

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**ANÁLISIS Y MODELADO DE LA MOVILIDAD
DE ELEMENTOS TRAZA DE GUANO DE
PINGÜINO A AGUA DE MAR**

**(Analysis and modelling of trace elements
release from penguin guano to seawater)**

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autora: Noelia Ortiz Heer

TÍTULO	Análisis y modelado de la movilidad de elementos traza de guano de pingüino a agua de mar		
AUTOR	Noelia Ortiz Heer		
DIRECTOR/COORDIRECTOR	Gema Ruiz Gutiérrez / Javier Rufino Viguri Fuente		
TITULACIÓN	Ingeniería Química	FECHA	05/06/2022

PLABRAS CLAVE

Antártida, Guano de pingüino, Metales traza, Movilidad, Modelado, Suelo ornitogénico, Sedimentos.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La actividad investigadora en la Antártida ha aumentado significativamente en las últimas décadas, así como la actividad turística, principalmente en las Islas Shetland del Sur de la Antártida. Se encuentran gran cantidad de estudios enfocados en el seguimiento de la contaminación en el continente, sin embargo, son pocos los estudios centrados en el estudio del papel de los pingüinos en el ciclo biogeoquímico Antártico. Este ciclo es fundamental para el sustento de la cadena trófica Antártica debido a que los tiempos de residencia de los metales traza son bajos en aguas marinas oxigenadas (Sparaventi et al., 2021), siendo fundamentales para el sustento de la base de la cadena trófica Antártica, el Fitoplancton. La escasez de estudios publicados sobre el tema ha dado lugar a la motivación de este trabajo, teniendo como objetivos el modelado de las cinéticas de metales traza de guano de pingüino a agua de mar. Además, se ha realizado una búsqueda bibliográfica, con el objetivo de conocer el contenido de metales en las matrices, guano, sedimentos y suelo, en tres islas diferentes, la Isla Decepción, Isla Rey Jorge y la Isla Livingston, todas situadas en el archipiélago de las Islas Shetland del Sur.

RESULTADOS

Se han propuesto varios modelos en función del diferente comportamiento cinético de movilidad de metales observado experimentalmente. La movilidad de los elementos hierro, cadmio, cobre y zinc se han ajustado adecuadamente a una cinética de primer orden. La movilidad del níquel, vanadio y plomo, con concentraciones llegando a un valor máximo, se han ajustado a un modelo de equilibrio y a un modelo de adsorción sobre los componentes lipídicos no solubles del guano. El modelo de adsorción ajusta

ligeramente mejor el comportamiento del níquel en comparación con el modelo de equilibrio.

En cuanto al análisis bibliográfico, se encuentra un número limitado de estudios enfocados en la Isla Decepción, mientras que la Isla Rey Jorge es una de las islas más investigadas del archipiélago debido a ser punto de tránsito y alojar varias bases Antárticas permanentes. Los metales predominantes en la Isla Decepción son el Aluminio y el Hierro en las tres matrices. Las concentraciones de metales en guano de pingüino de la misma especie en diferentes islas son muy similares, mientras que las concentraciones en suelo y sedimentos difieren en función de la isla objeto de estudio. Además, al comparar concentraciones en guano de pingüino de diferentes especies en la misma isla se encontraron patrones similares, a pesar de las variaciones en las dietas.

CONCLUSIONES

Este trabajo es uno de los primeros estudios centrados en la importancia del pingüino en el ciclo biogeoquímica de la Antártida, modelando la cinética de liberación de los metales del guano al mar mediante modelos de primer orden, de equilibrio y de adsorción. Sin embargo, se propone alargar los tiempos de experimentación empleados para conocer el comportamiento de liberación a tiempos mayores y proponer modelos cinéticos adecuados a dicho comportamiento que puede diferir respecto del observado a tiempos cortos.

BIBLIOGRAFÍA

Sparaventi, E., Rodríguez-Romero, A., Barbosa, A., Ramajo, L., & Tovar-Sánchez, A. (2021). Trace elements in Antarctic penguins and the potential role of guano as source of recycled metals in the Southern Ocean. *Chemosphere* 285. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131423>

TITLE	Analysis and modelling of trace metals release from penguin guano to seawater		
AUTHOR	Noelia Ortiz Heer		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Gema Ruiz Gutiérrez / Javier Rufino Viguri Fuente		
DEGREE	Chemical Engineering	DATE	05/06/2022

KEYWORDS

Antarctic, penguin Guano, Trace metals, Mobility, Modelling, Ornithogenic soil, Sediments.

SCOPE

Research activity in Antarctica has increased significantly in recent decades, as well as a tourist activity, mainly in the South Shetland Islands of Antarctica. There are a large number of studies focused on monitoring contamination on the continent, however, there are few studies focused on the study of the role of penguins in the Antarctic biogeochemical cycle. This cycle is fundamental for the sustenance of the Antarctic food chain because the residence times of trace metals are low in oxygenated marine waters (Sparaventi et al., 2021), being fundamental for the sustenance of the base of the Antarctic food chain, the Phytoplankton. The scarcity of published studies on the subject rise to the motivation of this work, with the objective of modeling the kinetics of trace metals from penguin guano to seawater. In addition, a bibliographic search has been carried out, with the aim of knowing the content of metals in the matrices, guano, sediments and soil, on three different islands, Deception Island, King George Island and Livingston Island, all located on the archipelago of the South Shetland Islands.

