

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y

NATURALES

DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

GEOQUÍMICA ELEMENTAL Y SISTEMÁTICA DE ISÓTOPOS DE Pb PARA TRAZAR FUENTES DE METALES ACUMULADOS EN PLANTAS ACUÁTICAS (NASTURTIUM OFFICINALE) DE LA CUENCA DEL RÍO SONORA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: GEÓLOGO

PRESENTA:

DIANA LAURA ROMO MORALES



DR. RAFAEL EDUARDO DEL RIO SALAS

Hermosillo, Sonora, México, junio de 2019



Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON





Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Hermosillo, Sonora, a 09 de octubre de 2018

DRA. SILVIA MARTÍNEZ RETAMA JEFA DEL DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA UNIVERSIDAD DE SONORA Presente.-



Por este conducto y de la manera más atenta, me permito someter a su consideración, para su aprobación el siguiente el tema de Tesis, intitulado:

"Geoquímica elemental y sistemática de isótopos de Pb para trazar fuentes de metales acumulados en plantas acuáticas (Nasturtium officinale) de la cuenca del río Sonora"

Esto es con el fin de que la alumna **Diana Laura Romo Morales** con **Expediente No. 213216573**, pueda presentar su examen profesional, para la obtención de su título de Licenciatura en Geología.

Sin otro en particular y agradeciendo de antemano su atención al presente, quedamos de Usted.

A T E N T A M E N T E "EL SABER DE MIS HIJOS HARA MI GRANDEZA"

DR. RAFAEL EBUARDO DEL RIO SALAS DIRECTOR DE TESIS

C.c.p. Interesado. C.c.p. Archivo



"El saber de mis hijos hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Geología

Hermosillo, Sonora, 06 de noviembre, 2018

DR. RAFAEL EDUARDO DEL RÍO SALAS DIRECTOR DE TESIS P R E S E N T E.-

Por este conducto, le comunico que ha sido aprobado el tema de tesis propuesto por usted intitulado:

"GEOQUÍMICA ELEMENTAL Y SISTEMÁTICA DE ISÓTOPOS DE Pb PARA TRAZAR FUENTES DE METALES ACUMULADOS EN PLANTAS ACUÁTICAS (NASTURTIUM OFFICINALE) DE LA CUENCA DEL RÍO SONORA"

Esto es con el fin de que la alumna: **Diana Laura Romo Morales**, con **Expediente No. 213216573** pueda presentar su examen profesional, para la obtención de su título de Licenciatura en Geología. Así mismo les comunico que han sido asignados los siguientes Sinodales:

> Presidente Secretario Vocal

Dr. Inocente Gpe. Espinoza Maldonado Dr. Agustín Gómez Álvarez Dr. Rafael Eduardo Del Río Salas

Sin otro en particular y agradeciendo de antemano su atención al presente, quedo de Usted.

| | ATENTAMENTE |
|-----|--------------------------------------|
| "EL | SABER DE MIS HIJOS HARA MI GRANDEZA" |
| | Helpome (|
| | DRA. SILVIA MARTÍNEZ RETAMA |
| | JEFA DEL DEPARTAMENTO |
| | hará mi grandeza DEPAPTANELITO |
| | DE GEOLOGIA |

C.c.p. Interesado C.c.p. Archivo



UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Geología

"El saber de mis hijos hará mi grandeza"

NOMBRE DE LA TESIS:

"GEOQUÍMICA ELEMENTAL Y SISTEMÁTICA DE ISÓTOPOS DE PB PARA TRAZAR FUENTES DE METALES ACUMULADOS EN PLANTAS ACUÁTICAS (NASTURTIUM OFFICINALE) DE LA CUENCA DEL RÍO SONORA"

NOMBRE DEL SUSTENTANTE:

DIANA LAURA ROMO MORALES

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de Licenciatura en la Universidad de Sonora.

DR. INOCENTE GPE. ESPINOZA MALDONADO

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de Licenciatura en la Universidad de Sonora.

DR/AGUSTIN GÓMEZ ÁLVAREZ

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de Licenciatura en la Universidad de Sonora.

DR. RAFAEL EDUARDO DEL RÍO SALAS

ATENTAMENTE "EL SABER DE MIS HIJOS HARÁ MI GRANDEZA DRA. SILVIA MARTÍNEZ RETAMA mi grandeza JEFA DEL DEPARTAMENTODEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

C.c.p. Archivo.

| CAPÍTULO 1 | 1 |
|---|----|
| 1.1 Introducción | 1 |
| 1.2 Objetivos | 6 |
| 1.2.1 Objetivo general | 6 |
| 1.2.2 Objetivos específicos | 7 |
| CAPÍTULO 2 | 8 |
| Marco teórico | 8 |
| 2.1 Plantas acuáticas y metales pesados | 8 |
| 2.2 Isótopos de plomo en estudios ambientales | 17 |
| CAPÍTULO 3 | |
| Área de estudio | 22 |
| 3.1 Sitio de estudio | |
| 3.2 Clima | |
| 3.3 Hidrografía | 23 |
| 3.4 Geología | |
| CAPÍTULO 4 | |
| Metodología | 27 |
| 4.1 Recolección y preparación de las muestras | |
| 4.2 Metodología de digestión para el análisis de metales y metaloides | 27 |
| 4.3 Análisis geoestadístico | |
| 4.4 Metodología de isótopos de plomo | |

Índice

| CAPÍTULO 5 | |
|---|----|
| Resultados y discusión | |
| 5.1 Concentraciones elementales y análisis geoestadístico | |
| 5.2 Firmas isotópicas de plomo | |
| CAPÍTULO 6 | |
| Conclusiones | |
| Referencias | |
| Agradecimientos | |
| Anexo 1 | 57 |

Lista de figuras

Página

| Figura 1 . Mapa de ubicación de la cuenca del río Sonora en el noroeste de México; CRS: Cuenca del río Sonora; BC: Baja California; BCS: Baja California Sur; BDC: Buenavista del Cobre; EG: El Gachi; EJ: El Jaralito; SE: Santa Elena; SF: San Felipe; W: Washington |
|---|
| Figura 2. Perfil de un lago donde se muestran algunas plantas acuáticas de acuerdo con el hábitat. a, b, y c, emergentes; d y e, sumergidas; f, flotantes (Pérez y Restrepo, 2008)9 |
| Figura 3. Mecanismos de la fitorremediación. Tomada y modificada de (Tangahu et al., 2011) |
| Figura 4. Concentración de Pb (A) y razones isotópicas (B, C) de muestras ambientales y de sangre. Muestras: #1, exterior, #2, marco de ventana en el exterior (azul); #3, marco de ventana exterior (verde); #4, suelo; #5, baño; #6, cuarto del niño; #7, Tapete de puerta (interior); #8, alfombra; #9, área para comer; #10, cuarto de lavado; #11, tapete de cocina (tomada de Gwiazda y Smith, 2000) |
| Figura 5 . Mapa geológico de la Cuenca del río Sonora. Modificado de Cartas Geológica-Minera del Servicio Geológico Mexicano (H12-5, H12-6, H12-8, H12-9, H12-11, H12-12) |
| Figura 6. Mapa de ubicación de muestras de berros, presa Tinajas 1 de la mina Buenavista del Cobre, y rocas tomadas de González-Becuar et al. (2017). BDC: Buenavista del Cobre |
| Figura 7. Diagrama de caja mostrando las variaciones en las concentraciones elementales en sedimento del Servicio Geológico Mexicano, de las zonas ubicadas en la ruta del derrame (Zona 1 y 2) y las rutas ajenas al derrame (Zona 3 y 4) de la cuenca del río Sonora |
| Figura 8. Diagrama de caja mostrando las variaciones en las concentraciones elementales en muestras de berros colectadas en las zonas ubicadas en la ruta del derrame (Zona 1 y 2) y las zonas ajenas a la ruta del derrame (Zona 3 y 4) en la cuenca del río Sonora. Las líneas azules representan la línea base geoquímica determinada en sedimentos de la base de datos del Servicio Geológico Mexicano. Valor máximo permisible en vegetales FAO/WHO (Mensah et al., 2009) |
| Figura 9. Diagrama mostrando las firmas isotópicas de plomo de muestras de berros de zonas 1, 2, 3 y 4 de la Cuenca del Río Sonora y muestra de sedimento de presa de jales y fluido de sulfato de cobre derramado. Muestras de rocas corresponden a rocas intrusivas localizadas al sureste de Puerta del Sol (tomadas de González-Becuar et al., 2017) |

| Lista de tablas | Página |
|--|-----------------------------------|
| Tabla 1. Principales actividades industriales generadoras de metales pesados y metaloides (Rubio | et al., 2017). |
| Tabla 2 . Rangos de concentración (mg·kg ¹) de algunos metales y metaloides en rocas ígneas y s (He, 2005). | sedimentarias 13 |
| Tabla 3. Mecanismos de la fitorremediación (Padmavathiamma y Li, 2007). | 14 |
| Tabla 4. Isótopos de Pb y respectivos tiempos de vida medio de isótopo padre (Cheng y Hu, 2004 | 9)18 |
| Tabla 5. Contenido estimado de Pb en rocas ígneas y metamórficas (Fleischer, 1979). | |
| Tabla 6. Estadística básica descriptiva de concentraciones ($\mu g/g$) elementales en muestras sedimentos de las zonas estudiadas en la cuenca del río Sonora. DS: desviación estándar; Max: v. Min: valor mínimo | de berros y alor máximo; 32 |
| Tabla 7 . Diferencias estadísticas significativas de concentraciones (μg/g±DS) elementales en berros de la zona afectada y no afectada. | muestras de 34 |
| Tabla 8. Diferencias estadísticas significativas en concentración elemental ($\mu g/g$) en sedimentosde estudio definidas en la cuenca del río Sonora. | de las zonas |
| Tabla 9. Razones isotópicas de Pb determinadas en muestras de berros colectados de la Cuenca de y del fluido derramado de la mina Buenavista del Cobre en Cananea. | el Río Sonora 40 |

Resumen

La minería es una de las principales actividades económicas en México, sin embargo, a pesar de los beneficios económicos que deja esta actividad, puede representar un problema ambiental asociado a derrames de presas de jales. El 6 de agosto de 2014 ocurrió un derrame de la mina Buenavista del Cobre, en la región de Cananea Sonora, noroeste de México, en el cual se vertieron ~40,000 metros cúbicos de solución ácida de sulfato de cobre sobre el arroyo Tinajas, tributario del río Bacanuchi, causando un problema socioeconómico, político y ambiental, debido a que el río Sonora provee agua para actividades agrícolas y ganaderas de la región, además del consumo humano de la región. A lo largo de la Cuenca del Río Sonora crecen berros (Nasturtium officinale), una planta acuática comestible que tiene la capacidad de captar metales del medio. En el presente estudio se midieron las concentraciones elementales (Cr, Sb, Ba, U, Cu, Cd, Zn, Ni, Fe y Pb) y firmas isotópicas de plomo con la finalidad de hacer un análisis entre las muestras de berros recolectadas en la ruta del derrame y las colectadas en rutas ajenas al derrame. El análisis geoestadístico indica que los elementos Cu, Sb, Ba y U mostraron diferencias estadísticas significativas entre las zonas ubicadas en la ruta del derrame y en las rutas ajenas al derrame, de éstos el cobre mostró la concentración mayor promedio en las zonas ajenas a la ruta del derrame, mientras que el Sb, Ba y U mostraron concentraciones promedio estadísticamente mayores en zonas localizadas en la ruta del derrame. También se tomaron como referencia los valores de concentraciones máximos permisibles en vegetales para el consumo humano establecidos por la FAO/WHO y se mostró que en la zona 3 el Cu y Zn excedieron los valores establecidos por la FAO/WHO y los del fondo geoquímico establecido en la Cuenca del Río Sonora. Por otra parte, el Fe y el Pb excedieron el valor máximo permisible de la FAO/WHO en las muestras de berros, pero no excedieron los valores de la línea base geoquímica de cada zona y tampoco sobrepasaron el valor establecido de fondo geoquímico en la Cuenca del Río Sonora, En contraste, las concentraciones de Cd en berros si excedieron los valores de la línea base geoquímica de las zonas y sobrepasaron entre cinco y nueve veces el valor máximo permisible de la FAO/WHO. En las firmas isotópicas de Pb se observa un arreglo lineal entre dos extremos isotópicos (end-members), el polo geogénico generado por las rocas y otro polo representado por el derrame de la solución de sulfato de cobre, el cual representa el polo antropogénico. Las firmas isotópicas de plomo indican que los berros colectados de la ruta del derrame tienen una firma isotópica de plomo muy diferente a la firma de la muestra de sedimentos y la del fluido derramado de la presa Tinajas 1 de la mina Buenavista del Cobre, lo que demuestra la nula influencia del derrame de mina sobre los berros recolectados a lo largo de la ruta del derrame.

CAPÍTULO 1

1.1 Introducción

La contaminación por metales pesados en el aire, agua, suelo y plantas se ha convertido en una preocupación ambiental importante a escala mundial. Algunos de estos elementos son esenciales para los seres vivos y tienen un rol irremplazable como fuentes de vitaminas y minerales. Los metales pesados se dividen en esenciales y no esenciales. Los metales esenciales o micronutrientes como Co, Cu, Mn, Mo, Fe, y Zn, son necesarios para el funcionamiento óptimo de los procesos biológicos y bioquímicos de los organismos (incluidos los humanos). Sin embargo, los metales esenciales también pueden tener efectos perjudiciales para las especies y los ecosistemas cuando organismos son expuestos a niveles altos (Bonanno et al., 2016). Por otra parte, los metales no esenciales como el Pb, Cd, Hg y As (este último metaloide en sentido estricto), no tienen una función biológica conocida (Furini, 2012).

