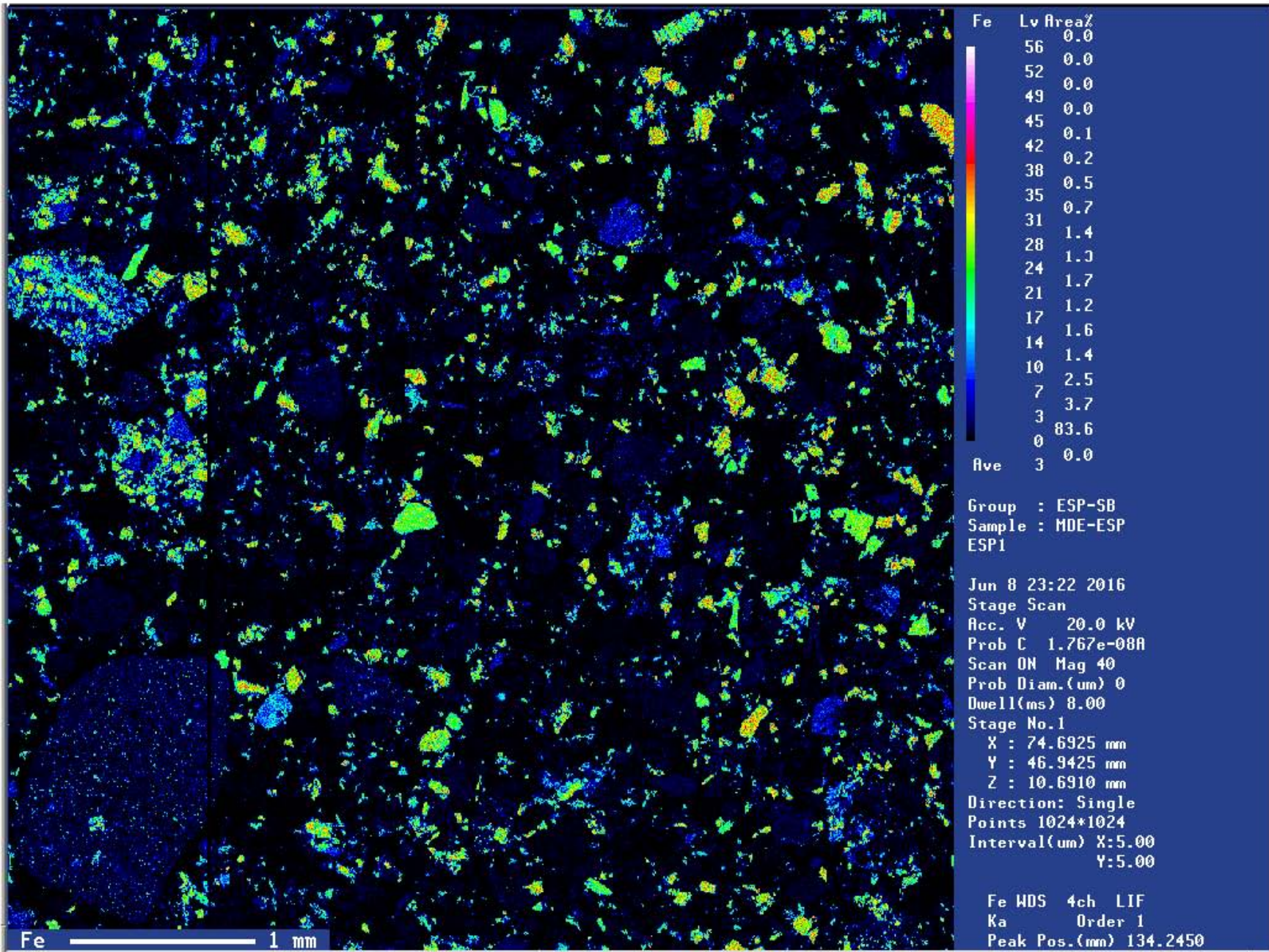