RESULTS

Various models have been proposed based on the different kinetic behavior of metal mobility observed experimentally. The mobility of the elements Iron, Cadmium, Copper and Zinc have been adequately adjusted to first-order kinetics. The mobility of Nickel, Vanadium, and Lead, with concentrations reaching a maximum value, have been fitted to an equilibrium model and to an adsorption model on the non-soluble lipid

components of guano. The adsorption model fits slightly better the behavior of nickel compared to the equilibrium model.

Regarding the bibliographical analysis, there is a limited number of studies focused on Deception Island, while King George Island is one of the most investigated islands of the archipelago due to being a transit point and hosting several permanent Antarctic bases. The predominant metals on Deception Island are Aluminum and Iron in the three matrices. Metal concentrations in penguin guano of the same species on different islands are very similar, while concentrations in soil and sediments differ depending on the island under study. Furthermore, comparing concentrations in penguin guano from different species on the same island found similar patterns, despite variations in diets.

CONCLUSIONS

This work is one of the first studies focused on the importance of the penguin in the Antarctic biogeochemical cycle, modeling the kinetics of release of metals from guano to the sea using first-order, equilibrium and adsorption models. However, it is proposed to prolong the experimentation times used to know the release behavior at longer times and to propose adequate kinetic models for said behavior that may differ from that observed at short times.

REFERENCES

Sparaventi, E., Rodríguez-Romero, A., Barbosa, A., Ramajo, L., & Tovar-Sánchez, A. (2021). Trace elements in Antarctic penguins and the potential role of guano as source of recycled metals in the Southern Ocean. *Chemosphere* 285. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131423>

Índice

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	El continente Antártico	1
1.2	Isla Decepción	2
1.3	Océano Austral	3
1.4	Cadena trófica Antártica	4
1.5	Ciclo Biogeoquímico	6
1.6	Centinelas del continente Antártico: Los pingüinos.	7
1.7	Suelo Ornitógeno.....	9
1.8	Matriz líquida y sedimentos.	10
2.	OBJETIVOS	12
3.	METODOLOGÍA	13
3.1	Búsqueda bibliográfica	13
3.2	Planteamiento experimental	13
3.2.1	Guano de pingüino y agua de mar	13
3.2.2	Experimentos cinéticos de liberación de metales al agua de mar desde guano de pingüino	14
3.2.3	Método analítico	16
3.3	Modelado matemático	17
4.	MODELOS CINÉTICOS DE LIBERACIÓN DE ELEMENTOS.	18
5.	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	20
5.1	Análisis de datos bibliográficos	20
5.1.1	Isla Decepción	23
5.1.2	Isla Rey Jorge, Isla Decepción e Isla Livingston	26
5.2	Cinética de la movilidad de los metales	33

5.2.1	Análisis de los resultados experimentales	33
5.3	Modelado cinético de movilidad de metales	34
6.	CONCLUSIONES.....	42
7.	BIBLIOGRAFÍA	44
8.	ANEXO	49

Índice de figuras

Figura 1. A: Mapa del continente Antártico. B: Mapa de las Islas Shetland del Sur. C: Mapa de la Isla Decepción.....	3
Figura 2. Cadena trófica marina Antártica simplificada. Las flechas indican el sentido de la red trófica.	6
Figura 3. Ciclo simplificado de reciclaje de los metales traza a partir del guano de pingüino (Sparaventi et al., 2021).....	8
Figura 4. Esquema de la formación de complejos de sulfuro insolubles entre metales traza y sulfuros (Chen et al., 2019).	11
Figura 5. Guano de pingüino Barbijo.....	14
Figura 6. Esquema del equipo experimental.	15
Figura 7. Resultados obtenidos en la búsqueda bibliográfica realizada.	21
Figura 8. Resultados de la búsqueda bibliográfica realizada del contenido de metales en diferentes matrices. a) Fuentes bibliográficas del contenido en guano en diferentes islas. b) Fuentes bibliográficas del contenido en guano en diferentes especies. c) Fuentes bibliográficas del contenido en suelo en diferentes islas. d) Fuentes bibliográficas del contenido en sedimentos en diferentes islas.	22
Figura 9. Concentraciones de metales en el guano de pingüino Barbijo en la Isla Decepción.	23
Figura 10. Gráfico comparativo de concentraciones de metales entre diferentes matrices en la Isla Decepción.....	26
Figura 11. Comparación de concentraciones de metales de bibliografía encontradas en guano de pingüino Barbijo entre la Isla Decepción y la Isla Rey Jorge.	28
Figura 12. Comparación de concentraciones de metales de bibliografía encontradas en guano de pingüino Barbijo entre la Isla Livingston y la Isla Rey Jorge.....	28
Figura 13. Comparación de concentración de metales entre las especies Papua y Barbijo en la Isla Rey Jorge.	29