La contaminación por metales pesados en ambientes acuáticos se encuentra entre los principales problemas ambientales a nivel mundial (Islam et al., 2014). A diferencia de la mayoría de los contaminantes orgánicos, los metales pesados generalmente no son eliminados de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales y una vez acumulados en los sedimentos, comienzan a incorporarse a la cadena alimentaria (Förstner y Wittmann, 2012; Bonanno et al., 2016), empezando generalmente a través de las plantas (Prieto et al., 2009). Al incorporar las plantas metales pesados a su metabolismo primario, pueden presentar diferentes respuestas fisiológicas, las cuales varían dependiendo de la especie, el metal consumido y la concentración en el medio (Covarrubias y Peña Cabriales, 2016). De hecho, una gran cantidad de especies de plantas

acuáticas son acumuladoras de metales, como es el caso de Nasturtium officinale (comúnmente conocidas como berros), de las que se ha demostrado su capacidad de acumular altos niveles de arsénico (Rahman y Hasegawa, 2011) y cantidades considerables de metales pesados como cobre, zinc, cadmio y plomo (Mohamed et al., 2003; Torbati et al., 2014; Gounden et al., 2016). Pese a esto, los berros se consumen comúnmente en ensaladas verdes, sopas, y se han utilizado como planta medicinal con fines diuréticos, purgantes y tónicos (Ozturk et al., 2010).

En los ríos, los metales provienen de múltiples fuentes, algunas de ellas de origen geogénico como producto de meteorización de las rocas, otras de origen antropogénico como los efluentes industriales, domésticos, fertilizantes agrícolas, etc. (Marrugo-Negrete et al., 2017). Históricamente uno de los contribuyentes más importantes en la contaminación por metales pesados en ríos es la actividad minera (De Gregori et al., 2003; Smolders et al., 2003; Veado et al. 2006; Huaranga-Moreno et al., 2012), específicamente los derrames de presas de jales, como el ocurrido el 21 de enero de 2013 en la planta de procesamiento "El Herrero" en la región minera de Santa María de Otaéz (Durango, México), durante la falla de la presa de jales que derramó un volumen de aproximadamente 300,000 m³ de desechos mineros que ingresó al río Los Remedios, teniendo como destino final la presa de agua para consumo humano "El comedero" (Páez-Osuna, 2015). Otro derrame ocurrido en la mina El Porco en Bolivia, que contaminó el río Pilaya y parte del río Pilcomayo (Hudson-Edwards et al., 2001), y el accidente de Aznalcollar en España, que contaminó gravemente el río Guadiamar (Kraus y Wiegand, 2006), derramando cinco millones de metros cúbicos de lodo y agua ácida con alta concentración de metales pesados (Solà et al., 2004). Recientemente en minas de Gerais en Brasil ocurrió un derrame de las presas de jales de la mina Fundão y Santarém, liberando alrededor de 62 millones de metros cúbicos de sedimentos y agua

que destruyeron hogares, cortaron los suministros de agua potable, cubrieron más de 650 km de ríos, y fluyó hacia el océano Atlántico (Hudson-Edwards, 2016).

La identificación de la fuente de contaminantes, ruta de transporte, distribución y destino, son problemas comunes en la investigación de temas ambientales (Cheng y Hu, 2010). La geoquímica isotópica es una herramienta poderosa que puede ayudar en la identificación de fuentes. Particularmente, los isótopos de Pb se han utilizado como una herramienta para rastrear la fuente del plomo en el ambiente, debido a que las variaciones naturales en sus relaciones isotópicas son útiles para conocer su origen, ya que cada fuente tiene su propia firma isotópica (Morton-Bermea et al., 2011). Por ejemplo, en Shanghai, China, se realizaron estudios utilizando la sistemática de isótopos de Pb para identificar las fuentes de plomo en suelos, polvo de calle y vegetales, y se encontró que el plomo provenía de plantas de carbón, emisiones industriales y de la incineración de residuos municipales (Bi et al., 2018). En México se han realizado estudios en los que se midió la composición isotópica de rocas y polvo (en suspensión y depositado en techos) con la finalidad de caracterizar y rastrear las posibles fuentes de contaminación (Del Rio-Salas et al., 2012). En este estudio las rocas de la zona arrojaron valores más radiogénicos, el polvo depositado en los techos se superpone al campo definido por las rocas de la zona. En contraste, el polvo en el aire resultó con valores menos radiogénicos, representando la huella isotópica de un miembro final antropogénico aún desconocido.

También se han realizado estudios isotópicos en sedimentos tomados de zonas cercanas a minas abandonadas, como el realizado por Yoo et al. (2014) en una mina abandonada localizada en Jinan-gun, Jeollabuk-do, en Corea del Sur y cuya finalidad fue determinar si las relaciones de isótopos de Pb en sedimentos colectados de áreas vecinas a una mina abandonada se pueden usar para caracterizar y rastrear las fuentes de contaminación. En este estudio la evaluación cuantitativa de las relaciones de isótopos de Pb mostró que más del 50% del plomo en los sedimentos provienen de la mina (Yoo et al., 2014).

En el noroeste de México se ubica la cuenca del río Sonora la cual tiene una gran cantidad de zonas mineralizadas, de las cuales existen algunos desarrollos mineros como por ejemplo de norte a sur, se encuentra la mina Buenavista del Cobre (Cu-Mo) en Cananea, El Gachi (Pb-Zn) al este de Arizpe, Santa Elena (Au) al este de Banámichi, San Felipe (Cu, Pb, Zn y Au), El Jaralito (W) y Washington (Cu, W y Mo) al oeste y este de Baviácora, respectivamente; por otra parte, en la cuenca del río Sonora también existen algunos desarrollos mineros que fueron explotados a nivel artesanal o a pequeña escala y que actualmente se encuentran abandonados. De los desarrollos mineros mencionados anteriormente, el distrito minero de Cananea sin lugar a duda reconocido como uno de los principales complejos de pórfido de cobre en el mundo (Valencia-Moreno et al., 2006). El 6 de agosto del 2014 ocurrió un derrame de \sim 40,000 metros cúbicos de solución ácida de sulfato de cobre debido a una falla en la presa de jales Tinajas 1 de la mina Buenavista del Cobre en Cananea (Figura 1). Dicho derrame se vertió sobre el arroyo Tinajas, causando un problema socioeconómico y político debido a que el arroyo Tinajas es un tributario del río Bacanuchi y este está conectado al río Sonora (Figura 1), el cual provee agua para actividades que se desarrollan en áreas aledañas (Calmus et al., 2018). A partir del derrame, se estableció el fondo geoquímico natural de la zona ya que como se menciona anteriormente, en el área hay gran actividad minera que también incluye los desechos mineros de operaciones mineras históricas. Además, los suelos y sedimentos podrían ser influenciados por la industria agrícola y ganadera, la cual es una actividad económica principal en la región (Calmus et al., 2018).



Figura 1. Mapa de ubicación de la cuenca del río Sonora en el noroeste de México; CRS: Cuenca del río Sonora; BC: Baja California; BCS: Baja California Sur; BDC: Buenavista del Cobre; EG: El Gachi; EJ: El Jaralito; SE: Santa Elena; SF: San Felipe; W: Washington.

En algunos puntos de la cuenca del río Sonora (e.g. Bacoachi, Arizpe, Cucurpe y Rayón) crecen berros (Nasturtium officinale), una planta acuática introducida a la región y consumida por los habitantes de los pueblos del río Sonora. A pesar de que los berros se han utilizado en diversos estudios ambientales como una herramienta indicadora y/o remediadora de ambientes contaminados por metales pesados, son escasos o nulos los estudios donde se emplea la sistemática de isótopos de Pb para determinar las firmas isotópicas en berros e identificar la fuente de contaminantes. En esta investigación no solo se determinan las concentraciones de metales pesados acumulados en berros colectados en la cuenca del río Sonora, sino que además se utiliza la sistemática de isótopos de Pb para determinar si la fuente de los metales es natural o están relacionados al derrame de la mina Buena vista del Cobre. Este tipo de estudios son necesarios, ya que contribuyen con información para entender el posible impacto relacionado al derrame de dicha mina, en un área que implica una complejidad tanto ambiental (variedad de fuentes potenciales de contaminación antropogénicas históricas y naturales); como social debido a la preocupación que ha despertado estos eventos desafortunados como los derrames de las presas de jales, en los núcleos poblacionales de la cuenca del río Sonora.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

El presente estudio tiene como objetivo general determinar concentraciones elementales en muestras de berros (Nasturtium officinale) colectadas de la cuenca del río Sonora en el noroeste de México, así como trazar la fuente de estos elementos haciendo uso de la sistemática de isotopos de Pb. 1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar la concentración total de elementos químicos en muestras de berros colectados de la cuenca del río Sonora.
- Obtener las firmas isotópicas de muestras de berros colectadas de la cuenca del río Sonora, así como las firmas isotópicas de sedimentos de la presa de jales Tinajas 1 y la muestra del fluido derramado de la mina Buenavista del Cobre.

CAPÍTULO 2

Marco teórico

2.1 Plantas acuáticas y metales pesados

Las plantas acuáticas, también conocidas como macrófitas acuáticas o hidrófitas, son un grupo de organismos acuáticos conformado por las carofitas (Charophyta), musgos y hepáticas (Bryophyta), helechos y grupos afines (Pteridophyta), monocotiledóneas y dicotiledóneas (Magnoliophyta). En 1996 se catalogaron a las plantas acuáticas del mundo, registrando 396 géneros de angiospermas de un total de 78 familias; de éstas, 44 son dicotiledóneas y 34 monocotiledóneas (Lot, 2012).

Las plantas acuáticas se clasifican de acuerdo con su hábitat o medio de vida en: flotantes, sumergidas y emergentes (Figura 2). Las flotantes son aquellas cuyas hojas se mantienen sobre la superficie del agua y las raíces pueden estar o no adheridas al fondo. Las plantas sumergidas son las que realizan todo su ciclo biológico dentro del agua, pero sus flores pueden salir a la superficie. Las emergentes crecen firmemente en el fondo de áreas no muy profundas y la mayor parte de sus tallos y hojas viven por encima del agua; son generalmente rígidas y no dependen de esta para su soporte (Pérez y Restrepo, 2008).



Figura 2. Perfil de un lago donde se muestran algunas plantas acuáticas de acuerdo con el hábitat. a, b, y c, emergentes; d y e, sumergidas; f, flotantes (Pérez y Restrepo, 2008).

En México se tiene más conocimiento sobre los organismos terrestres que los acuáticos, por esta razón actualmente los únicos inventarios conocidos de plantas acuáticas con carácter nacional documentan 118 especies, 45 géneros y 24 familias de angiospermas pertenecientes a familias estrictamente acuáticas (Lot et al., 1999). Pese al poco conocimiento sobre hidrofitas a nivel nacional, existe registro de trabajos realizados en zonas específicas de México (Mora–Olivo y Villaseñor, 2007). Asimismo, algunas floras regionales (Bajío y regiones adyacentes, Mesoamericana, Valle de México, Nueva Galicia, Valle de Tehuacán–Cuicatlán, Guerrero, etc.) han contribuido a conocer diversos grupos de estos vegetales. Sin embargo, sólo tres de las 32 entidades federativas en que se divide México cuentan con un inventario de ellos publicado de manera exclusiva: Aguascalientes (Siqueiros, 1989), Morelos (Bonilla–Barbosa et al., 2000) y Tamaulipas (Mora–Olivo y Villaseñor, 2007).

El desarrollo y reproducción de las plantas depende de las características físicas y químicas del ambiente en el que se encuentran (Mgang et al., 2011). El medio puede tener elementos que

son considerados no esenciales para las plantas o seres vivos, como es el caso de los metales pesados, sin embargo, algunas especies tienen la capacidad de adaptarse a estas condiciones debido a su habilidad para captar elementos. Baker (1981) clasificó a las plantas en tres categorías: (1) Excluyentes, que son aquellas plantas donde la acumulación de metales en la parte aérea es mucho menor respecto a la concentración de metales en el suelo; (2) Indicadoras, siendo aquellas plantas donde la acumulación del suelo. Dentro de este grupo se encuentran musgos y líquenes que son conocidos por ser buenos indicadores de contaminación atmosférica; y (3) Acumuladoras, que son plantas donde la acumulación de metales en su parte aérea es mucho mayor que la concentración de metales en el suelo. Estas especies son las más comunes en suelos contaminados.

Las plantas adquieren del suelo los elementos inorgánicos en forma ionizada. Los elementos inorgánicos se pueden dividir en nutrientes esenciales y no esenciales. Los elementos inorgánicos esenciales incluyen los macronutrientes N, K, Ca, Mg, P, S y Si y los micronutrientes Cl, Fe, B, Mn, Na, Zn, Cu, Ni y Mo. Estos son componentes esenciales del metabolismo y la estructura de las plantas, y su ausencia o deficiencia reduce o inhibe el crecimiento y su reproducción (DalCorso, 2012). Los micronutrientes son requeridos solo en pequeñas cantidades y su abundancia en exceso en el suelo (especialmente Cu, Ni y Zn), ya sea natural o introducidos por actividades antropogénicas, son por lo contrario perjudiciales para la mayoría de las especies de plantas. Otros elementos como el Cd, Hg, Pb, Cr, As, Ag y Sb son tóxicos para las plantas, incluso si se encuentran en baja concentración (DalCorso, 2012).

En comparación con los contaminantes orgánicos, los metales pesados no son removidos por los procesos naturales de descomposición, por esta razón pueden acumularse en el agua, suelo, sedimentos y en los organismos. Una gran variedad de metales pesados y metaloides son generados producto de actividades industriales (Tabla 1) y se les atribuye como principales fuentes de contaminantes.