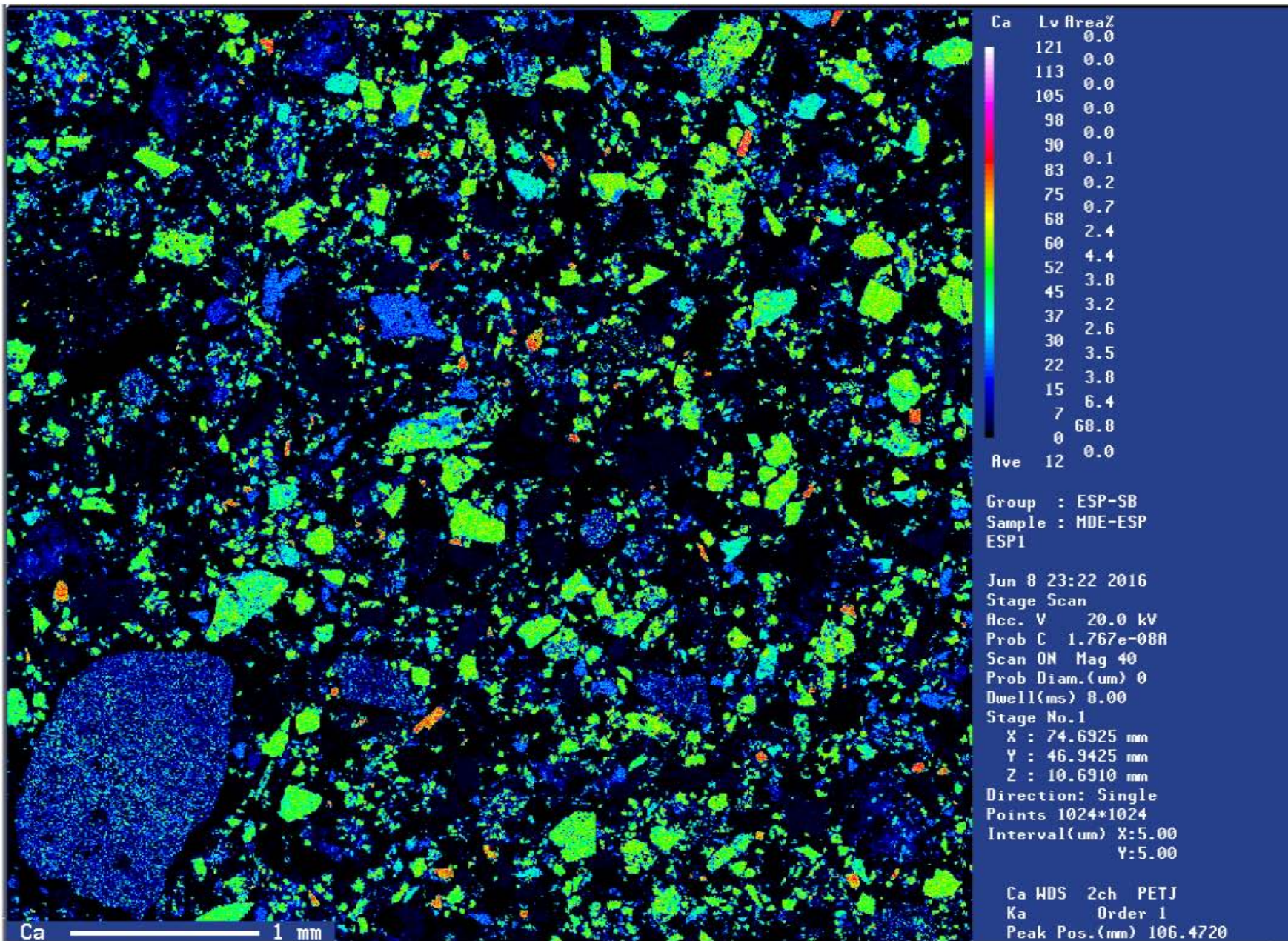


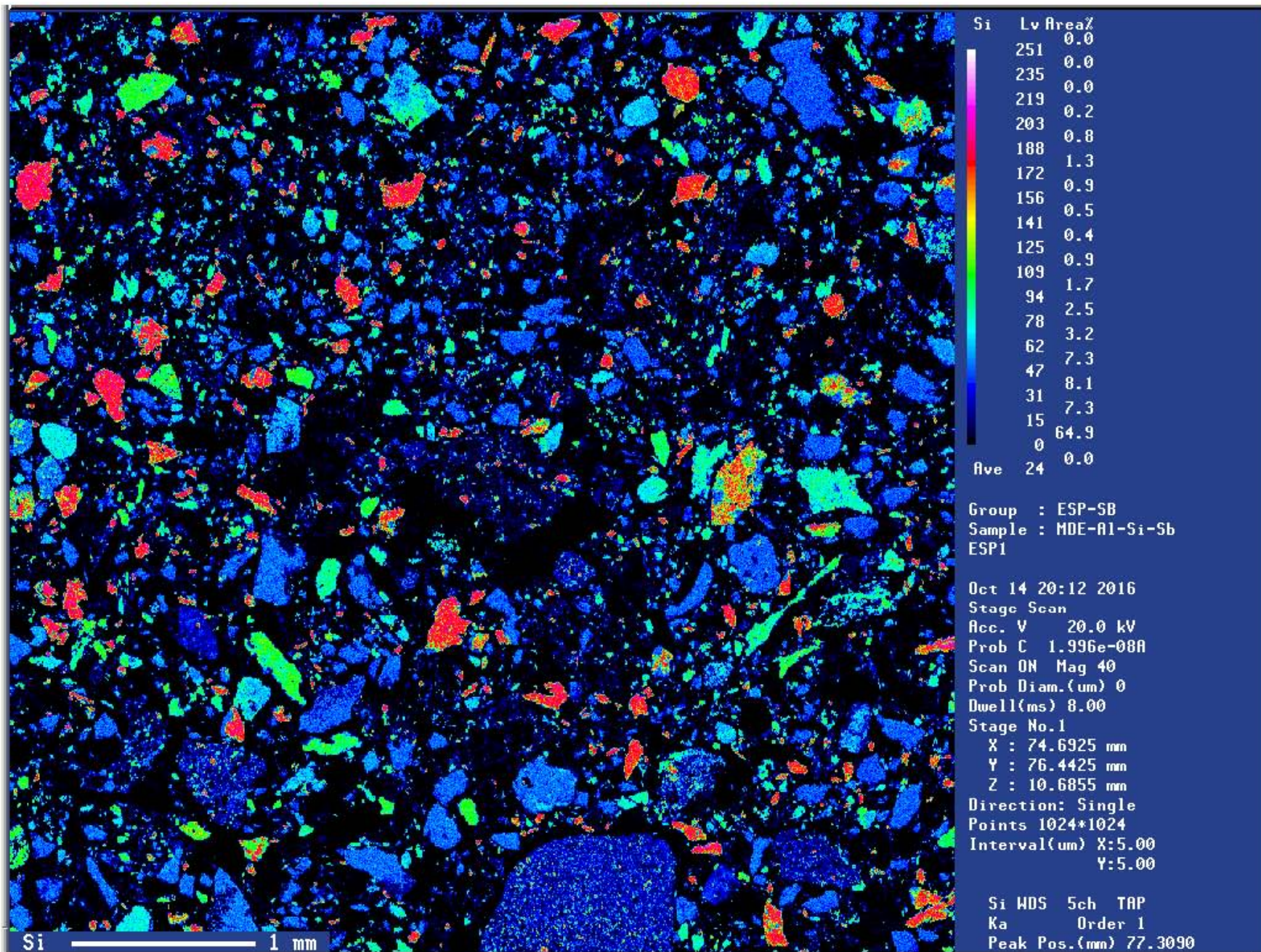