Figura 14. Gráfico de barras comparativo de concentraciones de metales en muestras de suelo ornitogénico entre la Isla Decepción y la Isla Rey Jorge.	32
Figura 15. Gráfico de barras comparativo de concentraciones de metales en muestras de sedimentos entre la Isla Decepción y la Isla Rey Jorge	32
Figura 16. Evolución de la concentración de los metales en el agua de mar.....	33
Figura 17. Representación gráfica de la evolución de la concentración de metales con el tiempo. ● Valores experimentales obtenidos. — Curva simulada con el modelo A (Liberación Directa) propuesto.....	35
Figura 18. Representación gráfica de la evolución de la concentración de metales con el tiempo. ● Valores experimentales obtenidos. — Curva simulada con el modelo B (Modelo de Equilibrio) propuesto.....	37
Figura 19. Gráfica de paridad del modelo B (Modelo de Equilibrio).	38
Figura 20. Representación gráfica de la evolución de la concentración de metales con el tiempo. ● Valores experimentales obtenidos. — Curva simulada con el modelo C (Modelo de Adsorción) propuesto.....	40
Figura 21. Gráfica de paridad del modelo C (Modelo de Adsorción)	41
Figura 22. Datos experimentales; — curva simulada con el modelo B (Modelo de Equilibrio); — curva simulada con el modelo C (Modelo de Adsorción).	42

Índice de Tablas

Tabla 1.	Condiciones de operación durante el experimento.	16
Tabla 2.	Valores de concentraciones de los metales en el guano de pingüino.....	34
Tabla 3.	Parámetros cinéticos y datos estadísticos obtenidos con el modelo B (Modelo de Equilibrio).....	38
Tabla 4.	Parámetros cinéticos y datos estadísticos obtenidos con el modelo C (Modelo de Adsorción).....	40

1. INTRODUCCIÓN

1.1 El continente Antártico

El continente Antártico es el más Austral del planeta, situado completamente en el hemisferio Sur, teniendo por ello condiciones climáticas extremas. Aproximadamente el 98 % de la superficie del continente está recubierta por hielo, y en torno a 330.000 km^2 del área total del continente (alrededor de $13,6 \times 10^6 km^2$) está libre de hielo y nieve durante el verano Austral (Bargagli, 2008). Mayoritariamente las zonas libres de hielo y nieve se encuentran en la península Antártica Occidental.

Este continente está protegido bajo el Tratado Antártico de 1959, el cual entró en vigor en 1961. Fue firmado por 12 países que participaron en las actividades investigadores Antárticas en los años 1957-1958, conocido como el año Geofísico Internacional (AGI), en el cual la actividad investigadora se incrementó en este continente; sin embargo, desde 1959 otros 42 países se adhirieron al Tratado. Los temas principales de este Tratado se centran en aspectos relativos a las actividades científicas y operaciones, cuestiones institucionales, protección ambiental y regulación del turismo y de las actividades no gubernamentales. Además, desde 1964 una serie de tratados adicionales para la gestión de los recursos naturales y la protección del medio ambiente se introdujeron en el sistema del Tratado Antártico (Bargagli, 2008), destacando:

- Convención sobre la conservación de la vida marina Antártica (CCRVMA) en 1980, cuyo principal objetivo es concienciar sobre los efectos de la captura no controlada de Krill, la cual puede perjudicar gravemente el ecosistema Antártico, principalmente a aquellos seres vivos cuya alimentación se basa en el Krill Antártico.
- Protocolo del Tratado Antártico sobre la protección del medio ambiente en 1991, el cuál designa a la Antártida como “una reserva natural, dedicada a la paz y a la ciencia”. Además, excluyó a las reivindicaciones territoriales y a la explotación de los recursos naturales y reconoció el valor del continente y el Océano Austral en

la ciencia. Así mismo, este protocolo reguló los vertidos y las emisiones de gases realizadas por las bases de investigación.

Este continente se considera una de las últimas zonas prístinas del planeta. Sin embargo, el desarrollo de la actividad de investigación en la Antártida, especialmente después del Año Geofísico Internacional (1957-1958), junto con el incremento del turismo, han resultado en un aumento de la presión por parte de las actividades humanas, causando problemas de contaminación, especialmente cerca de las bases de investigación.

Concretamente las Islas Shetland del Sur y la Península adyacente son las zonas más accesibles del continente, y por ello, han experimentado un gran aumento de las actividades investigadores, científicas y logísticas durante las pasadas cinco décadas (Guerra et al., 2011). Las Islas Shetland del Sur poseen 16 bases de investigación dispersas por todo el archipiélago, siendo la actividad investigadora el sector con más presencia humana en estas islas durante el verano Austral. España tiene dos bases Antárticas (BAE) estivales: la BAE Gabriel de Castilla, en la Isla Decepción y la BAE Juan Carlos I, en la Isla de Livingston.

Asimismo, el turismo en el continente ha experimentado un aumento drástico durante las últimas décadas, desde alrededor de 10.000 turistas durante 1997-1998, hasta alrededor de 74.000 turistas en 2019/2020 (IAATO, 2022).

1.2 Isla Decepción

La isla Decepción está situada en las Islas Shetland del Sur de la Antártida, el archipiélago de la Antártida más próximo al continente americano. En la Figura 1 se muestra la localización de esta isla en el continente, así como un mapa de la misma. Está formada por la caldera de un volcán actualmente activo de 8-10 kilómetros de diámetro, y es considerado el volcán más activo en el Estrecho de Bransfield. Esta isla se formó debido a una gran erupción formando una caldera, llamada Port Foster, la cual posteriormente fue inundada, teniendo una profundidad máxima de agua de 160 m en su centro e intercambiando agua con el Estrecho de Bransfield (Guerra et al., 2011).