Como se mencionó anteriormente, una de las fuentes de metales son las rocas, de las cuales las rocas ígneas basálticas generalmente contienen concentraciones más altas de metales, como Cu, Zn, Cr, Co y Ni. Elementos como Cu, Zn, Co y Mn aparecen principalmente en los minerales que son fácilmente erosionados de las rocas ígneas, como la augita, la hornblenda y el olivino. De las rocas sedimentarias, las areniscas están compuestas de minerales que son resistentes a la meteorización y generalmente tienen pequeñas cantidades de metales. Las lutitas, que se derivan de sedimentos finos de origen orgánico e inorgánico, contienen cantidades mayores de metales, incluidos Cu, Zn, Mn, Pb y Cd (He, 2005). En la Tabla 2 se muestran los rangos de concentración de algunos metales y metaloides en rocas ígneas y sedimentarias.

| Industria | Metales | Proceso y contaminación derivada |
|--------------------------------|---------------------------------------|--|
| Pinturas y | Pb, As, Cr, Zn, Ti, Ba | Residuos acuosos procedentes de la fabricación y el |
| pigmentos | | deterioro de la pintura vieja. |
| Aleaciones y | Te, Pb, Ni, Cu, Zn Cd, | Fabricación, eliminación y reciclaje de metales. Relaves |
| aceros | As, Te, Mo, U | y escoriales. Contaminación aguas y suelo. |
| Fundición | Pb, As, Cd, Tl | Procesado del mineral para obtención de metales, Contaminación atmosférica. Residuos sólidos. |
| Metalúrgica | Cu, Cr, Mn, Zn, Pb, Sb | Procesado térmico de metales. Contaminación atmosférica. |
| Hidrocarburos | As, Cu, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb, Ag, Mn | Proceso de exploración, explotación y refinería generando contaminación las aguas superficiales, subterráneas y del suelo. |
| Baterías | Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg | Fluido residual de la pila, la contaminación las aguas subterráneas y del suelo. |
| Gestión de | Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, | Incineración de residuos o en lixiviados. Contaminación |
| Residuos | Hg, Mn | atmosférica, de las aguas superficiales, subterráneas y del suelo. |
| Corrosión Metálica | Fe, Cr, Pb, Ni, Co, Zn | Inestabilidad de los metales expuestos al medio ambiente |
| Minería de metales ferrosos | Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn | Drenaje ácido de mina, relaves, escombreras. Generación de lodos. |
| Agricultura y | Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, | Contaminación de escorrentía, aguas superficiales y |
| Ganadería | Zn, As, Mn, Cu | subterráneas, Producción de agroquímicos, la bioacumulación vegetal y animal. |
| Electrónica | Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, | Residuos metálicos acuosos y sólidos desde el proceso |
| | As, N1, Mn | de fabricación y reciclaje. Contaminación atmosferica e hídrica. |
| Servicios y otras | Cd, Cr, Hg, Ag, Pb, Zn, | Atención a servicios de salud, Pompas fúnebres y |
| Actividades | Sn, Fe, Ni, Mo, V, Mn, | actividades relacionadas, Generación de energía |
| | Co. | eléctrica. |
| Extracción de minerales | As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn | Presencia en las menas como en los subproductos. Contaminación de las aguas superficiales, subterráneas y del suelo. |

Tabla 1. Principales actividades industriales generadoras de metales pesados y metaloides (Rubio et al., 2017).

| Elementos | Basaltos | Granitos | Lutitas-arcillas | Calizas | Areniscas |
|-----------|-----------|------------|------------------|-----------|-----------|
| As | 0.2–10 | 0.2–13.8 | 1–17 | 0.1-8.1 | 0.6 |
| Cd | 0.006-0.6 | 0.003-0.18 | 0-11 | 0.05 | 0.05 |
| Cr | 40–600 | 2–90 | 30–590 | 10 | 35 |
| Co | 24–90 | 1-15 | 5–25 | 0.1 | 0.3 |
| Cu | 30–160 | 4–30 | 18–120 | 4 | 2 |
| Hg | 0.002-0.5 | 0.005–0.4 | 0.005-0.51 | 0.01-0.22 | 0.001-0.3 |
| Pb | 2–18 | 6–30 | 16–50 | 9 | <1-31 |
| Mo | 0.9–7 | 1–6 2.5 | | 0.4 | 0.2 |
| Ni | 45-410 | 2–20 | 0 20–250 | | 2 |
| Se | 0.05-0.11 | 0.05-0.06 | | 0.08 | 0.05 |
| Zn | 48–240 | 5-140 | 18–180 | 20 | 2–41 |

Tabla 2. Rangos de concentración $(mg \cdot kg^1)$ de algunos metales y metaloides en rocas ígneas y sedimentarias (He, 2005).

Debido a la capacidad que tienen la plantas de captar metales, se han empleado en tecnologías como la fitorremediación, la cual se define como el uso de plantas para reducir los contaminantes en el medio ambiente y se lleva a cabo mediante un grupo de técnicas emergentes basadas en el uso de especies vegetales y sus microorganismos asociados para extraer, acumular, inmovilizar o transformar los suelos contaminados (Ramírez Sánchez, 2017). La fitorremediación se lleva a cabo mediante cuatro tecnologías (Figura 3, Tabla 3), cada una con un mecanismo diferente para remediar suelo, agua y sedimentos contaminados por metales: (1) fitoestabilización, donde las plantas estabilizan, en lugar de eliminar los contaminantes mediante la retención de metales en sus raices; (2) fitofiltración, en esta las plantas se usan para limpiar diversos ambientes acuáticos contaminados; (3) fitovolatilización, que utiliza plantas para extraer ciertos metales del suelo y para luego liberarlos a la atmósfera mediante volatilización; y (4) fitoextracción, en la cual

las plantas absorben los metales del suelo y los trasladan a los brotes que pueden ser cosechados (Padmavathiamma y Li, 2007).



Figura 3. Mecanismos de la fitorremediación. Tomada y modificada de (Tangahu et al., 2011).

| Tabla 3. Mecanismos de | la fitorremediación (| Padmavathiamma y | y Li, 2007 |). |
|------------------------|-----------------------|------------------|------------|----|
|------------------------|-----------------------|------------------|------------|----|

| Proceso | Mecanismo | Contaminante |
|--------------------|------------------------------|-------------------------|
| Fitoestabilización | Complejación | Inorgánicos |
| Fitofiltración | Acumulación en la rizosfera | Orgánicos e inorgánicos |
| Fitovolatilización | Volatilización por las hojas | Orgánicos e inorgánicos |
| Fitoextracción | hiperacumulacion | Inorgánicos |

Al estar expuestas a metales pesados, las plantas pueden tener diferentes respuestas fisiológicas que varían dependiendo de la especie de la planta, el metal al que es expuesta y la concentración presente en el suelo (Covarrubias y Cabriales, 2017). De acuerdo con lo anterior, Baker y Walker (1990) clasificaron a las plantas en tres grupos: excluyentes, indicadoras y acumuladoras o hiperacumuladoras de metales pesados. Las plantas acumuladoras de metales (hiperacumuladoras) son especies que concentran los metales en sus tejidos, pero en niveles muy superiores a los que se encuentran presentes en el suelo o en las especies de plantas que crecen cerca. Estas plantas son capaces de extraer metales pesados de los suelos y concentrarlos en sus brotes, y son ampliamente utilizadas en la fitorremediación (Mganga, 2011). Se les llama excluyentes a las plantas en las que la acumulación de metales en la parte aérea es mucho menor respecto a la concentración de metales en el suelo. Las indicadoras son aquellas plantas donde la acumulación de metales en el tejido aéreo guarda una relación lineal respecto a la concentración del suelo (Covarrubias y Cabriales, 2017).

En la actualidad se han publicado un gran número de estudios que describen diferentes aspectos biogeoquímicos, mecanismos de captura de elementos tóxicos de un gran número de especies de plantas acuáticas, los cuales han ayudado a desarrollar una tecnología de fitorremediación más eficiente. Por ejemplo, las especies Microspora y Lemna minor han sido utilizadas para la remediación de ambientes contaminados con Pb y Ni (Axtell et al., 2003). Por otra parte, las especies Typha latifolia, Myriophyllum exalbescens, Potamogeton epihydrus, Sparganium angustifolium y Sparganium multipedunculatum se utilizaron para la fitorremediación de Al. Se ha documentado que la pluma de loro (Myriophyllum aquaticum), la prímula (Ludwigina palustris) y la menta de agua (Mentha aquatic) eliminan el Fe, Zn, Cu y Hg del agua contaminada

de manera efectiva. La especie L. minor acumula Cu y Cd de aguas residuales contaminadas (Rahman y Hasegawa, 2011). Lesage et al., (2007) documentaron la eficiencia de la planta acuática sumergida Myriophyllum spicatum L. para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con metales, por otra parte, Robinson et al., (2006) documentaron a las plantas acuáticas Nasturtium officinale y Mentha spp. como acumuladoras de arsénico.

Dentro de las especies que se mencionan anteriormente se encuentran los berros (Nasturtium officinale), esta planta se encuentra naturalmente en sistemas de aguas poco profundas que fluyen lentamente, como manantiales, arroyos o lagunas. Es un miembro de la familia Brassicaceae, o familia de la col, y es originaria de Europa y Asia central. El tejido de un berro es rico en muchas vitaminas y minerales. Contiene cantidades significativas de Fe, Ca, K, ácidos fólicos, vitamina A, vitamina B-1, vitamina B-3, vitamina C y vitamina K. Debido a la abundancia de estas vitaminas y minerales, el berro ha sido valorado como una planta dietética y medicinal. Los beneficios de comer berros son que actúan como un estimulante suave, son una fuente de antioxidantes y actúan como ayuda digestiva. La demanda de berros regularmente supera los suministros de los mercados agrícolas, lo que se suma a su valor de cultivo hidropónico (Dyer 2016). La absorción, distribución y la posible acumulación de metales pesados o metaloides en los berros son motivo de preocupación, ya que la ingesta de la planta puede ser perjudicial para la salud humana si esta contiene niveles tóxicos de estos elementos químicos. Los efectos de la toxicidad por metales en los seres humanos incluyen discapacidades resultantes de la desnutrición, disminución de nutrientes esenciales que resultan en una disminución de las defensas inmunológicas y la muerte (Gounden et al., 2016).

2.2 Isótopos de plomo en estudios ambientales

Los isótopos son átomos del mismo elemento químico que tienen diferente número de neutrones y mismo número de protones (Le Bot et al., 2011); es decir un isótopo de un elemento dado difiere de otro isótopo del mismo elemento por el número de neutrones en su núcleo (Sharp, 2017). Los isótopos pueden ser radiogénicos o estables, y pueden estar presentes desde la formación de la Tierra, como es el caso del ²⁰⁴Pb (Le Bot et al., 2011).

Los isótopos radiogénicos y estables se han utilizado ampliamente en las ciencias de la Tierra para determinar la edad de las rocas, meteoritos y objetos arqueológicos, así como indicadores para comprender procesos geológicos y ambientales (Allègre, 2008). Los alcances que puede tener las sistemáticas isotópicas, por ejemplo, comprende desde determinar la edad de la Tierra, explicar la formación de los elementos químicos en el Universo, reconstruir el clima del pasado, entre otros (Allègre, 2008).

El plomo se encuentra presente en cuatro principales isótopos (²⁰⁸Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb y ²⁰⁴Pb), de los cuales el ²⁰⁶Pb es producto del decaimiento radiactivo del ²³⁸U, el ²⁰⁷Pb por el decaimiento del ²³⁵U, ²⁰⁸Pb del ²³²Th, y el ²⁰⁴Pb es el único isótopo estable con una abundancia temporal constante en la Tierra (Komárek et al., 2008); La Tabla 4 muestra la vida media correspondiente a estas series de decaimiento. Generalmente los isótopos de plomo se reportan utilizando las relaciones entre ²⁰⁸Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁶Pb y ²⁰⁴Pb. En estudios ambientales usualmente se grafican diagramas considerando a los tres isótopos radiogénicos, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (e.g. Cheng y Hu, 2010; Gutiérrez-Caminero, 2013).

17

| Isótopo padre | Isótopo de Pb | Tiempo de vida medio (años) | Constante de decaimiento (años ¹) |
|-------------------|-------------------|-----------------------------|---|
| - | ²⁰⁴ Pb | - | - |
| ²³⁸ U | ²⁰⁶ Pb | 4.466 ×10 ⁹ | λ238U: 1.552×10 ⁻¹⁰ |
| ²³⁵ U | ²⁰⁷ Pb | 0.704×10^{9} | λ235U: 9.850×10 ⁻¹⁰ |
| ²³² Th | ²⁰⁸ Pb | 1.401×10^{9} | λ232Th: 4.948×10 ⁻¹¹ |

Tabla 4. Isótopos de Pb y respectivos tiempos de vida medio de isótopo padre (Cheng y Hu, 2009)

Por otro lado, el plomo es un elemento constituyente natural de la corteza terrestre (Komárek et al., 2008), cuya abundancia promedio es aproximadamente 15 ppm (Lovering, 1976). En la Tabla 5 se muestra el contenido estimado de Pb en rocas ígneas y metamórficas (Fleischer, 1979). Los principales minerales de plomo son la galena (PbS) y la cerusita (PbCO3), también se encuentra en la anglesita (PbSO4) y la piromorfita (Pb₅(PO4)₃Cl) pero estos son de menor importancia. Usualmente el plomo es encontrado en betas que contienen cobre, zinc y plata (Cheng y Hu, 2009).

El ciclo biogeoquímico del plomo ha sido alterado a gran escala por el hombre (Komárek et al., 2008) y además de su fuente natural puede ser producto de actividades como la minería, fundición, el uso de combustibles y explosivos, y de los residuos producto del tratamiento de drenajes municipales (DalCorso, 2012). Debido a los problemas que este elemento puede causarle a los ecosistemas, se han realizado numerosos estudios en los que se analiza su contenido y distribución (Ballesta, 2017).

| Tipo de roca | Plomo (ppm) | | | | |
|---------------------------------------|-------------|--|--|--|--|
| Rocas silíceas (granito, riolita) | 20.0 | | | | |
| Granito | 20.0 | | | | |
| Granito, alto Ca | 15.0 | | | | |
| Granito, bajo Ca | 19.0 | | | | |
| Granodiorita | 15.0 | | | | |
| Rocas intermedias (diorita, andesita) | 15.0 | | | | |
| Cuarzo diorita | 8.0 | | | | |
| Diorita | 10.0 | | | | |
| Rocas alcalinas | 12.0 | | | | |
| Rocas ultramáficas | 1.0 | | | | |
| Riolita y obsidiana | 21.0 | | | | |
| Dacita | 11.0 | | | | |
| Basalto y gabro | 6.0 | | | | |

Tabla 5. Contenido estimado de Pb en rocas ígneas y metamórficas (Fleischer, 1979).

En estudios ambientales, un problema común es la identificación de la fuente de contaminación, ruta de transporte, distribución y destino (Cheng y Hu, 2010). La sistemática de isótopos es una herramienta que se ha utilizado para rastrear fuente de contaminantes en el ambiente (Morton-Bermea et al., 2011). Particularmente los isótopos de Pb son una herramienta ideal para identificar fuentes y vías de contaminación debido a que su composición isotópica no se ve afectada en gran medida por los procesos de fraccionamiento fisicoquímicos (Chen et al., 2005).