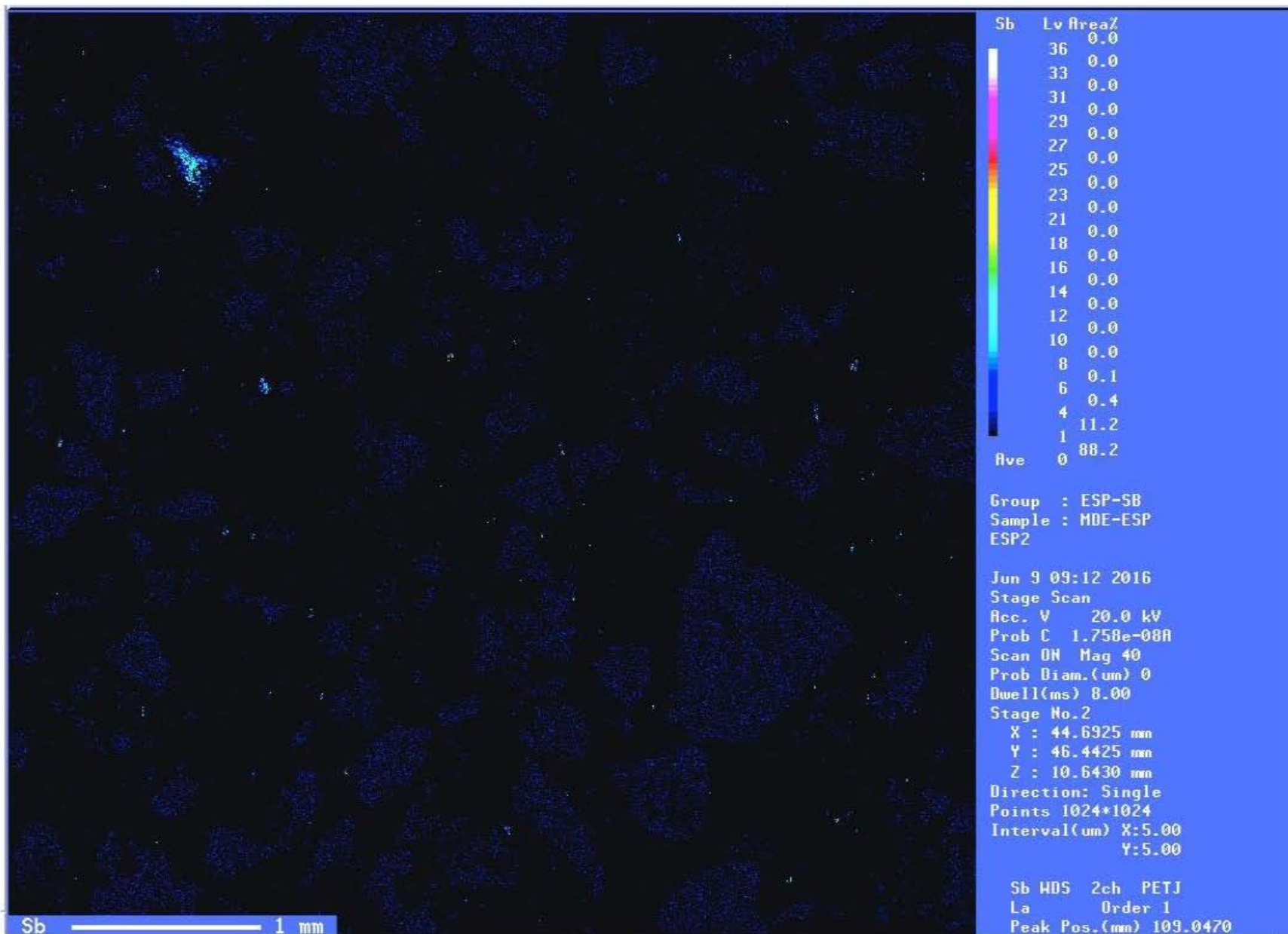