La actividad volcánica prevaleció en los años 1967, 1969 y 1970, con movimientos sísmicos en 1998-1999, por lo que la mayor parte de la isla se encuentra cubierta por material piroclástico.

La Isla Decepción es la menos glaciada del archipiélago, con un 60% de la superficie cubierta por el hielo, hospedando principalmente colonias de pingüinos Barbijo (*Pygoscelis Antarcticus*). Además, esta isla es visitada por turistas e investigadores principalmente durante el verano Austral, conservando hoy en día dos bases científicas, Argentina y la base Española Gabriel de Castilla.

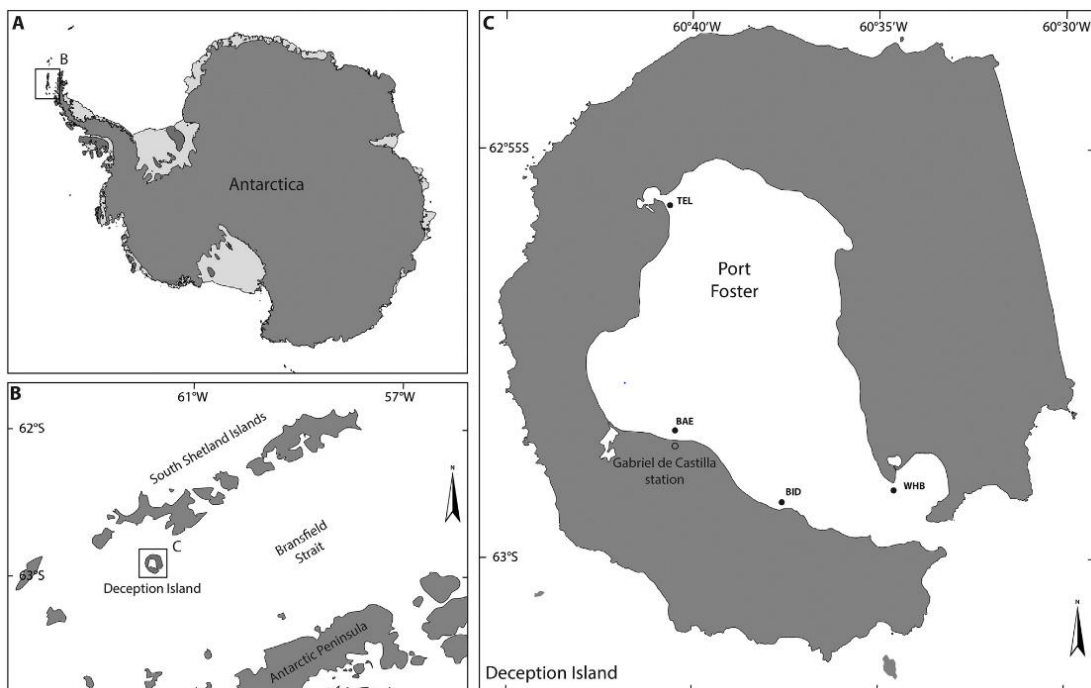


Figura 1. A: Mapa del continente Antártico. B: Mapa de las Islas Shetland del Sur. C: Mapa de la Isla Decepción.

1.3 Océano Austral

El continente Antártico está rodeado por el Océano Austral en un área de 2.500 km de ancho, con una temperatura del agua de alrededor de -1.9°C . Durante la primavera y el verano el hielo marino formado durante el invierno Austral se derrite, dando lugar al crecimiento de algas, las cuales sustentan grandes comunidades de organismo marinos, destacando el Krill (*Euphausia superba*) (Bargagli, 2008).

Este océano es conocido como uno de los océanos “Ricos en nutrientes y bajos en clorofila” más extensos del mundo, caracterizado por una abundancia de nutrientes como Nitratos, Fosfatos y Silicato, pero con baja biomasa de Fitoplancton. Se conoce que la baja biomasa de Fitoplancton es debida a la escasez de metales traza en el Océano, especialmente el Hierro (Fe), ya que es el elemento encargado de controlar la productividad del Fitoplancton (Sparaventi et al., 2021). Además del Hierro (Fe), otros metales traza son fundamentales para las funciones biológicas de los microorganismos como son el Cobre (Cu), Manganeseo (Mg), Níquel (Ni), Cobalto (Co) o Zinc (Zn).

Las principales fuentes de metales traza en el Océano Austral provienen principalmente de fuentes naturales como el derretimiento del hielo marino y de los icebergs, sedimentos continentales y respiraderos hidrotermales, actividad volcánica, surgencias de aguas marinas o el ciclo biogeoquímico (Sparaventi et al., 2021). A pesar de estas fuentes, la concentración de metales traza es baja, ya que tanto el Arsénico (As), Hierro (Fe), Manganeseo (Mn) y el Cobre (Cu) poseen tiempos de residencia en aguas marinas oxigenadas baja, mientras que el Zinc (Zn), Cadmio (Cd) y Fósforo (P) poseen un tiempo de residencia medio. Por ello, los ciclos que ayudan a mantener estos metales en una forma biodisponible en la superficie del océano son fundamentales para el funcionamiento del ecosistema y el mantenimiento de la biodiversidad.