En general, las firmas isotópicas de Pb de los suelos no contaminados son generalmente más radiogénicas que los suelos contaminados. Esto se debe a que se derivan de rocas meteorizadas en las que las razones isotópicas del Pb han evolucionado con el tiempo, lo que refleja el contenido inicial de U/Pb y Th/Pb del material. En suelos contaminados, el elemento contaminante tiene la firma isotópica de su fuente (Morton-Bermea et al., 2011).

En México se han realizado estudios en los que se estudió la composición isotópica de rocas y polvo (en suspensión y depositado en techos) con la finalidad de caracterizar y rastrear las posibles fuentes de contaminación (Del Rio-Salas et al., 2012). En este estudio, las rocas de la zona arrojaron valores más radiogénicos, el polvo depositado en los techos se superpone al campo definido por las rocas de la zona. En contraste, el polvo en el aire resultó con valores menos radiogénicos, representando la huella isotópica de un miembro final antropogénico aún desconocido.

También se han realizado estudios isotópicos en sedimentos tomados de zonas cercanas a minas abandonadas, y como un ejemplo, Yoo et al. (2014) realizaron un estudio en una mina abandonada localizada en Jinan-gun, Jeollabuk-do, en Corea del Sur, cuya finalidad fue determinar si las relaciones de isótopos de Pb en sedimentos colectados de áreas vecinas a una mina abandonada se pueden usar para caracterizar y rastrear las fuentes de contaminación. En este estudio la evaluación cuantitativa de las relaciones de isótopos de Pb mostró que más del 50% del plomo en los sedimentos provienen de la mina (Yoo et al., 2014).

En Aznalcollar, España, ocurrió un accidente en una presa de jales que contaminó gravemente el río Guadiamar (Kraus y Wiegand, 2006), derramando 5 millones de metros cúbicos de lodo y agua ácida con alta concentración de metales (Solà et al., 2004), y se convirtió en el objetivo de diversos estudios ambientales, incluyendo uno donde se utilizó la sistemática de isótopos de plomo para trazar la contaminación de aguas subterráneas y superficiales (Fernández et al., 2005).

Por otra parte, Gwiazda y Smith (2000) realizaron una serie de estudios en los que encontraron un alto nivel de plomo en muestras de sangre tomadas de un niño, y se identificaron cinco pinturas con alto contenido de plomo como posibles contribuyentes al nivel elevado de plomo en la sangre; se realizaron mediciones de isótopos de Pb para comprobar si la pintura era la fuente del plomo en la sangre. En la Figura 4 se observa que la fuente de exposición al niño era polvo doméstico que contenía plomo debido al deterioro de la pintura exterior y de la pintura del centro de lavado (# 10).



Figura 4. Concentración de Pb (A) y razones isotópicas (B, C) de muestras ambientales y de sangre. Muestras: #1, exterior, #2, marco de ventana en el exterior (azul); #3, marco de ventana exterior (verde); #4, suelo; #5, baño; #6, cuarto del niño; #7, Tapete de puerta (interior); #8, alfombra; #9, área para comer; #10, cuarto de lavado; #11, tapete de cocina (tomada de Gwiazda y Smith, 2000).

CAPÍTULO 3

Área de estudio

3.1 Sitio de estudio

El estudio se realizó en la cuenca del río Sonora la cual se localiza en el noroeste-centro del Estado de Sonora, en el noroeste México, y abarca un área de 30,913 kilómetros cuadrados, mientras que el río Sonora se caracteriza por tener una longitud de 294 kilómetros. El área de estudio está situada en una región semiárida, de la cual, el río Sonora suele ser la única fuente de agua superficial para los organismos acuáticos y terrestres, además de que es la fuente de abastecimiento de agua para la población y para el desarrollo de actividades productivas en la región (Díaz-Caravantes et al., 2017).

A lo largo de la cuenca del río Sonora hay varias zonas caracterizadas por la alteración o mineralización hidrotermal, que forman parte del fondo geoquímico. Por lo tanto, algunas de estas zonas incluyen varios desarrollos mineros que se encuentran actualmente activos, mientras que muchos otros depósitos no están explotados o se sometieron a producción. Dentro de las minas activas está la mina Buenavista del Cobre (BDC) en Cananea, la cual es la mina de pórfido de cobre más grande de México y uno de los depósitos de cobre más grandes del mundo (Calmus et al., 2018).

3.2 Clima

La región tiene una precipitación bimodal con un período de invierno que consiste en sistemas frontales y un período de verano con tormentas convectivas. Las grandes diferencias de elevación debidas a la presencia de montañas dan como resultado una amplia gama de precipitación media anual que va desde 350 mm/año cerca de Hermosillo hasta 700 mm/año en sitios más elevados (Robles-Morua et al., 2015).

3.3 Hidrografía

La cuenca del río Sonora se ubica en la región hidrológica RH-9 Sonora Sur. Su rasgo hidrográfico más notable es el río Sonora, que nace al oriente de Cananea a una altitud de 2,400 msnm, anteriormente el agua del río Sonora era captada por la presa Abelardo L. Rodríguez (en Hermosillo), y en la actualidad es la presa Rodolfo Félix Valdez (El Molinito) la que almacena el agua. Por su margen derecha se le une el río San Miguel, al cual se une a su vez el río Zanjón, corriendo ambos de norte a sur. En la parte alta de la cuenca se ubican las subcuencas y los acuíferos denominados Río Sonora, Río San Miguel y Río Zanjón. En la parte baja se localizan los acuíferos de la Costa de Hermosillo y el Sahuaral (Vega-Granillo et al., 2011).

3.4 Geología

La cuenca del río Sonora se ubica en el margen suroeste del Cratón de Norteamerica, donde el basamento proterozoico está compuesto por rocas cristalinas de las provincias Mazatzal y Yavapay, que se acrecioanaron hace 1.63 Ga (Iriondo y Premo, 2011). La provincia Mazatzal se caracteriza por el esquisto Pinal que tiene una de edad de 1.69 a 1.64 Ga (Anderson y Silver, 2005; Page et al., 2010), que fue intrusionado por plutones mesoproterozoicos, como el granito Cananea

de 1.44 Ga (Anderson y Silver, 1977; Noguez Alcántara, 2008). La provincia Yavapay se caracteriza por rocas metamórficas que fueron intrusionadas por el granito Creston de 1.73 Ga (Valenzuela-Navarro et al., 2005). Las rocas neoproterozoicas y paleozoicas están pobremente representadas en la cuenca superior del río Sonora. Sin embargo, algunos afloramientos están presentes en la zona de Bacoachi y al oeste de la ciudad de Cananea (Figura 5), así como "roof pendants" en el batolito El Jaralito (Roldán-Quintana, 1991) al oeste de Baviácora (Figura 5). Desde el Pérmico Tardío hasta el Mioceno Tardío, la evolución tectónica fue principalmente controlada por la subducción de las placas oceánicas del Pacífico por debajo de la placa de América del Norte. En el área de estudio, las rocas Jurásicas registraron la actividad del arco magmático, así como el desarrollo de cuencas trasarco a lo largo del margen continental (Dickinson y Lawton, 2001; Mauel et al., 2011). Durante el Cretácico Temprano, se depositaron rocas sedimentarias marinas poco profundas del Grupo Bisbee durante la transgresión marina desde el Golfo de México. Durante el Cretácico Tardío y el Paleoceno se produjo una intensa actividad ígnea a lo largo de la Cordillera de América del Norte, conocida en Sonora como el evento magmático 80-40 de Ma, comúnmente relacionado a la orogenia Laramide (Coney y Reynolds, 1977). Este evento está bien representado en el área de estudio, destacándose principalmente por el batolito de Aconchi (Figura 5) y las rocas volcánicas de las formaciones Tarahumara y Mesa. La actividad ígnea continuó durante el Cenozoico, representada localmente por cúpulas riolíticas y dacíticas (González-León et al., 2010), que corresponden a las manifestaciones más occidentales de la provincia volcánica de la Sierra Madre Occidental. Durante el Oligoceno-Mioceno tardío, el evento tectónico extensional del Basin and Range adelgazó fuertemente la corteza, dando como resultado una serie de sierras y grabenes alargados de N-S a NNW-SSW, limitados por fallas normales. La extensión se caracterizó por la exhumación controlada por la actividad de falla normal



Figura 5. Mapa geológico de la Cuenca del río Sonora. Modificado de Cartas Geológica-Minera del Servicio Geológico Mexicano (H12-5, H12-6, H12-8, H12-9, H12-11, H12-12).

de bajo ángulo, caracterizada por una alta tasa de erosión y grandes volúmenes de sedimentos clásticos de la Formación Báucarit y del Grupo Sonora (Grijalva-Noriega y Roldán-Quintana, 1998), que llenaron los grabenes. Al mismo tiempo del adelgazamiento de la corteza se derramaron flujos de composición basáltica (González-León et al., 2010), por ejemplo, en el área de Arizpe.

CAPÍTULO 4

Metodología

4.1 Recolección y preparación de las muestras

La campaña de recolección de muestras se realizó en diciembre del 2015 en la cuenca del río Sonora, donde se obtuvieron un total de 19 muestras de berros (Nasturtium officinale) en cuatro zonas a lo largo de la cuenca (Figura 6), de las cuales, a lo largo de las zonas 1 y 2 es por donde fluyó el derrame de Buenavista del Cobre (ruta del derrame); mientras que la Zona 3 comprende el río Bacoachi y la Zona 4 comprende el río San Miguel de igual forma ajena al derrame (rutas ajenas al derrame) las cuales fueron consideradas como zonas de referencia ya que por esas zonas no fluyó el derrame. Las plantas fueron lavadas con agua destilada al momento de colectarse y se colocaron en toallas de papel dentro de una bolsa de papel. Las muestras de berros se lavaron con agua desionizada en laboratorio y se secaron a temperatura ambiente. Una vez secos se molieron en mortero de ágata, el cual se limpiaba con silica y agua desionizada entre cada muestra.

4.2 Metodología de digestión para el análisis de metales y metaloides

Para medir las concentraciones elementales totales (Cr, Ni, Cu, Zn, Sb, Ba, Pb, U, As, Cd, Fe) se pesaron alrededor de 100 mg de la muestra en un vial de digestión de teflón (Savillex) utilizando una balanza analítica. Se adicionaron 100 μ L de agua Milli-Q ultrapura, y después se agregaron lentamente 500 μ L de H₂O₂ (peróxido de hidrógeno), y se dejó reaccionar por 10 minutos. Posteriormente se cerraron los viales y se dejaron reaccionar por 3 horas en una campana de flujo laminar. Pasado ese tiempo, se adicionaron 2.5 mL de HNO₃ concentrado y se dejó reaccionar por cinco minutos. Después se adicionó 1.0 mL de HCl concentrado, y se dejó reaccionar por cinco minutos. Finalmente se adicionaron 500 μ L de HClO₄ (ácido perclórico). Se cerraron los viales y se colocaron en una placa de calentamiento a una temperatura de 90 °C durante 24 h.



Figura 6. Mapa de ubicación de muestras de berros, presa Tinajas 1 de la mina Buenavista del Cobre, y rocas tomadas de González-Becuar et al. (2017). BDC: Buenavista del Cobre.

Las muestras digeridas se aforaron con estándares internos (In-Re en 25 ppb) en tubos cónicos hasta 50 ml. Finalmente, las muestras se almacenaron a 4 °C hasta su análisis por ICP-MS. La precisión y exactitud (±10%) se estimó a partir de un material de referencia "Peach leaves, Standard Reference Material 1547" y "Tomato leaves, Standard Reference Material 1573-a".

4.3 Análisis geoestadístico

Se realizó una prueba t para comparar las concentraciones elementales entre las muestras de berros de zonas afectadas y no afectadas utilizando un nivel de significancia de P <0.05; los análisis estadísticos se realizaron utilizando el software XLSTAT (2014) para Windows (versión 8.1, Addinsoft). Igualmente, se hizo uso de las concentraciones elementales de sedimentos de las Cartas Geoquímicas del Servicio Geológico Mexicano (Bacanuchi H12B63, Arizpe H12B73, Baviacora H12D23, Banamichi H12B83, Aconchi H12D13, Bacoachi H12B64, Cananea H12B53, Cucurpe H12B71, Saracachi H12B72, Opodepe H12D12 y Santa Ana H12B82) para considerar los valores geoquímicos de las zonas definidas en el muestreo, que en este caso, se consideran como línea base geoquímica de la zona en cuestión. De igual forma, al conjunto de datos de concentraciones elementales de sedimentos en las zonas estudiadas (zona 1, 2, 3 y 4 de Figura 6) se les realizó un análisis estadístico para determinar la existencia de diferencias significativas, haciendo uso del software mencionado líneas arriba. El análisis que se realizó fue de varianza de una vía (ANOVA) y se aplicó a los datos relativos a la concentración elemental entre las zonas. El rango múltiple de Duncan se usó como el procedimiento de separación promedio cuando se detectaron diferencias significativas entre los tratamientos (P < 0.05).

4.4 Metodología de isótopos de plomo

Los ácidos utilizados durante la digestión y el tratamiento para las mediciones de las relaciones isotópicas de plomo en muestras de berros y de sedimento de presa de jales se purificaron dos veces (2x) en un destilador marca Savillex y las soluciones se prepararon utilizando agua Milli-Q ultrapura. Alrededor de 1 g de la muestra se digirió utilizando contenedores de teflón Savillex en 16 M HNO₃ y se dejó a temperatura ambiente durante la noche dentro de caja limpia con filtro HEPA. Se continuó la digestión de las muestras de nuevo con 16 N de HNO₃ sin tapa y se incrementó sutilmente la temperatura con lámpara en una caja limpia para asegurar la digestión de la muestra. Después de la digestión, las muestras se evaporaron totalmente y se pusieron en solución en 8N HNO₃ para realizar cromatografía utilizando resina Sr-SpecTM, siguiendo la metodología descrita en Thibodeau et al. (2007). Las mediciones de las razones isotópicas de plomo se llevaron a cabo en un Multicolector de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (MC-ICP-MS) de GV Instruments. La precisión y exactitud se determinó haciendo uso del estándar NBS-981, cuyas mediciones arrojó los siguientes resultados $^{206/204}$ Pb = 16.9405 $(\pm 0.0034 \ 2\sigma)$, ${}^{207/204}$ Pb = 15.4963 $(\pm 0.0038 \ 2\sigma)$, y ${}^{208/204}$ Pb = 36.7219 $(\pm .0096 \ 2\sigma)$. En cuanto a la metodología utilizada en la determinación de las razones isotópicas de plomo en la muestra de la solución derramada de sulfato de cobre, se hizo uso de un ICP-MS (Agilent 7700X con sistema de reacción Octopolo), donde la precisión analítica estaba por debajo de 0.5%.