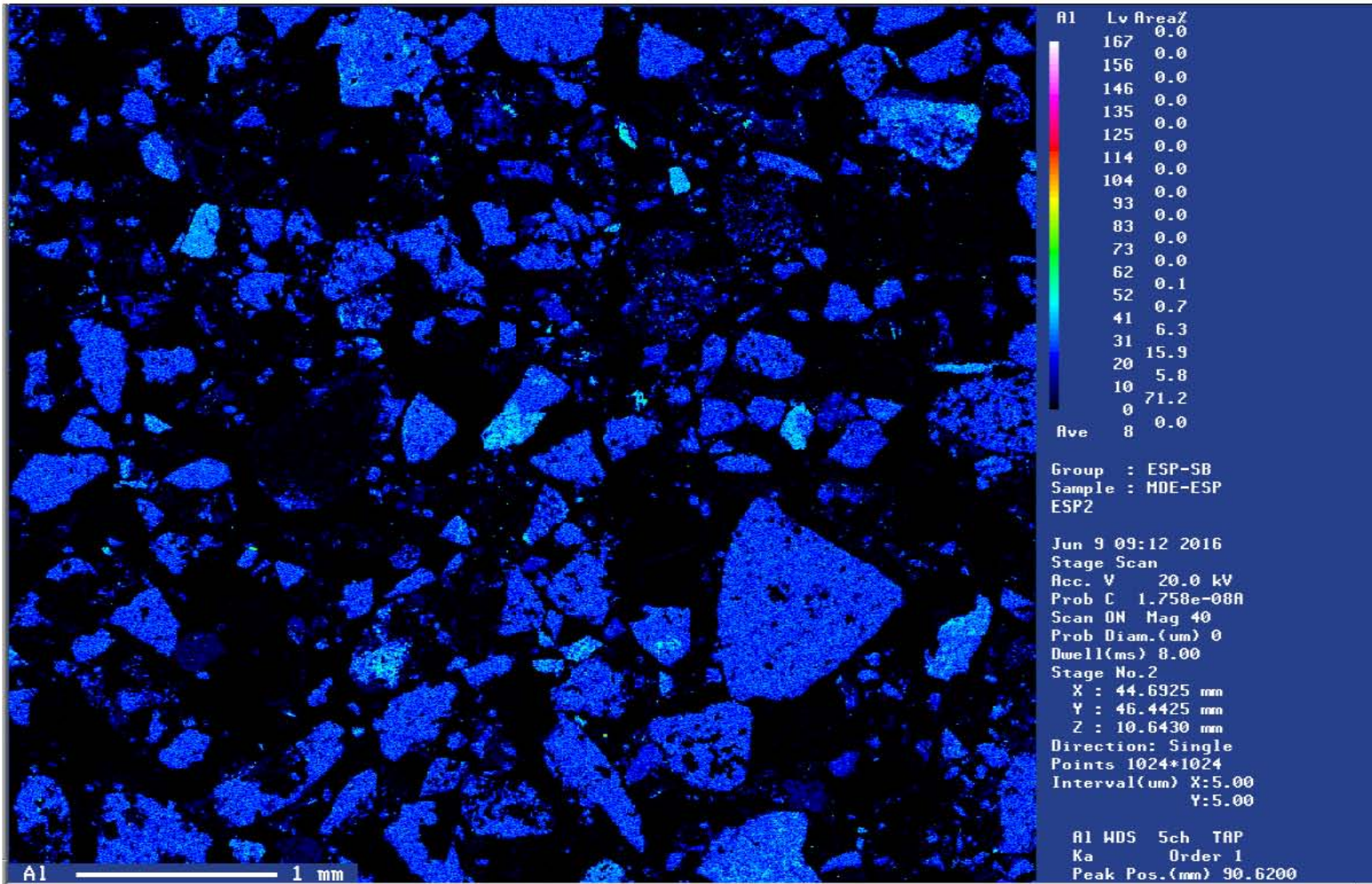