1.4 Cadena trófica Antártica

La cadena trófica Antártica es esencial para el mantenimiento del ecosistema representando las interacciones tróficas presentes que ayudan a entender los flujos de energía y materia entre los organismos que la componen.

La cadena trófica Antártida está compuesta por 4 eslabones principales:

- Base de la cadena trófica: Compuesta por el Fitoplancton y las plantas marinas. El Fitoplancton es un microorganismo fundamental en el ecosistema Antártico, constituyendo la base de la cadena alimentaria marina. Además, posee un papel importante al convertir el carbono del dióxido de carbono a biomasa a través de la fotosíntesis, y a través del hundimiento al fondo del océano transfiere el

carbono a las profundidades y a los sedimentos del fondo marino (Ratnarajah et al., 2014).

- Segundo eslabón: El organismo más característico es el Krill Antártico. El Krill Antártico (*Euphausia superba*) es un crustáceo esencial para el Océano Antártico, siendo la principal fuente de alimento de muchas aves marinas y mamíferos. Se ha demostrado que este organismo marino es capaz de actuar como reservorio de metales traza en la superficie del océano (Ratnarajah et al., 2014).
- Tercer Eslabón: En este eslabón se posicionan las aves marinas, destacando los pingüinos. Estos son fundamentales en la cadena trófica Antártica ya que se les considera uno de los conectores más importantes entre la tierra y el océano.
- Cuarto Eslabón: En el pico de la cadena trófica Antártica se encuentran los mamíferos marinos como las orcas o la foca leopardo, las cuales se alimentan de los organismos de eslabones anteriores.

Las interacciones entre los eslabones de la cadena trófica son esenciales para el funcionamiento del ciclo biogeoquímico de la Antártida, permitiendo la biodisponibilidad de metales traza, así como de otros nutrientes esenciales para los diversos organismos que habitan en este continente. En la figura 2 se muestra una simplificación de las interacciones tróficas en el continente Antártico.

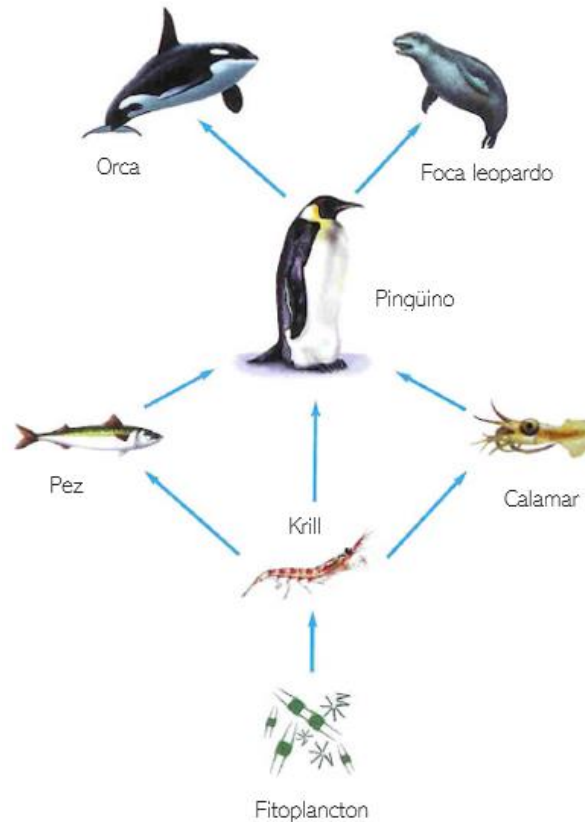


Figura 2. Cadena trófica marina Antártica simplificada. Las flechas indican el sentido de la red trófica.

1.5 Ciclo Biogeoquímico

El ciclo biogeoquímico es el movimiento de macronutrientes y micronutrientes entre los seres vivos y el ambiente; estos ciclos son fundamentales para la supervivencia de los organismos en un ecosistema ya que se tratan de elementos químicos esenciales para la vida. Los macronutrientes engloban el carbono, oxígeno, hidrógeno, fósforo, azufre, calcio, magnesio y potasio, constituyendo más del 95% de la masa de los organismos. Por otro lado, los micronutrientes son los elementos requeridos en menores cantidades, también conocidos como oligoelementos, destacando el Hierro (Fe), Cobre (Cu) y el Zinc (Zn).

La remineralización de la materia orgánica, el reciclaje biológico o las interacciones entre los eslabones de la cadena trófica, son procesos del ciclo biogeoquímico de la Antártida que contribuyen a mantener niveles adecuados de metales traza en las capas superiores del océano. Se conoce que los animales marinos no solo reducen los niveles de

nutrientes disponibles y los metales traza del medio, sino que también reinsertan los componentes digeridos a través de su dieta en la zona eufótica (capa superficial del agua hasta donde penetra la radiación solar donde viven los organismos que realizan la fotosíntesis) a través de los productos de excreción. Hay varios estudios que demuestran que tanto el Krill Antártico como la ballena, cuya principal fuente de alimentación es el Krill, contribuyen mediante sus productos de excreción, al reciclaje biológico de los metales traza en la superficie del Océano Austral (Ratnarajah et al., 2014).