CAPÍTULO 5

Resultados y discusión

5.1 Concentraciones elementales y análisis geoestadístico

En Anexo 1 se muestran los valores de concentración elemental (μ g/g) obtenidos en las muestras de berros colectados en las cuatro zonas ubicadas a lo largo de la Cuenca del río Sonora (Figura 6). Cabe mencionar que solamente en algunas de las muestras fue posible medir Cd y Fe, por lo tanto, dichas concentraciones no se muestran en la Anexo 1 pero se hace uso de estas en la discusión más adelante. Por lo tanto, cabe mencionar que en algunas muestras se midió la concentración de As y en todos los casos las concentraciones estuvieron por abajo del límite de detección. En la Tabla 6 se muestra el promedio de concentraciones elementales (μ g/g) en muestras de berros y sedimentos del Servicio Geológico Mexicano por zona (Figura 6).

En las muestras de berros se detectaron diferencias estadísticas significativas en términos de la concentración de Cu, Sb, Ba y U (Tabla 7) entre las zonas incluidas en la ruta del derrame y zonas ajenas a la ruta del derrame. Los valores promedio de Cu mostraron su mayor concentración en las rutas ajenas al derrame, el cual fue de 55.3 ± 43.4 (µg/g), posiblemente explicado por la presencia de zonas mineralizadas de río San miguel (e.g. El Crestón) y sobre río Bacoachi (e.g. Cananea, La Montoya, Tres Amigos, El Manzanal), mientras que el Sb, Ba y U, mostraron concentraciones estadísticamente mayores en la ruta del derrame, con valores de 0.48 ± 0.2 , 152.9 ± 54.9 y 2.2 ± 1.4 (µg/g), respectivamente, lo cual puede ser posiblemente explicado por la presencia de intrusiones laramídicas (Figura 5). En cuanto a las concentraciones de Cr, Ni, Zn y Pb no se encontraron diferencias significativas entre las zonas de ruta del derrame y rutas ajenas al derrame

| | | Cr | Sb | Ba | U | Cu | Cd | Zn | Ni | Fe | Pb |
|------------|----------|-------|------|--------|-----|-------|-----|-------|------|----------|------|
| Sedimentos | | | | | | | | | | | |
| Zona 1 | Promedio | 86.3 | 3.1 | 395.9 | 1.2 | 31.7 | 0.6 | 93.6 | 27.6 | 36,361.9 | 17.6 |
| | DS | 45.7 | 2.2 | 224.0 | 0.2 | 8.1 | 0.3 | 24.6 | 14.5 | 0.9 | 16.7 |
| | Mediana | 68.5 | 2.7 | 354.5 | 1.2 | 30.5 | 0.5 | 85.5 | 24.5 | 35,250.0 | 13.5 |
| | Max | 201.0 | 9.6 | 1379.0 | 1.8 | 62.0 | 2.1 | 180.0 | 67.0 | 6.4 | 97.0 |
| | Min | 23.0 | 0.2 | 148.0 | 0.6 | 14.0 | 0.5 | 63.0 | 10.0 | 1.8 | 2.0 |
| Zona 2 | Promedio | 46.9 | 4.5 | 243.2 | 1.2 | 13.0 | 0.5 | 71.3 | 13.3 | 33,631.9 | 30.9 |
| | DS | 20.3 | 2.1 | 75.6 | 0.3 | 4.2 | 0.1 | 16.0 | 7.4 | 1.3 | 15.8 |
| | Mediana | 40.9 | 4.0 | 229.7 | 1.2 | 12.4 | 0.5 | 72.8 | 11.8 | 30,890.0 | 26.0 |
| | Max | 110.3 | 10.7 | 432.2 | 2.0 | 29.3 | 0.9 | 104.4 | 44.2 | 8.3 | 81.5 |
| | Min | 24.1 | 1.9 | 116.7 | 0.7 | 8.1 | 0.5 | 36.3 | 5.6 | 2.0 | 11.0 |
| Zona 3 | Promedio | 116.4 | 2.7 | 301.4 | 1.7 | 61.7 | 0.7 | 118.1 | 27.8 | 49,974.8 | 35.0 |
| | DS | 60.7 | 3.7 | 79.6 | 1.0 | 32.7 | 0.3 | 32.8 | 19.7 | 1.5 | 17.4 |
| | Mediana | 99.4 | 1.7 | 300.0 | 1.5 | 50.5 | 0.5 | 107.5 | 20.5 | 48,400.0 | 34.5 |
| | Max | 260.4 | 17.8 | 455.0 | 6.7 | 143.3 | 1.9 | 205.9 | 82.5 | 10.6 | 98.3 |
| | Min | 44.2 | 0.3 | 122.2 | 1.0 | 28.0 | 0.5 | 53.2 | 8.2 | 2.3 | 5.0 |
| Zona 4 | Promedio | 82.2 | 2.7 | 198.7 | 2.4 | 64.2 | 1.0 | 141.0 | 19.2 | 37,974.9 | 87.1 |
| | DS | 50.2 | 3.5 | 69.0 | 0.6 | 64.0 | 1.1 | 89.6 | 7.8 | 1.1 | 14.3 |
| | Mediana | 72.2 | 2.2 | 146.7 | 2.5 | 47.5 | 0.6 | 80.1 | 18.1 | 35,675.0 | 38.4 |
| | Max | 275.0 | 21.8 | 315.5 | 3.8 | 276.4 | 6.5 | 532.5 | 33.2 | 8.3 | 78.2 |
| | Min | 21.9 | 0.3 | 54.4 | 1.6 | 34.1 | 0.5 | 45.7 | 1.5 | 1.9 | 29.1 |
| Berros | | | | | | | | | | | |
| Zona 1 | Promedio | 5.3 | 0.5 | 108.2 | 1.4 | 22.1 | 1.5 | 64.9 | 5.0 | 12,893.8 | 10.2 |
| | DS | 3.3 | 0.2 | 35.5 | 0.6 | 11.2 | 0.5 | 20.7 | 3.0 | 665.1 | 5.4 |
| | Mediana | 6.4 | 0.6 | 113.8 | 1.1 | 23.6 | 1.3 | 64.1 | 6.3 | 13,015.4 | 11.7 |
| | Max | 8.0 | 0.6 | 140.7 | 2.2 | 32.5 | 2.0 | 86.0 | 7.0 | 13,489.6 | 14.6 |
| | Min | 1.6 | 0.3 | 70.3 | 1.0 | 10.1 | 1.2 | 44.6 | 1.6 | 12,176.3 | 4.2 |
| Zona 2 | Promedio | 93.6 | - | 197.6 | 3.0 | 22.7 | - | 44.1 | 43.9 | - | 9.0 |
| | DS | 25.8 | - | 17.2 | 1.7 | 2.8 | - | 6.0 | 9.1 | - | 2.8 |
| | Mediana | 105.1 | - | 188.7 | 3.8 | 21.9 | - | 45.3 | 48.3 | - | 9.4 |
| | Max | 111.6 | - | 217.4 | 4.1 | 25.8 | - | 49.5 | 50.0 | - | 11.6 |
| | Min | 64.0 | - | 186.6 | 1.0 | 20.4 | - | 37.6 | 33.4 | - | 6.1 |
| Zona 3 | Promedio | 10.7 | 0.3 | 105.6 | 0.7 | 82.8 | 1.8 | 102.0 | 7.2 | 9,379.4 | 10.6 |
| | DS | 13.9 | 0.0 | 23.0 | 0.2 | 36.4 | 1.0 | 53.7 | 6.7 | 4,181.1 | 4.6 |
| | Mediana | 5.0 | 0.3 | 113.0 | 0.7 | 92.2 | 1.8 | 90.2 | 5.4 | 9,379.4 | 8.3 |
| | Max | 40.3 | 0.3 | 137.1 | 1.1 | 123.7 | 2.5 | 172.6 | 20.7 | 12,336.0 | 16.6 |
| | Min | 0.8 | 0.2 | 64.6 | 0.4 | 28.0 | 1.0 | 35.4 | 0.9 | 6,422.9 | 6.2 |
| Zona 4 | Promedio | 96.0 | - | 138.0 | 1.0 | 15.8 | 1.1 | 39.1 | 48.0 | 11,376.2 | 9.7 |
| | DS | 49.1 | - | 38.7 | 0.4 | 2.9 | 0.3 | 14.9 | 7.8 | 3,517.6 | 3.2 |
| | Mediana | 50.1 | - | 127.8 | 1.3 | 15.2 | 1.0 | 26.8 | 47.5 | 9,884.5 | 8.7 |
| | Max | 145.2 | - | 193.8 | 1.6 | 19.9 | 1.6 | 53.8 | 55.3 | 15,912.9 | 14.7 |
| | Min | 25.1 | _ | 94.9 | 0.6 | 11.0 | 0.7 | 16.6 | 34.6 | 5.905.0 | 5.3 |

Tabla 6. Estadística básica descriptiva de concentraciones ($\mu g/g$) elementales en muestras de berros y sedimentos de las zonas estudiadas en la cuenca del río Sonora. DS: desviación estándar; Max: valor máximo; Min: valor mínimo.

En cuanto a la concentración elemental en sedimentos de las cuatro zonas estudiadas (Figura 6), se observaron diferencias significativas en términos de Ni, Pb, Sb, Ba, Cu, Cr, U y Zn (Tabla 8). El Ni mostró concentraciones estadísticamente mayores en las Zonas 1 y 3, mostrando valores promedio de 27.6±14.5 y 27.8±19.6 (µg/g), respectivamente, mientras que el Pb mostró una mayor concentración en las Zona 2 (60.31±86.0 μ g/g) y Zona 4 (87.1±233.4 μ g/g), en comparación con el resto de los lugares estudiados, posiblemente explicado por las zonas mineralizadas en río San Miguel (e.g. La Cima) y río Sonora (área de San Felipe de Jesús). El Sb mostró una mayor concentración en las Zona 1 ($3.1\pm2.2 \ \mu g/g$) y Zona 3 ($2.7\pm3.4 \ \mu g/g$), mientras que el Ba y Cu mostraron una mayor concentración en la Zona 1, con valores promedio de 395.8±224.1 y 31.7±8.0 μg/g, respectivamente. El Cr mostró una mayor concentración en la Zona 3 (116.4 \pm 59.7 µg/g), mientras que la mayor concentración de U se observó en la Zona 2 (3.1 \pm 1.3 $\mu g/g$), lo que se explica por la presencia de intrusiones laramídicas (e.g. batolito de Aconchi). Finalmente, la mayor concentración de Zn se observó en la Zonas 3 (118.1±46.5 µg/g) y Zona 4 (141.0±221.2 µg/g) en comparación con el resto de los lugares estudiados. La variación en las concentraciones elementales en sedimentos de las zonas estudiadas se puede apreciar también en los diagramas de caja mostrados en la Figura 7.

| Ruta del derrame (n=6) | Ruta ajena al derrame (n=13) | $(\mathbf{P} > \mathbf{t})$ |
|------------------------|---|---|
| 22.4±7.3 | 55.3±43.4 | 0.0255* |
| 0.48±0.2 | 0.28±0.0 | 0.0161* |
| 152.9±54.9 | 118.9±23.5 | 0.0222* |
| 2.2±1.4 | 0.83±0.3 | 0.0001* |
| 93.5±25.8 | 44.9±30.1 | 0.0602 |
| 29.0±21.4 | 30.2±18.3 | 0.9181 |
| 54.5±17.8 | 61.3±30.3 | 0.6224 |
| 9.6±3.9 | 10.2±3.9 | 0.9023 |
| | Ruta del derrame (n=6) 22.4±7.3 0.48±0.2 152.9±54.9 2.2±1.4 93.5±25.8 29.0±21.4 54.5±17.8 9.6±3.9 | Ruta del derrame (n=6)Ruta ajena al derrame (n=13)22.4±7.355.3±43.40.48±0.20.28±0.0152.9±54.9118.9±23.52.2±1.40.83±0.393.5±25.844.9±30.129.0±21.430.2±18.354.5±17.861.3±30.39.6±3.910.2±3.9 |

Tabla 7. Diferencias estadísticas significativas de concentraciones ($\mu g/g \pm DS$) elementales en muestras de berros de la zona afectada y no afectada.

Nota: Prueba t (P > t); diferencias significativas al 95% de confianza.

Tabla 8. Diferencias estadísticas significativas en concentración elemental $(\mu g/g)$ en sedimentos de las zonas de estudio definidas en la cuenca del río Sonora.

| Elemento | Zona 1 | Zona 2 | Zona 3 | Zona 4 | Anova (Pr>F) | |
|----------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|--|
| Ni | 27.6°±14.5 | 11.3 ^a ±4.8 | 27.8°±19.6 | 19.1 ^b ±11.2 | 0.0000 | |
| Pb | 17.6 ^a ±16.7 | 60.3 ^{bc} ±86.0 | 35.0 ^{ab} ±21.3 | 87.1°±233.4 | 0.0082 | |
| Sb | 3.1 ^b ±2.2 | 1.9 ^a ±2.2 | 2.7 ^{ab} ±3.4 | 2.7 ^{ab} ±2.9 | 0.0201 | |
| Ba | 395.8 ^d ±224.1 | 132.3ª±72.0 | 301.4°±99.8 | 198.7 ^b ±202.7 | 0.0000 | |
| Cu | 31.7ª±8.0 | 62.7 ^b ±61.9 | 61.7 ^b ±38.8 | 64.2 ^b ±55.0 | 0.0047 | |
| Cr | 86.3ª±45.7 | 80.2 ^a ±61.1 | 116.4 ^b ±59.7 | 82.2ª±43.1 | 0.0000 | |
| U | 1.2ª±0.2 | 3.1 ^d ±1.3 | 1.7 ^b ±0.9 | 2.4°±0.8 | 0.0000 | |
| Zn | 93.6ª±24.6 | 94.6ª±82.9 | 118.1 ^{ab} ±46.5 | 141.0 ^b ±221.2 | 0.0324 | |

Nota: Los valores mostrados representan promedios \pm desviación estándar de datos analizados por sitio de muestreo (n = 100). Las letras (a, b y c) en los promedios representan diferencias significativas (P \le 0.05).