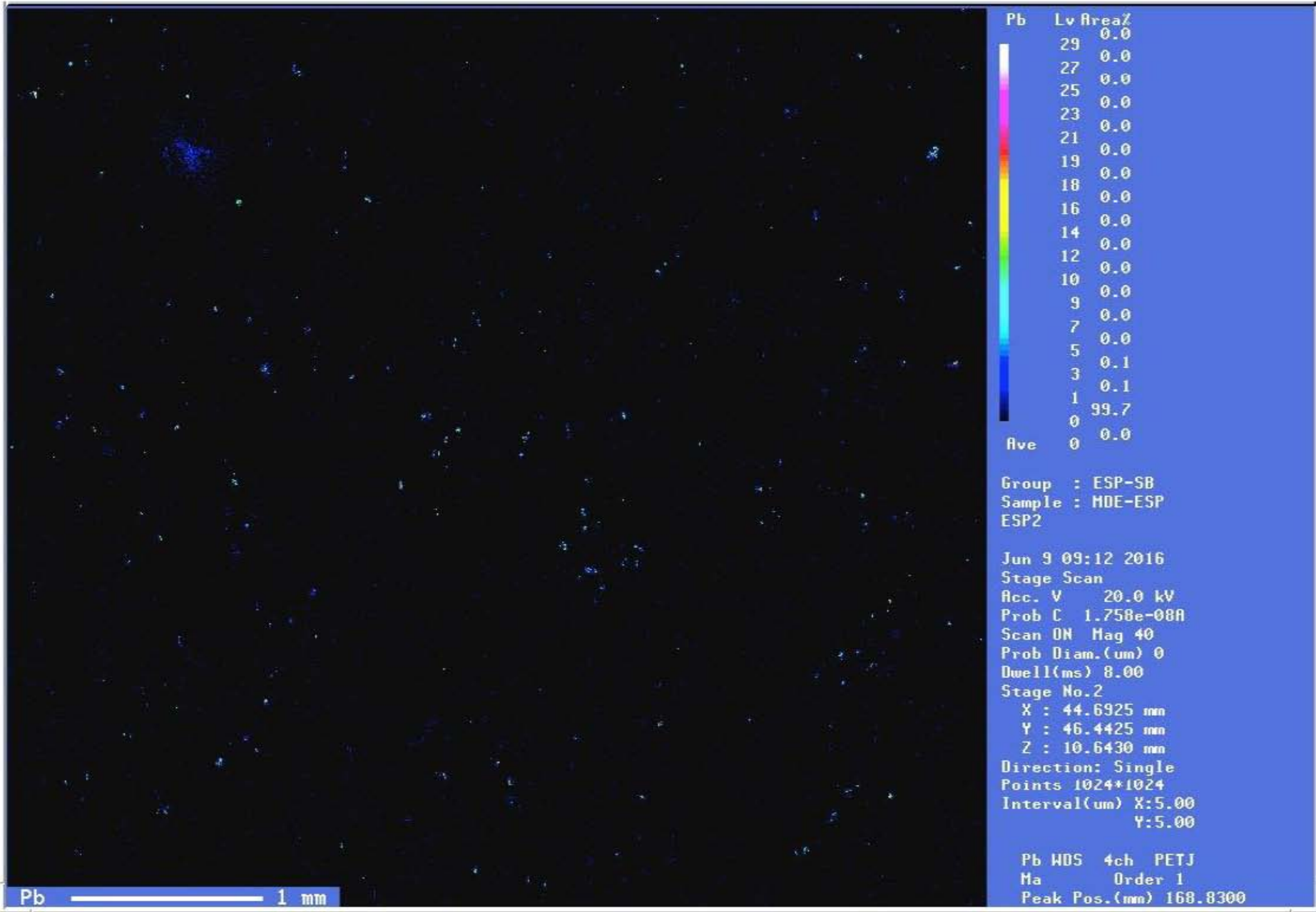


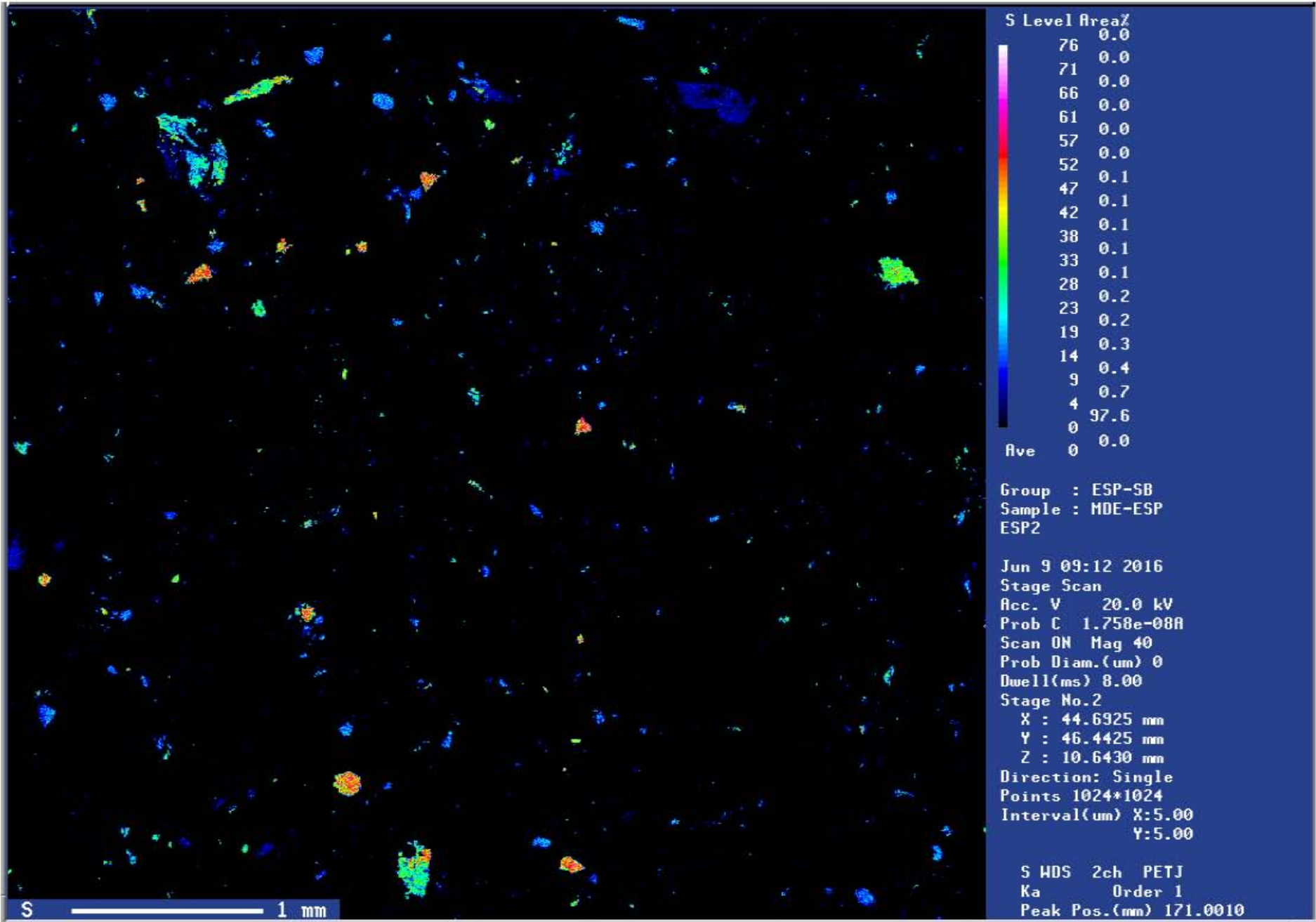