1.6 Centinelas del continente Antártico: Los pingüinos.

Los pingüinos son aves marinas centinelas del medio marino Antártico, debido a que se encuentran en una posición alta en la cadena trófica antártica y tienen una larga vida. Dominan la avifauna del continente siendo representativos del ecosistema por su abundancia y distribución. Estos se alimentan en el mar, primordialmente de Krill, y anidan en tierra, pudiendo actuar como biotrasportadores de oligoelementos y nutrientes entre el ecosistema marino y el terrestre. De hecho, están especializados en nadar y bucear, y por tanto cubren más regiones oceánicas que otras aves.

Las especies más relevantes son el pingüino Adelia (*Pygoscelis adeliae*), Barbijo (*Pygoscelis antarcticus*) y el pingüino Papua (*Pygoscelis papua*) debido a su gran población, su alimentación casi exclusivamente en base de Krill Antártico y su estancia a lo largo de todo el año en el océano Austral. Se conoce que el pingüino Papua posee una dieta más variada, basada en un 15-40% de peces y pequeños calamares, y el resto de la dieta se basa en Krill y otros crustáceos. Sin embargo, el pingüino Adelia se alimenta exclusivamente de Krill y otros crustáceos (Santamans et al., 2017).

Gracias a su dieta basada principalmente en Krill, el cual es un gran reservorio de nutrientes, el guano de pingüino posee gran cantidad tanto de macronutrientes como nitratos o fosfatos, como de micronutrientes como Hierro, Cobalto, Manganeseo o Zinc (Wing et al., 2014).

Algunos estudios han demostrado la importancia del guano de pingüino en el Océano Austral para la mejora de producción de Fitoplancton, y por lo tanto, para el sustento de la cadena trófica Antártica (Wing et al., 2014). En la Figura 3 se representa un

esquema de la movilidad de los metales traza a partir de los excrementos depositados por los pingüinos. La mayor parte de los excrementos de estas aves son depositados o bien en el océano o bien en zonas costeras donde el agua de lluvia, la nieve fundida y la escorrentía de glaciares, arrastran grandes cantidades de nuevo hacia el mar. Una vez en el medio marino los metales traza son liberados en una forma biodisponible para el crecimiento de la productividad primaria, y por lo tanto para el Krill, debido a que su dieta se basa en Fitoplancton. A su vez, la dieta de los pingüinos se basan principalmente en Krill, ingiriendo grandes cantidades de nutrientes y depositándolos de nuevo en el medio a través de sus excrementos.

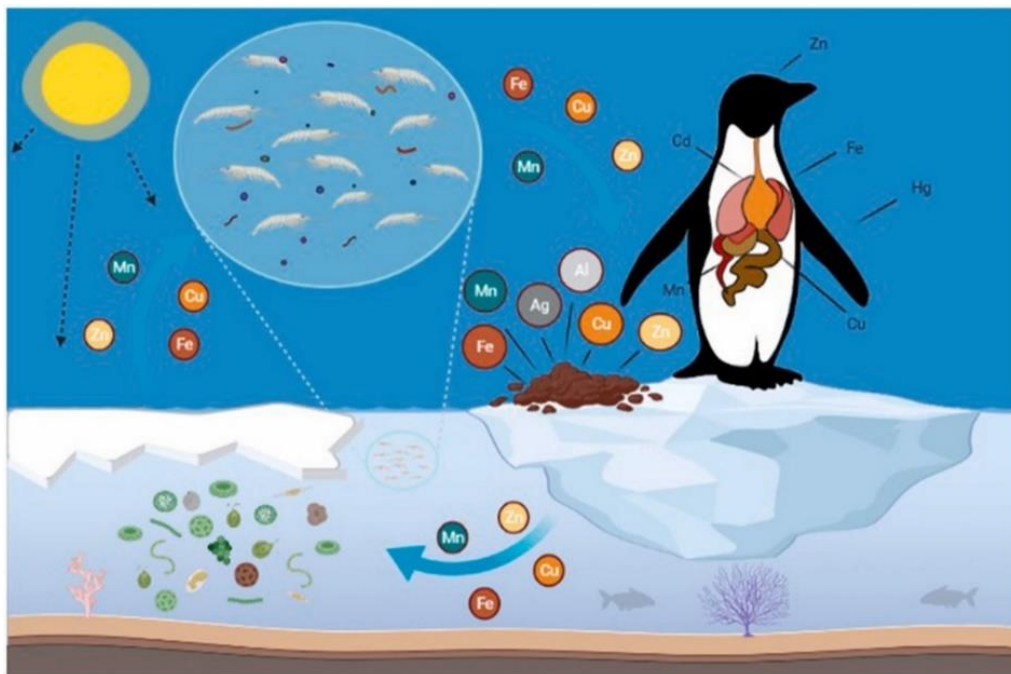


Figura 3. Ciclo simplificado de reciclaje de los metales traza a partir del guano de pingüino (Sparaventi et al., 2021).

Los pingüinos muestran una serie de comportamientos que indican que estas aves marinas desempeñan un papel clave en el reciclaje de metales traza en el Océano Antártico, como son la estancia durante todo el año en este océano, o las grandes distancias de migración que recorren, favoreciendo a la movilidad, transporte y distribución de los metales liberados al agua del mar a través de sus excrementos (Sparaventi et al., 2021). Estas conductas suponen una ventaja frente a los demás vertebrados en el reciclaje de metales traza.