La Figura 8 muestra diagramas de caja de las concentraciones elementales obtenidas en muestras de berros de las zonas estudiadas localizadas en la ruta del derrame de la mina Buenavista del Cobre (zonas 1 y 2) y las rutas ajenas al derrame (zonas 3 y 4). En general, los promedios de concentraciones en berros de la Zona 1 están por abajo del promedio determinado en datos de sedimentos del Servicio Geológico Mexicano, excepto por el uranio, que ligeramente sobrepasa el valor promedio de los sedimentos, que como se mencionó anteriormente, estos representan los valores de línea base geoquímica de la zona en cuestión (e.g., Figura 7). En el caso de la Zona 2, las concentraciones de Cr, Ni, Cu y U exceden el promedio de línea base geoquímica, mientras que las concentraciones de Zn, Ba y Pb no la excede. Para el caso de la Zona 3, solamente las concentraciones de cobre en muestras de berros exceden el valor de línea base geoquímica (Figura 8). Finalmente en la Zona 4 las concentraciones de Cr y Ni en berros exceden los valores de línea base geoquímica de dicha zona.

La Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés) recomiendan los valores de concentraciones máximos permisibles para el Cu (73.3 μ g/g), Cd (0.2 μ g/g), Zn (99.4 μ g/g), Ni (67.9 μ g/g), Fe (425.5 μ g/g) y Pb (0.3 μ g/g) en vegetales para consumo humano (e.g. Mensah et al., 2009). Tomando como referencia dichos valores, las concentraciones de Ni en muestras de berros y el valor de línea base geoquímica determinada a partir de sedimentos, no superaron el valor máximo permisible (Figura 8). Respecto a las concentraciones de Cu y Zn, solamente los promedios de las muestras de berros y sedimentos de la Zona 3 exceden los valores establecidos por la FAO/WHO y los del fondo geoquímico natural establecido en la Cuenca del Río Sonora (Calmus et al., 2018). Las concentraciones de Fe y Pb en las muestras de berros exceden el valor máximo permisible de la FAO/WHO, pero no exceden los valores de la línea base geoquímica en cada zona (Figura 8) ni exceden el valor establecido de fondo geoquímico en la Cuenca del Río Sonora (Calmus et al., 2018). En contraste, las concentraciones de Cd en los berros exceden los valores de la línea base geoquímica de las zonas y sobrepasa entre cinco y nueve veces el valor máximo permisible de la FAO/WHO (Figura 8).



Figura 7. Diagrama de caja mostrando las variaciones en las concentraciones elementales en sedimento del Servicio Geológico Mexicano, de las zonas ubicadas en la ruta del derrame (Zona 1 y 2) y las rutas ajenas al derrame (Zona 3 y 4) de la cuenca del río Sonora.



Figura 8. Diagrama de caja mostrando las variaciones en las concentraciones elementales en muestras de berros colectadas en las zonas ubicadas en la ruta del derrame (Zona 1 y 2) y las zonas ajenas a la ruta del derrame (Zona 3 y 4) en la cuenca del río Sonora. Las líneas azules representan la línea base geoquímica determinada en sedimentos de la base de datos del Servicio Geológico Mexicano. Valor máximo permisible en vegetales FAO/WHO (Mensah et al., 2009).

5.2 Firmas isotópicas de plomo

Debido a la importancia económica asociada a la actividad minera, agrícola y ganadera de la región de la Cuenca del Río Sonora, se han hecho esfuerzos para evaluar la distribución, movilidad y biodisponibilidad de metales en sedimentos e indicadores de contaminantes en dicha cuenca (Gómez-Álvarez et al., 1990, 1993, 2011; Villalba-Atondo et al., 1997; Aguilar-Hinojosa et al., 2016; León-García et., al 2018; Uria et al., 2018; Guzmán et al., 2019; Romero-Lázaro et al., 2019). Sin embargo, hasta donde se conoce en la literatura de la región, no se han documentado firmas isotópicas de plomo en estudios ambientales que consideren muestras de suelo, sedimento, plantas, etc. Solamente se tiene registro de firmas isotópicas de plomo en rocas al sureste de Puerta del Sol por González-Becuar et al. (2017) (Figura 5).

La Tabla 9 muestra las firmas isotópicas de plomo obtenidas en muestras de berros, sedimento de presa de jales y del fluido del derrame de la mina Buenavista del Cobre, al igual que las firmas reportadas para rocas de la región de Puerta del Sol por González-Becuar et al. (2017). En general, se observa un arreglo lineal entre dos extremos isotópicos (*end-members*), generado por las rocas que representan el polo geogénico y otro polo representado por el derrame de la solución de sulfato de cobre, el cual representa el polo antropogénico (Figura 9). A lo largo de este arreglo lineal se encuentran distribuidas los berros de cada zona estudiada. Cabe resaltar que los berros de las zonas 1 y 2, es decir, zonas localizadas a la ruta del derrame, tienen una firma isotópica de plomo muy diferente a la de los sedimentos de la presa de jales y del fluido derramado, lo que indica la nula o poca influencia del derrame sobre sedimentos a lo largo de la ruta del derrame. Respecto a las zonas localizadas en las rutas ajenas al derrame, cabe resaltar que la Zona 3 tiene una firma similar a la de la presa de jales, lo cual podría ser explicado por la presencia de las zonas

mineralizadas al sureste de Cananea y a lo largo del río Bacoachi, o posiblemente por algún aporte de actividad antropogénica, o una mezcla de estas. Finalmente, la Zona 4 (ruta ajena al derrame) tiene una firma isotópica diferente, con una tendencia al campo definido por las rocas; dicha tendencia podría ser explicada por la presencia del mismo tipo de rocas (e.g. rocas intrusivas del batolito de Aconchi y Jaralito) y las zonas mineralizadas en la región del río San Miguel (Figura 6).

^{208/206}Pb ^{207/206}Pb ^{204/206}Pb Localidad Muestra Tipo Referencia BCS1 Derrame Presa Tinajas 2.0778 0.8440 0.0536 Presente estudio STD1 Sedimento Presa Tinajas 2.08311 0.8425 0.0540 Presente estudio **DR01** Berro Cucurpe 2.0504 0.8245 0.0526 Presente estudio DR02 Berro La Churea 2.0850 0.8436 0.0540 Presente estudio **DR03** Berro El Cajón de Unamichi 2.0832 0.8429 0.0540 Presente estudio **DR04** Berro Cucurpe 2.0489 0.8240 0.0526 Presente estudio DR05 Berro Mazocahui 2.0665 0.8352 0.0534 Presente estudio DR06 Berro Mazocahui 2.0416 0.8239 0.0526 Presente estudio DR07 Berro Mazocahui 2.0422 0.8236 0.0526 Presente estudio **DR08** Berro Opodepe 2.0451 0.8226 0.0525 Presente estudio DR09 Berro Opodepe 2.0525 0.8251 0.0527 Presente estudio **DR10** Berro Cucurpe 2.0531 0.8252 0.0527 Presente estudio DR11 Berro Opodepe 2.0452 0.8223 0.0525 Presente estudio DR12 Berro Chinapa 2.0758 0.8380 0.0537 Presente estudio **DR13** Berro El Cajón de Unamichi 2.0840 0.8432 0.0540 Presente estudio DR14 Berro La trampa 2.0652 0.8310 0.0527 Presente estudio DR15 Berro La churea 2.0853 0.8437 0.0541 Presente estudio **DR16** 0.8350 0.0534 Presente estudio Berro La trampa 2.0656 DR17 Berro El Cajón de Unamichi 2.0841 0.8431 0.0540 Presente estudio **DR18** Berro La Churea 2.0860 0.8441 0.0541 Presente estudio DR19 Berro La Trampa 2.0686 0.8364 0.0535 Presente estudio 7-25-09-3 Roca Puerta del Sol 2.0191 0.8141 0.0519 González-Becuar et al. (2017) EGB12-33 Roca Puerta del Sol 1.9955 0.8078 0.0515 González-Becuar et al. (2017) EGB12-23 Roca Puerta del Sol 2.0129 0.8143 0.0520 González-Becuar et al. (2017) González-Becuar et al. (2017) 9-27-09-2 Roca Puerta del Sol 2.0299 0.8194 0.0523 11-21-09-3 Roca Puerta del Sol 2.0314 0.8206 0.0523 González-Becuar et al. (2017)

Tabla 9. Razones isotópicas de Pb determinadas en muestras de berros colectados de la Cuenca del Río Sonora y del fluido derramado de la mina Buenavista del Cobre en Cananea.



Figura 9. Diagrama mostrando las firmas isotópicas de plomo de muestras de berros de zonas 1, 2, 3 y 4 de la Cuenca del Río Sonora y muestra de sedimento de presa de jales y fluido de sulfato de cobre derramado. Muestras de rocas corresponden a rocas intrusivas localizadas al sureste de Puerta del Sol (tomadas de González-Becuar et al., 2017).

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Análisis geoestadísticos indican que los elementos Cu, Sb, Ba y U mostraron diferencias estadísticas significativas entre las zonas ubicadas en la ruta del derrame y en las rutas ajenas al derrame. De estos elementos, el cobre mostró la concentración mayor promedio en las zonas ajena a la ruta del derrame posiblemente explicado por la presencia de zonas mineralizadas de río San miguel (e.g. El Crestón) y sobre río Bacoachi (e.g. Cananea, La Montoya, Tres Amigos, El Manzanal), mientras que el Sb, Ba y U mostraron concentraciones promedio estadísticamente mayores en zonas localizadas en la ruta del derrame lo cual puede ser posiblemente explicado por la presencia de intrusiones laramídicas. Por otra parte, el Cr, Ni, Zn y Pb no presentaron diferencias significativas entre la ruta del derrame y las rutas ajenas al derrame. También se realizó un análisis geoestadístico haciendo uso de una base de datos de sedimentos del Servicio Geológico Mexicano localizados en las zonas estudiadas, y los resultados arrojan que se presentan diferencias significativas en Ni, Pb, Sb, Ba, Cu, Cr, U y Zn. De los elementos que se mencionaron, el Ni y Sb presentaron concentraciones estadísticamente mayores en las zonas 1 y 3, el Pb en las zonas 2 y 4, Ba y Cu en la zona 1, Cr en la zona 3, U en la zona 2 y el Zn en las zonas 3 y 4.

Tomando como referencia los valores promedio obtenidos de la base de datos de sedimentos (línea base geoquímica), se puede decir que en la zona 1 las concentraciones en muestras de berros estuvieron por abajo de dichos valores promedio, a excepción del uranio que ligeramente sobrepasó el valor promedio de los sedimentos. En la zona 2 las concentraciones de Cr, Ni, Cu y U excedieron el promedio de línea base geoquímica, mientras que las concentraciones de Zn, Ba y Pb no la excedieron. Para el caso de la Zona 3 solamente las concentraciones de cobre en muestras

de berros excedieron el valor de línea base geoquímica. Finalmente, en la Zona 4 las concentraciones de Cr y Ni en berros sobrepasaron los valores de línea base geoquímica de dicha zona.

Por otra parte, tomando como referencia los valores de concentraciones máximos permisibles para el consumo humano establecidos por la FAO/WHO, las concentraciones de Ni en muestras de berros y el valor de línea base geoquímica determinada a partir de sedimentos, no superaron el valor máximo permisible. Respecto a las concentraciones de Cu y Zn, solamente los promedios de las muestras de berros y sedimentos de la Zona 3 excedieron los valores establecidos por la FAO/WHO y los del fondo geoquímico establecido en la Cuenca del Río Sonora. Los elementos que excedieron el valor máximo permisible de la FAO/WHO en las muestras de berros son el Fe y Pb, pero no excedieron los valores de la línea base geoquímica de cada zona y tampoco sobrepasaron el valor establecido de fondo geoquímico en la Cuenca del Río Sonora. En contraste, las concentraciones de Cd en los berros si excedieron los valores de la línea base geoquímica de las permisible de la FAO/WHO.

Respecto a las firmas isotópicas de plomo, se produce un arreglo lineal entre un extremo isotópico generado por las rocas que representan el polo geogénico, y otro extremo isotópico representado por el derrame de la solución de sulfato de cobre, el cual representa el polo antropogénico. Las firmas isotópicas de plomo indican que los berros de las zonas 1 y 2, es decir, zonas localizadas en la ruta del derrame de la solución de sulfato de cobre, tienen una firma isotópica de plomo muy diferente a la firma de la muestra de sedimentos y la del fluido derramado de la presa Tinajas 1 de la mina Buenavista del Cobre, lo que demuestra la imperceptible o nula influencia del derrame de mina sobre los berros recolectados a lo largo de la ruta del derrame. Para

el caso de la Zona 3, donde las concentraciones de cobre en berros están por encima de la línea base geoquímica y tiene razones isotópicas de plomo similar a la de la presa de jales, podría ser explicado por zonas mineralizadas al sureste de Cananea y río Bacoachi, por actividad antropogénica, o una mezcla de estas; es necesario hacer más estudios para precisar en detalle las concentraciones de cobre y firmas isotópicas de esta zona.