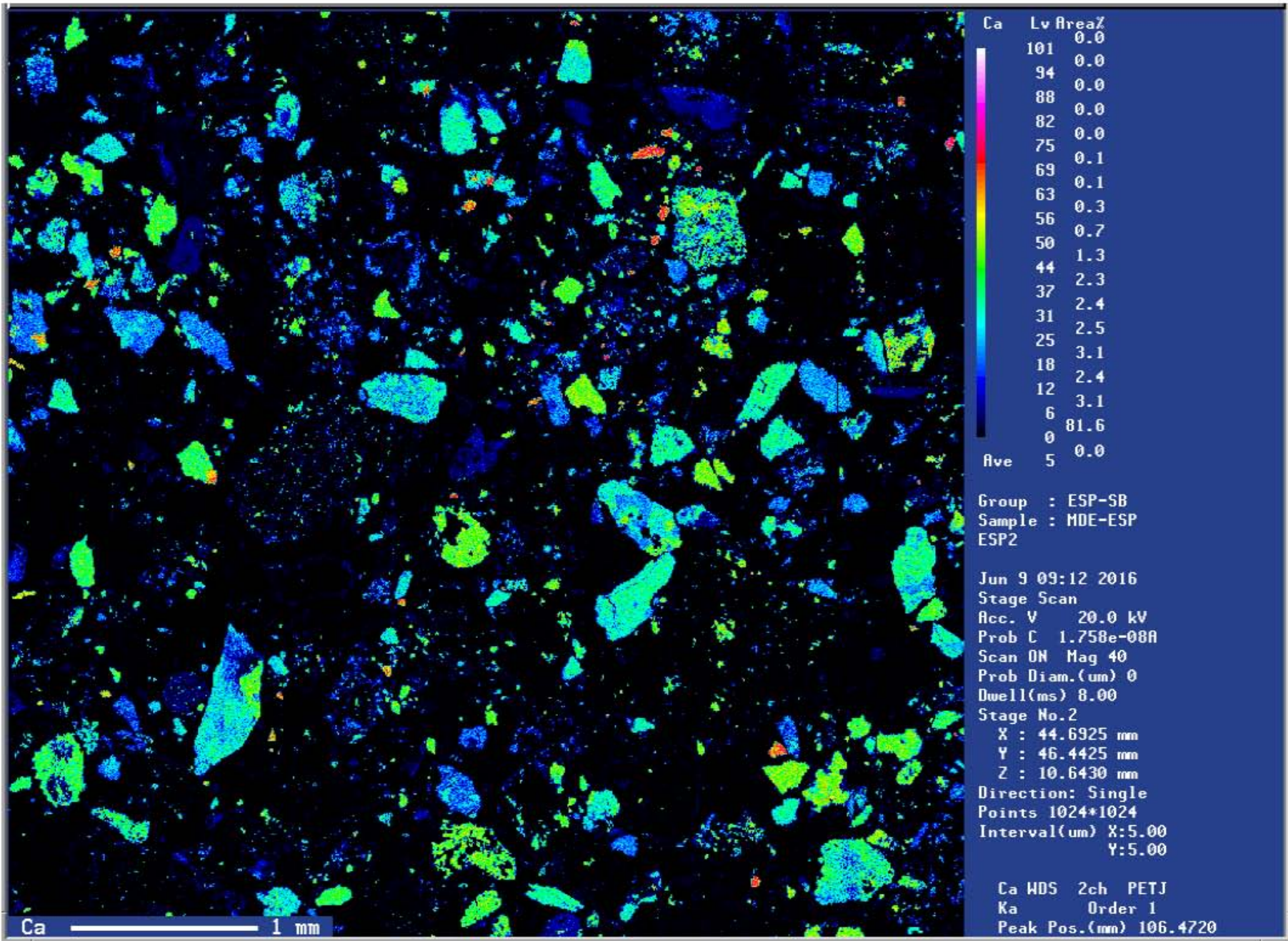
Muestra ESP2