La literatura científica muestra diversas publicaciones en las que emplean estas aves marinas como sujeto para el seguimiento del nivel de la contaminación en el continente por presencia de metales pesados (Metcheva et al., 2011). Sin embargo, son pocos los estudios que se centran en la investigación del papel de los pingüinos en los ciclos biogeoquímicos de la Antártida.

1.7 Suelo Ornitogénico.

En los últimos años el continente Antártico ha sufrido un calentamiento importante, lo que ha dado lugar a la ampliación de las zonas libres de hielo en verano, y por lo tanto una expansión de las pingüineras, las cuales se trasladaron de zonas más altas a zonas más expuestas cerca de la costa. Estas zonas libres de hielo están colonizadas por aves marinas como los pingüinos, los cuales depositan cada año grandes cantidades de guano sobre el suelo en la época de anidación, generando así el suelo ornitogénico.

Se denomina suelo ornitogénico al suelo formado debido a los excrementos depositados por las aves marinas, teniendo características y propiedades químicas y físicas particulares. Estos tipos de suelo se caracterizan por ser muy ricos en carbono orgánico, nitrógeno y fósforo, debido a que están afectados por las transferencias de nutrientes mar-tierra por parte de las aves, principalmente de los pingüinos en el verano Austral. Uno de los cambios más importantes es la eutrofización, debido principalmente a la incorporación de Nitrógeno y Fósforo. Además, se encuentran grandes diferencias en los niveles de metales traza comparado con suelos no ornitogénicos, las cuales dependen principalmente de la dieta de las aves, las especies que habitan y la composición y cantidad de guano depositado (De la Peña-Lastra, 2021).

Se conoce que en zonas más frías del continente Antártico y con condiciones climáticas más extremas que en la Península Antártica, la deposición de guano aparentemente tiene menor influencia en la alteración del suelo. Sin embargo, en zonas más cálidas y con una mayor disponibilidad de agua, se produce una intensa crioturbación con la profundidad mezclándose los desechos de las aves con el suelo. Así los percolados ricos en fósforo reaccionan con el sustrato mineral de una manera particular, formando el suelo ornitogénico mediando un proceso denominado Fosfotización (Simas et al., 2007).

1.8 Matriz líquida y sedimentos.

La matriz líquida, englobando el agua salada que rodea el continente, es fundamental en el ecosistema Antártico ya que sustenta la base de la cadena trófica Antártica, la productividad primaria, entre ellos el Fitoplancton, el cual requiere de unos niveles mínimos de metales traza para su supervivencia.

Estos metales traza son esenciales para algunas reacciones bioquímicas en los organismos, pero pueden llegar a tener efectos tóxicos a elevadas concentraciones. La concentración en forma de iones metálicos libres son clave para la biodisponibilidad de los mismos, estando regulado principalmente por las interacciones con la materia orgánica disuelta o la competencia de cationes mayoritarios con metales traza. Adicionalmente, se ha demostrado que los metales traza pueden llegar a competir entre ellos en los diferentes mecanismos de movilidad y transformación en los que pueden estar involucrados (Fasfous et al., 2004).

Se conoce que algunos seres vivos como las aves marinas y las ballenas son parte de un ciclo de retroalimentación positivo que retiene los nutrientes en la superficie del océano Austral. Estos son capaces de convertir los nutrientes concentrados en forma sólida en sus presas, a forma líquida a través de los excrementos depositados, los cuales son arrastrados por la escorrentía a la zona eufótica (Ratnarajah et al., 2014). De esta manera, los metales traza esenciales para el crecimiento de la productividad primaria vuelven a estar presentes en una forma biodisponible en la superficie de las masas de agua, pudiendo ser adsorbidos por los sedimentos o bien acumulados en los organismos bentónicos.

Los sedimentos ornitogénicos se forman debido a las grandes cantidades de materia orgánica e inorgánica, como metales traza, fósforos o azufre que son transportados por los mamíferos y aves marinas desde el mar a la tierra, y que posteriormente son transportados por la escorrentía a las masas de agua circundantes (Chen et al., 2019).

Estos sedimentos ornitogénicos juegan un papel importante en la biodisponibilidad de metales traza en la superficie del océano Austral, debido a que los metales en su forma iónica pueden ser adsorbidos físicamente por minerales en sedimentos, y ser transformados a otra forma química, formando complejos de sulfuro insolubles, bajo

condiciones fisicoquímicas variables en la interfase sedimentos-agua. Así mismo, una parte de los metales pueden adsorberse a la materia orgánica presente (Yu et al., 2001).

El sulfuro ácido volátil (AVS "Acid-volatile sulfide") juega un papel importante en la distribución de iones metálicos bivalentes entre los sedimentos y el agua, restringiendo la biodisponibilidad, toxicidad y la movilidad de metales traza. Principalmente se compone de sulfuros libres y monosulfuro de hierro (FeS), así como de otros sulfatos de metales divalentes que se generan principalmente por la reducción de sulfatos (Yu et al., 2001). El Sulfuro libre se une en estequiometrias equimolares a varios metales catiónicos de interés ambiental como el Cadmio (Cd), Cobre (Cu) o Níquel (Ni), formando complejos de sulfuro insolubles con una disponibilidad biológica mínima. En la Figura 4 se representa un esquema simplificado del proceso de generación de AVS.