Referencias

- Abi-Ghanem, C., Chiffoleau, J.F., Bermond, A., Nakhlé, K., Khalaf, G., Borschneck, D., & Cossa,
 D. (2009). Lead and its isotopes in the sediment of three sites on the Lebanese coast:
 Identification of contamination sources and mobility. Applied Geochemistry, 24(10), 1990-1999.
- Aguilar-Hinojosa, Y., Meza-Figueroa, D., Villalba-Atondo, A.I., Encinas-Romero, M.A., Valenzuela-García, J.L. and Gómez-Álvarez, A., 2016. Mobility and bioavailability of metals in stream sediments impacted by mining activities: the Jaralito and the Mexicana in Sonora, Mexico. Water, Air, & Soil Pollution, 227(9), p.345.
- Allègre, C.J. (2008). Isotope geology. Cambridge University Press.
- Anderson, T.H., Silver, L.T., 1977, U-Pb isotope ages of granitic plutons near Cananea, Sonora: Economic Geology, 72, 827-836.
- Anderson, T.H., Silver, L.T., 2005, The Mojave-Sonora megashear-field and analytical studies leading to the conception and evolution of the hypothesis, in Anderson, T.H., Nourse, J.A., McKee, J.W., Steiner, M.B. (eds.), The Mojave-Sonora megashear hypothesis— development, assessment, and alternatives. Geological Society of America Special Paper 393, 1-50.
- Axtell, N. R., Sternberg, S. P., & Claussen, K. (2003). Lead and nickel removal using Microspora and Lemna minor. Bioresource technology, 89(1), 41-48.
- Baker, A. J. (1981). Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals. Journal of plant nutrition, 3(1-4), 643-654.
- Baker, A.J., & Walker, P.L. (1990). Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects, 2, 155-165.
- Ballesta, R.J. (2017). Introducción a la contaminación de suelos. Mundi-Prensa Libros.

- Banuelos, G.S., & Ajwa, H.A. (1999). Trace elements in soils and plants: an overview. Journal of Environmental Science & Health Part A, 34(4), 951-974.
- Bi, C., Zhou, Y., Chen, Z., Jia, J., & Bao, X. (2018). Heavy metals and lead isotopes in soils, road dust and leafy vegetables and health risks via vegetable consumption in the industrial areas of Shanghai, China. Science of the Total Environment, 619, 1349-1357.
- Bonanno, G., Borg, J.A., & Di Martino, V. (2017). Levels of heavy metals in wetland and marine vascular plants and their biomonitoring potential: a comparative assessment. Science of the Total Environment, 576, 796-806.
- Bonilla–Barbosa, J., Viana–Lases, J.A., & Salazar-Villegas, F. (2000). Listados florísticos de México XX: Flora acuática de Morelos. Instituto de Biología, Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F., México. 29 pp.
- Bonilla-Barbosa, J.R., & Santamaría, B. (2013). Plantas acuáticas exóticas y traslocadas invasoras.
 R. Mendoza y P. Koleff (coords.). Especies acuáticas invasoras en México. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. México, 223-247.
- Boudet, L.C., Escalante, A., Von Haeften, G., Moreno, V., & Gerpe, M. (2011). Assessment of heavy metal accumulation in two aquatic macrophytes: a field study. Ecotoxicology and Environmental Contamination, 6(1).
- Calmus, T., Valencia-Moreno, M., Del Río-Salas, R., Ochoa-Landín, L., & Mendivil-Quijada, H. (2018). A multi-elemental study to establish the natural background and geochemical anomalies in rocks from the Sonora river upper basin, NW Mexico. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 35(2), 158-167.
- Caravantes, R.E.D., Tagles, H.D., & Gálvez, F.M.D. (2016). Amenazas para la salud en el Río Sonora: análisis exploratorio de la calidad del agua reportada en la base de datos oficial de México. Revista Salud UIS, 48(1).
- Chen, J., Tan, M., Li, Y., Zhang, Y., Lu, W., Tong, Y., Zhang, G. Li, Y. (2005). A lead isotope record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline. Atmospheric Environment, 39(7), 1245-1253.

- Cheng, H., & Hu, Y. (2010). Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review. Environmental Pollution, 158(5), 1134-1146.
- Cheyne, C.A., Thibodeau, A.M., Slater, G.F., & Bergquist, B.A. (2018). Lead isotopes as particulate contaminant tracers and chronostratigraphic markers in lake sediments in northeastern North America. Chemical Geology, 477, 47-57.
- Coney, P.J., Reynolds, S.J., 1977, Cordilleran Benioff zones: Nature, 270, 403-406.
- Covarrubias, S.A. & Cabriales, J.J.P. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 33, 7-21.
- DalCorso, G. (2012). Heavy metal toxicity in plants. In Plants and heavy metals (pp. 1-25). Springer, Dordrecht.
- De Gregori, I., Fuentes, E., Rojas, M., Pinochet, H. Potin-Gautier, M. (2003). Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. Journal of Environmental Monitoring, 5(2), 287-295.
- Del Rio-Salas, R., Ruiz, J., De la O-Villanueva, M., Valencia-Moreno, M., Moreno-Rodríguez, V.,
 Gómez-Alvarez, A., Grijalva, T., Mendivil, H., Paz-Moreno, F. and Meza-Figueroa, D.
 (2012). Tracing geogenic and anthropogenic sources in urban dusts: insights from lead isotopes. Atmospheric Environment, 60, 202-210.
- Dhir, B. (2016). Phytoremediation: Role of aquatic plants in environmental clean-up. Springer.
- Díaz Caravantes, R.E., Duarte Tagles, H., Pallanez Murrieta, M., Moreno Vázquez, J.L., Mejía Santellanes, J.A., & Durazo Gálvez, F.M. (2017). Análisis de los criterios para proteger la vida acuática: El río Sonora después del derrame minero de 2014. Aqua-LAC, 10(1).
- Dickinson, W.R., Lawton, T.F., 2001, Carboniferous to Cretaceous fragmentation and assembly of Mexico: Geological Society of America Bulletin, 113, 1142-1160.

- Dyer, D.J. (2006). Effectiveness of aquatic phytoremediation of nutrients via watercress (Nasturtium officinale), basil (Ocimum basilicum), dill (Anethum graveolens) and lettuce (Lactuca sativa) from effluent of a flow-through aquaculture operation. ProQuest.
- Fernández, I., Olías, M., Cerón, J.C., & De la Rosa, J. (2005). Application of lead stable isotopes to the Guadiamar Aquifer study after the mine tailings spill in Aznalcóllar (SW Spain). Environmental Geology, 47(2), 197-204.
- Fleischer, M. (1976). Lead in igneous and metamorphic rocks and in their rock-forming minerals. Lead in the Environment: A Compilation of Papers on the Abundance and Distribution of Lead in Rocks, Soils, Plants, and the Atomsphere, and on Methods of Analysis for Lead Used by the US Geological Survey, 957, 25. Baker, A. J., & Walker, P. L. (1990). Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects, 2, 155-165.
- Förstner, U., & Wittmann, G.T. (2012). Metal pollution in the aquatic environment. Springer Science & Business Media.
- Furini, A. (Ed.). (2012). Plants and heavy metals. Springer Science & Business Media.
- Gómez- Álvarez, A., Yocupicio-Anaya, M.T.J, Ortega-Romero, P., 1993. Concentraciones de Cu,Fe, Mn, Pb, y Zn en los sedimentos del río Sonora y de su afluente el río Bacanuchi, Sonora,México. Boletín del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora. Vol 10, 49-62
- Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J.L., Villalba-Atondob, A.I., Meza-Figueroa, D., Almendariz-Tapia, F.J., Whitaker-Bojórquez, T.O., Marítnez-Morales, F., Valenzuela-Corral, M. and Ochoa-Valenzuela, L.E., 2011. Distribution of heavy metals and their chemical speciation in sediments from the Abelardo L. Rodríguez Dam, Sonora, México. Chemical Speciation & Bioavailability, 23(4), pp.201-212.
- Gómez-Álvarez, A., Yocupicio-Anaya, M.D.J., Ortega-Romero, P., 1990. Niveles y distribucion de metales pesados en el Rio Sonora y su afluente el Rio Bacanuchi, Sonora, Mexico. Ecologica, 1(2), 10-20.

- González-Becuar, E., Pérez-Segura, E., Vega-Granillo, R., Solari, L., González-León, C. M., Solé, J., & Martínez, M. L. (2017). Laramide to Miocene syn-extensional plutonism in the Puerta del Sol area, central Sonora, Mexico. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 34(1), 45-61.
- González-León, C.M., Valencia, V., López. M., Bellon, H., Valencia-Moreno, M., Calmus, T., 2010, Arizpe sub-basin: A sedimentary and volcanic record of Basin and Range extensión in north-central Sonora, Mexico: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 27, 292-312.
- Gounden, D., Kisten, K., Moodley, R., Shaik, S., & Jonnalagadda, S.B. (2016). Impact of spiked concentrations of Cd, Pb, As and Zn in growth medium on elemental uptake of Nasturtium officinale (Watercress). Journal of Environmental Science and Health, Part B, 51(1), 1-7.
- Grijalva-Noriega, F.J., Roldán-Quintana, J., 1998, An overview of the Cenozoic tectonic and magmatic evolution of Sonora, northwestern Mexico: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 15, 145-156.
- Gutiérrez Caminero, L. (2013). Isótopos de Pb como trazadores de fuentes de metales y metaloides en el Distrito Minero San Antonio-El Triunfo, Baja California Sur.Tesis de Maestría en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.112 pp
- Guzmán, H.M., Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J.L., Encinas-Romero, M.A., Villalba-Atondo, A.I. and Encinas-Soto, K.K., 2019. Assessment of the impact on sediment quality from abandoned artisanal mine runoffs in a semi-arid environment (the Sonora River basin— Northwestern Mexico). Environmental Earth Sciences, 78(5), p.145.
- Gwiazda, R.H., & Smith, D.R. (2000). Lead isotopes as a supplementary tool in the routine evaluation of household lead hazards. Environmental health perspectives, 108(11), 1091-1097.
- Haiyan, W., & Stuanes, A.O. (2003). Heavy metal pollution in air-water-soil-plant system of Zhuzhou City, Hunan Province, China. Water, Air, and Soil Pollution, 147(1-4), 79-107.

- He, Z.L., Yang, X.E., & Stoffella, P.J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. Journal of Trace elements in Medicine and Biology, 19(2-3), 125-140.
- Hinrichs, J., Dellwig, O., & Brumsack, H.J. (2002). Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: natural versus anthropogenic origin. Applied Geochemistry, 17(5), 621-632.
- Huaranga Moreno, F., Méndez García, E., Quilcat León, V., Huaranga Arévalo, F. (2012). Contaminación por metales pesados en la cuenca del río Moche, 1980–2010, La Libertad– Perú. Scientia Agropecuaria, 3(3), 235-247.
- Hudson-Edwards, K. (2016). Tackling mine wastes. Science, 352(6283), 288-290.
- Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Miller, J.R., & Lechler, P.J. (2001). Sources, distribution and storage of heavy metals in the Rio Pilcomayo, Bolivia. Journal of Geochemical Exploration, 72(3), 229-250.
- Iriondo, A., Premo, W.R., 2011, Las rocas cristalinas proterozoicas de Sonora y su importancia para la reconstrucción del margen continental SW de Laurencia - La pieza mexicana del rompecabezas de Rodinia, in Calmus, T. (ed.), Panorama de la geología de Sonora, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 118, 25-55.
- Islam, M.S., Han, S., Ahmed, M.K., & Masunaga, S. (2014). Assessment of trace metal contamination in water and sediment of some rivers in Bangladesh. Journal of Water and Environment Technology, 12(2), 109-121.
- Kara, Y. (2005). Bioaccumulation of Cu, Zn and Ni from the wastewater by treated Nasturtium officinale. International Journal of Environmental Science & Technology, 2(1), 63-67.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., & Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: a review. Environment International, 34(4), 562-577.
- Kraus, U., & Wiegand, J. (2006). Long-term effects of the Aznalcóllar mine spill—heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadiamar river valley (SW Spain). Science of the Total Environment, 367(2-3), 855-871.

- Le Bot, B., Oulhote, Y., Deguen, S., & Glorennec, P. (2011). Using and interpreting isotope data for source identification. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 30(2), 302-312.
- León-García, G.J., Meza-Figueroa, D.M., Valenzuela-García, J.L., Encinas-Romero, M.A., Villalba-Atondo, A.I., Encinas-Soto, K.K., Gómez-Álvarez, A., 2018. Study of Heavy Metal Pollution in Arid and Semi-Arid Regions Due to Mining Activity: Sonora and Bacanuchi Rivers. International Journal of Environmental Sciences and Natural Resources, DOI: 10.19080/IJESNR.2018.10.555804.
- Lesage, E., Mundia, C., Rousseau, D.P.L., Van de Moortel, A.M.K., Du Laing, G., Meers, E., Tack, F.M.G., De Pauw, N., Verloo, M.G., 2007. Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte Myriophyllum spicatum L. Ecol. Eng. 30, 320–325
- Lot Helgueras, A. (1986). Listados florísticos de México: Angiospermas acuáticas mexicanas 1 (No. 580.972 U55 v. 5). Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Biología.
- Lot, A. (1999). Catálogo de angiospermas acuáticas de México: hidrófitas estrictas emergentes, sumergidas y flotantes (Vol. 33). UNAM.
- Lot, A. (2012). Las monocotiledóneas acuáticas y subacuáticas de México. Acta botánica mexicana, (100), 135-148.
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J. Díez, S. (2017). Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. Environmental research, 154, 380-388.
- Mauel, D.J., Lawton, T.F., González-León, C.M., Iriondo, A., Amato, J.M., 2011, Stratigraphy and age of Upper Jurassic strata in north-central Sonora, Mexico: Southwestern Laurentian record of crustal extension and tectonic transition: Geosphere, 7, 390-414.
- Mensah, E., Kyei-Baffour, N., Ofori, E., & Obeng, G. (2009). Influence of human activities and land use on heavy metal concentrations in irrigated vegetables in Ghana and their health implications. In Appropriate Technologies for Environmental Protection in the Developing World (pp. 9-14). Springer, Dordrecht.