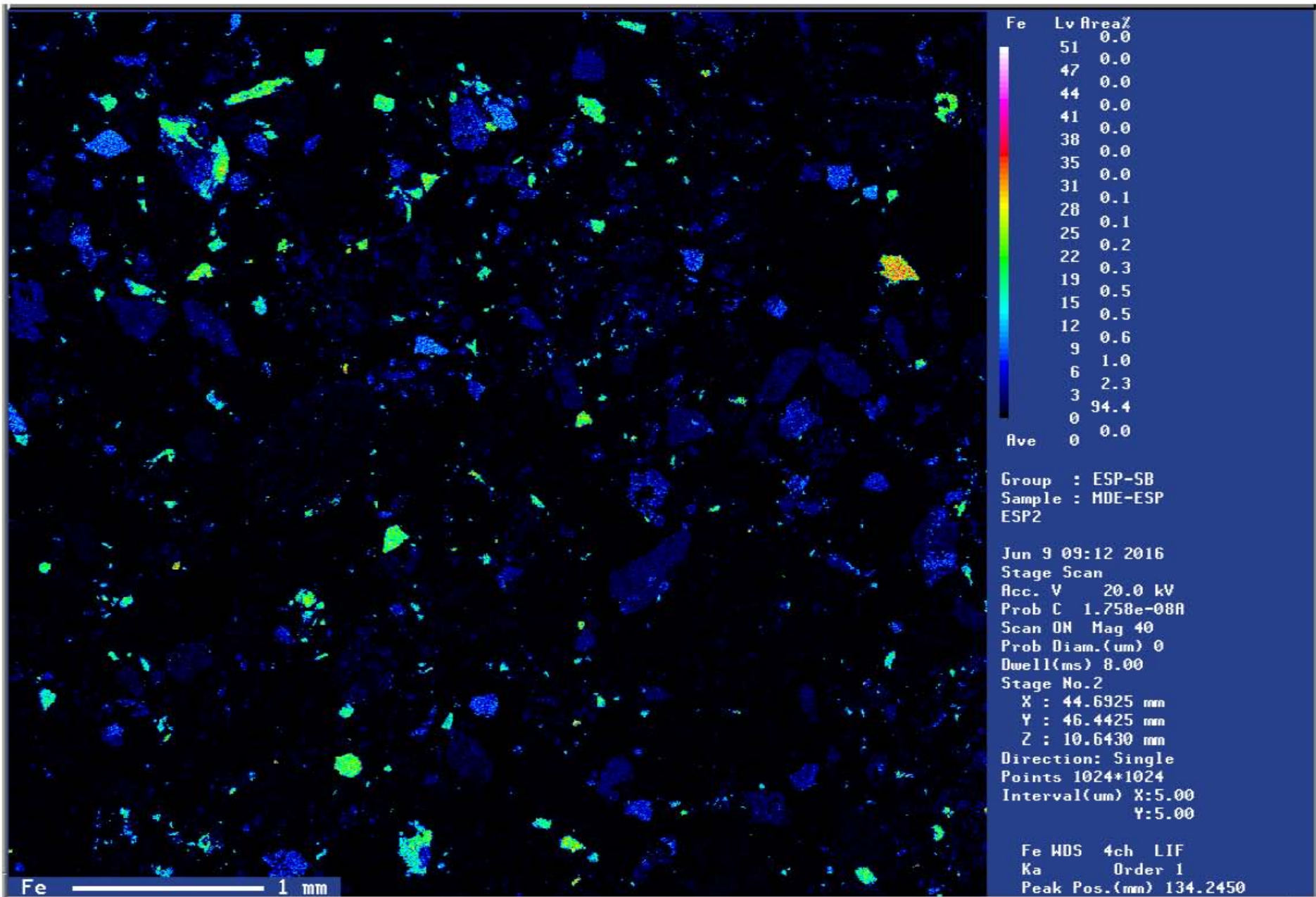


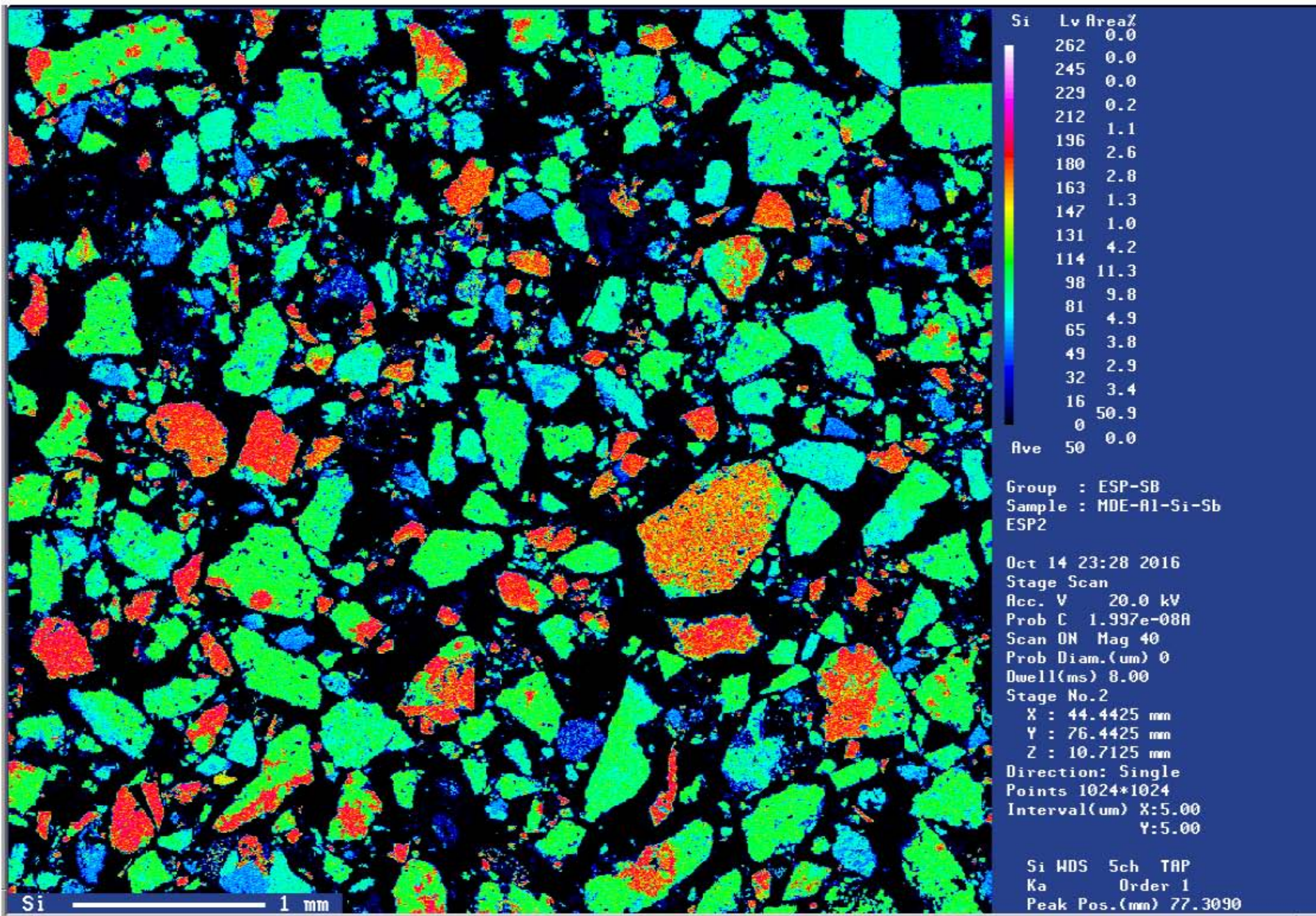












Muestras ESP3