- Mganga, N., Manoko, M.L.K., & Rulangaranga, Z.K. (2011). Classification of plants according to their heavy metal content around North Mara gold mine, Tanzania: implication for phytoremediation. Tanzania Journal of Science, 37(1).
- Miretzky, P., Saralegui, A., & Cirelli, A.F. (2004). Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). Chemosphere, 57(8), 997-1005.
- Mishra, V.K., & Tripathi, B.D. (2008). Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. Bioresource technology, 99(15), 7091-7097.
- Mohamed, A.E., Rashed, M.N., & Mofty, A. (2003). Assessment of essential and toxic elements in some kinds of vegetables. Ecotoxicology and environmental safety, 55(3), 251-260.
- Mora–Olivo, A. & Villaseñor, J.L. (2007). Diversidad y distribución de la flora vascular acuática de Tamaulipas, México. J. Bot. Res. Inst. Texas 1: 511–527.
- Mora-Olivo, A., Villaseñor, J.L., & Martínez, M. (2013). Las plantas vasculares acuáticas estrictas y su conservación en México. Acta botánica mexicana, (103), 27-63.
- Morton-Bermea, O., Rodríguez-Salazar, M.T., Hernández-Alvarez, E., García-Arreola, M. E., & Lozano-Santacruz, R. (2011). Lead isotopes as tracers of anthropogenic pollution in urban topsoils of Mexico City. Chemie der Erde-Geochemistry, 71(2), 189-195.
- Nesler, A., & Furini, A. (2012). Phytoremediation: the utilization of plants to reclaim polluted sites. In Plants and Heavy Metals (pp. 75-86). Springer, Dordrecht.
- Noguez-Alcántara, B., 2008, Reconstrucción del modelo genético y evolución tectónica del yacimiento tipo pórfido cuprífero Milpillas, Distrito de Cananea, Sonora, México: Hermosillo, Sonora, México, Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, PhD Thesis, 390 pp.
- Öhlander, B., Ingri, J., & Ponté, C. (1993). Lead isotopes as tracers of lead pollution from various sources: an example from northern Sweden. Applied geochemistry, 8, 67-70.

- Ozturk, F., Duman, F., Leblebici, Z., & Temizgul, R. (2010). Arsenic accumulation and biological responses of watercress (Nasturtium officinale R. Br.) exposed to arsenite. Environmental and Experimental Botany, 69(2), 167-174.
- Padmavathiamma, P.K., & Li, L.Y. (2007). Phytoremediation technology: hyper-accumulation metals in plants. Water, Air, and Soil Pollution, 184(1-4), 105-126.
- Páez-Osuna, F., Bojórquez-Leyva, H., Bergés-Tiznado, M., Rubio-Hernández, O.A., Fierro-Sañudo, J.F., Ramírez-Rochín, J., & León-Cañedo, J.A. (2015). Heavy metals in waters and suspended sediments affected by a mine tailing spill in the upper San Lorenzo River, Northwestern Mexico. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 94(5), 583-588.
- Page, W.R., Gray, F., Iriondo, A., Miggins, D., Blodgett, R.B., Maldonado, F.,Miller, R.J., 2010, Stratigraphy and Mesozoic–Cenozoic tectonic history of northern Sierra Los Ajos and adjacent areas, Sonora, Mexico: Journal of South American Earth Sciences, 29, 557-571.
- Palacio-Prieto, J.L., Bocco, G., Velázquez, A., Mas, J.F., Takaki-Takaki, F., Victoria, A., Luna-González, L., Gómez-Rodríguez, G., López-García, J., Palma Muñoz, M. and Trejo-Vázquez, I. (2000). La condición actual de los recursos forestales en México: resultados del Inventario Forestal Nacional 2000. Investigaciones geográficas, (43), 183-203
- Pérez, G.R., & Restrepo, J.J.R. (2008). Fundamentos de limnología neotropical (Vol. 15). Universidad de Antioquia.
- Prieto Méndez, J., González Ramírez, C.A., Román Gutiérrez, A.D., & Prieto García, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. Tropical and Subtropical Agroecosystems, 10(1).
- Rahman, M.A., & Hasegawa, H. (2011). Aquatic arsenic: phytoremediation using floating macrophytes. Chemosphere, 83(5), 633-646.
- Ramírez Sánchez, A (2017). Evaluación del potencial fitorremediativo para el control de la exposición al plomo y otros metales y restauración ambiental en Haina, República Dominicana (Doctoral dissertation).

- Robinson, B., Kim, N., Marchetti, M., Moni, C., Schroeter, L., van den Dijssel, C., Milne, G., Clothier, B., 2006. Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. Environ. Exp. Bot. 58, 206–215.
- Robles-Morua, A., Che, D., Mayer, A. S., & Vivoni, E. R. (2015). Hydrological assessment of proposed reservoirs in the Sonora River Basin, Mexico, under historical and future climate scenarios. Hydrological Sciences Journal, 60(1), 50-66.
- Roldán-Quintana, J., 1991, Geology and chemical composition of El Jaralito and Aconchi batholiths in east-central Sonora, in Pérez-Segura, E.,Jacques-Ayala, C. (eds.), Studies of Sonoran Geology: Geological Societyof America Special Paper 254, 19-36.
- Romero-Lázaro, E.M., Ramos-Pérez, D., Romero, F.M. and Sedov, S., 2019. INDICADORES INDIRECTOS DE CONTAMINACIÓN RESIDUAL EN SUELOS Y SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO SONORA, MÉXICO. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 35(2), 371-386.
- Rubio, D.I.C., Delgado, D.R., & Amaya, A.O. (2017). Remoción de metales pesados comúnmente generados por la actividad industrial, empleando macrófitas neotropicales. Producción+ Limpia, 11(2).
- Saint-Laurent, D., St-Laurent, J., Hähni, M., Ghaleb, B., & Chapados, C. (2010). Using lead concentrations and stable lead isotope ratios to identify contamination events in alluvial soils. Applied and Environmental Soil Science, 2010.
- Sharp, Z. (2017). Principles of stable isotope geochemistry.
- Siqueiros, M.E. (1989). Contribución a la flora acuática y subacuática de Aguascalientes. Universidad Autónoma de Aguascalientes. Aguascalientes, México. 75 pp.
- Smolders, A.J.P., Lock, R.A.C., Van der Velde, G., Hoyos, R.M., & Roelofs, J.G.M. (2003). Effects of mining activities on heavy metal concentrations in water, sediment, and macroinvertebrates in different reaches of the Pilcomayo River, South America. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 44(3), 0314-0323.

- Solà, C., Burgos, M., Plazuelo, Á., Toja, J., Plans, M., & Prat, N. (2004). Heavy metal bioaccumulation and macroinvertebrate community changes in a Mediterranean stream affected by acid mine drainage and an accidental spill (Guadiamar River, SW Spain). Science of the Total Environment, 333(1-3), 109-126.
- Sytar, O., Brestic, M., Taran, N., & Zivcak, M. (2015). Plants used for biomonitoring and phytoremediation of trace elements in soil and water. In Plant metal interaction (pp. 361-384).
- Tangahu, B.V., Abdullah, S., Rozaimah, S., Basri, H., Idris, M., Anuar, N., & Mukhlisin, M. (2011). A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. International Journal of Chemical Engineering, 2011.
- Torbati, S., Khataee, A.R., & Movafeghi, A. (2014). Application of watercress (Nasturtium officinale R. Br.) for biotreatment of a textile dye: Investigation of some physiological responses and effects of operational parameters. Chemical Engineering Research and Design, 92(10), 1934-1941.
- Uria, Y.R., Rivera, F.R.A.Z., Ortega, J.D., Plano, B.L.P. and Romero, F.M., 2018. Effect of an acid mine spill on soils in Sonora River Basin: Micromorphological indicators. Spanish Journal of Soil Science, 8(2), 258-274.
- Valencia-Moreno, M., Ochoa-Landín, L., Noguez-Alcántara, B., Ruiz, J., & Pérez-Segura, E. (2006). Características metalogenéticas de los depósitos de tipo pórfido cuprífero en México y su situación en el contexto mundial. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 58(1), 1-26.
- Valenzuela-Navarro, L.C., Valencia-Moreno, M., Calmus, T., Ochoa-Landín, L., González-León, C., 2005, Marco geológico-estructural del pórfido de molibdeno El Crestón, Sonora Central, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 22(3), 345-357.
- Vardanyan, L.G. & Ingole, B.S., 2006, Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolin (India) lake systems. Environ. Internat., 32:208-218. doi: 10.1016/j.envint.2005.08.013.

- Veado, M.A.R.V., Arantes, I.A., Oliveira, A.H., Almeida, M.R.M.G., Miguel, R.A., Severo, M.I.,
 & Cabaleiro, H.L. (2006). Metal pollution in the environment of Minas Gerais State–Brazil.
 Environmental Monitoring and Assessment, 117(1-3), 157-172.
- Vega-Granillo, E. L., Cirett-Galán, S., De la Parra-Velasco, M. L., & Zavala-Juárez, R. (2011). Hidrogeología de Sonora, México. Panorama de la geología de Sonora (C. Thierry, Ed.). Boletín, 118, 267-298.
- Villalba-Atondo, A.I., Gomez-Alvarez, A., Gallegos-Simental, G., 1997. Distribución de metales pesados en el sedimento de la Presa Abelardo L. Rodríguez, Hermosillo, Sonora, México.
 Boletín del Departamento de Geología de la universidad de Sonora. Vol 14, 1-12.
- Yoo, E.J., Lee, J.A., Park, J.S., Lee, K., Lee, W.S., Han, J.S., & Choi, J.W. (2014). Tracing lead pollution sources in abandoned mine areas using stable Pb isotope ratios. Environmental monitoring and assessment, 186(2), 781-789.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Francisco Molina-Freaner y José F. Martínez Rodríguez de la Estación Regional del Noroeste (ERNO) de la UNAM, por la guía, recolección, y apoyo otorgado para la preparación de muestras de berros. Al Dr. Joaquín Ruiz por facilitar el acceso a los laboratorios de la Universidad de Arizona para la preparación y mediciones de las razones isotópicas de plomo. Al Dr. Christian Minjárez-Osorio de la Universidad de Sonora por su apoyo en los análisis geoestadísticos. De igual forma al Dr. Ernesto Hernández-Mendiola del Instituto de Geología de la UNAM por el apoyo en las mediciones de concentraciones elementales. Al Dr. Martín Valencia-Moreno de la ERNO y a la Dra. Verónica Moreno-Rodríguez de la Universidad Estatal de Sonora por su apoyo en la elaboración de esta tesis. De igual forma agradezco al Dr. Francisco Romero por proporcionar la muestra de solución de sulfato de cobre. Finalmente quiero agradecer a mi director de tesis el Dr. Rafael Del Río-Salas por todo su apoyo en la elaboración de esta tesis. Se agradece al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía-LANGEM por su apoyo. Esta investigación fue parcialmente financiada por el proyecto IN113519 (PAPIIT-UNAM) otorgado a R. Del Rio-Salas.

Anexo 1

| Muestra | Localidad | Cr | Ni | Cu | Zn | Sb | Ba | Pb | U |
|---------|-------------|--------|-------|--------|--------|---|--------|-------|------|
| DR01 | Cucurpe | 134.63 | 52.22 | 19.90 | 55.30 | <ld< td=""><td>193.79</td><td>11.62</td><td>0.91</td></ld<> | 193.79 | 11.62 | 0.91 |
| DR02 | La Churea | 40.27 | 20.73 | 92.25 | 73.62 | <ld< td=""><td>137.09</td><td>15.50</td><td>0.70</td></ld<> | 137.09 | 15.50 | 0.70 |
| DR03 | El cajón de | 15.85 | 10.79 | 97.02 | 138.74 | <ld< td=""><td>91.04</td><td>6.81</td><td>0.64</td></ld<> | 91.04 | 6.81 | 0.64 |
| | Unamichi | | | | | | | | |
| DR04 | Cucurpe | 127.95 | 47.46 | 15.69 | 44.71 | <ld< td=""><td>122.35</td><td>9.01</td><td>0.55</td></ld<> | 122.35 | 9.01 | 0.55 |
| DR05 | Mazocahui | 63.95 | 33.44 | 20.36 | 37.55 | <ld< td=""><td>186.65</td><td>6.06</td><td>1.00</td></ld<> | 186.65 | 6.06 | 1.00 |
| DR06 | Mazocahui | 105.11 | 48.32 | 21.94 | 45.32 | <ld< td=""><td>188.72</td><td>9.36</td><td>3.78</td></ld<> | 188.72 | 9.36 | 3.78 |
| DR07 | Mazocahui | 111.60 | 50.04 | 25.78 | 49.46 | <ld< td=""><td>217.44</td><td>11.60</td><td>4.07</td></ld<> | 217.44 | 11.60 | 4.07 |
| DR08 | Opodepe | 50.08 | 26.79 | 15.17 | 47.52 | <ld< td=""><td>127.80</td><td>8.71</td><td>1.56</td></ld<> | 127.80 | 8.71 | 1.56 |
| DR09 | Opodepe | 145.16 | 53.79 | 16.49 | 54.85 | <ld< td=""><td>176.74</td><td>14.73</td><td>0.87</td></ld<> | 176.74 | 14.73 | 0.87 |
| DR10 | Cucurpe | 93.34 | 37.71 | 16.43 | 51.02 | <ld< td=""><td>112.23</td><td>8.59</td><td>0.71</td></ld<> | 112.23 | 8.59 | 0.71 |
| DR11 | Opodepe | 25.06 | 16.62 | 10.96 | 34.56 | <ld< td=""><td>94.95</td><td>5.29</td><td>1.28</td></ld<> | 94.95 | 5.29 | 1.28 |
| DR12 | Chinapa | 4.29 | 5.42 | 46.13 | 35.43 | 0.28 | 114.33 | 6.91 | 1.11 |
| DR13 | El cajón de | 5.02 | 4.33 | 121.69 | 172.55 | 0.31 | 113.05 | 14.09 | 0.75 |
| | Unamichi | | | | | | | | |
| DR14 | La trampa | 6.36 | 6.34 | 32.46 | 86.02 | 0.57 | 113.76 | 11.72 | 1.11 |
| DR15 | La churea | 2.99 | 2.78 | 70.87 | 90.16 | 0.25 | 101.66 | 8.28 | 0.74 |
| DR16 | La trampa | 1.56 | 1.58 | 10.12 | 44.56 | 0.26 | 70.28 | 4.19 | 1.01 |
| DR17 | El cajón de | 5.46 | 5.66 | 123.66 | 154.74 | 0.34 | 117.27 | 16.65 | 0.60 |
| | Unamichi | | | | | | | | |
| DR18 | La churea | 0.76 | 0.91 | 27.98 | 48.82 | 0.23 | 64.57 | 6.24 | 0.40 |
| DR19 | La churea | 7.98 | 7.03 | 23.58 | 64.14 | 0.60 | 140.69 | 14.65 | 2.19 |

Concentraciones elementales expresadas en $\mu g/g$ de muestras de berros colectadas en la cuenca del río Sonora, México.

Nota: Concentración por debajo de límite de detección (<LD)