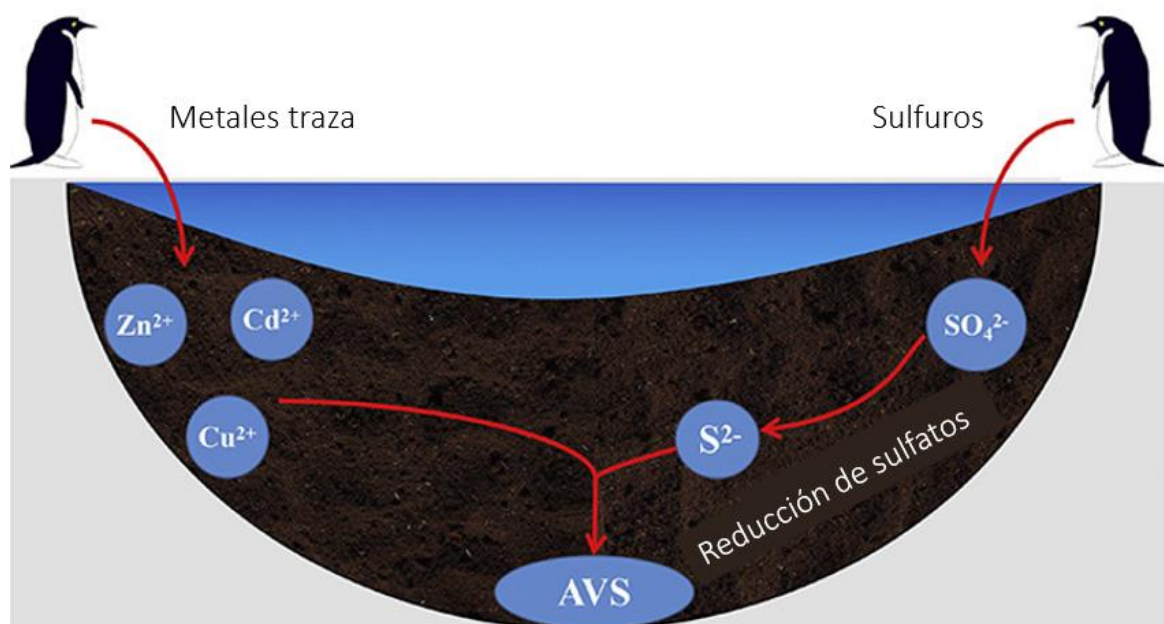


Figura 4. Esquema de la formación de complejos de sulfuro insolubles entre metales traza y sulfuros (Chen et al., 2019).

2. OBJETIVOS

Este estudio engloba el análisis y modelado de los datos experimentales obtenidos sobre la cinética de liberación de metales traza de guano de pingüino a agua de mar. Incorporando un análisis bibliográfico sobre la concentración de metales traza en diferentes matrices, de guano de pingüino, sedimentos y suelo. Así se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Búsqueda bibliográfica a través de “SCOPUS” de concentraciones de metales en diferentes matrices, centrados en las Islas Shetland del Sur de la Antártida.
- Análisis y comparación de los datos encontrados en bibliografía.
- Representación e interpretación de los resultados obtenidos en los experimentos sobre la movilidad de metales traza en agua de mar, y propuesta de modelos cinéticos para cada uno de los metales estudiados.
- Verificación de los modelos cinéticos propuestos con el simulador “Aspen Custom Modeler” y comparación de diferentes parámetros estadísticos para establecer la validez de cada uno.

3. METODOLOGÍA

3.1 Búsqueda bibliográfica

La búsqueda bibliográfica se ha llevado a cabo mediante la base de datos “SCOPUS”, que ha permitido recopilar valores de concentraciones de metales en tres matrices localizadas en las Islas Shetland del continente Antártico. Las tres matrices estudiadas son: guano de pingüino Antártico de las especies Chinstrap y Papua, suelo ornitogénico y sedimentos.

La búsqueda se ha realizado alternando diferentes combinaciones de las palabras clave “Antartic”, “South shetland islands”, “seabird”, “excreta”, “droppings”, “guano”, “sediments” y “soil”, consultando un total de 23 referencias bibliográficas publicadas entre los años 2004 y 2022 en revistas científicas y libros.

3.2 Planteamiento experimental

La parte experimental y la recogida de muestras mostrada en el presente trabajo fue realizada por el departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria (UC) en el marco de desarrollo del proyecto de investigación PiMetAn llevado a cabo durante la XXXV Campaña Antártica Española. El análisis de metales de las muestras recogidas durante los experimentos, así como el análisis químico del contenido en metales del guano de pingüino y del agua de mar fueron realizadas por personal científico del Proyecto PiMetAn en el Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía, ICMAN (CSIC) Campus Universitario Río San Pedro, Puerto Real, Cádiz.

3.2.1 Guano de pingüino y agua de mar

El guano de pingüino objeto de este estudio se recogió en la Isla Decepción en los meses de Enero-Febrero de 2021 durante la campaña Antártica Española. El guano objeto de

estudio corresponde a la colonia de pingüinos que habita en esta isla, de la especie *Pygoscelis Antarcticus*, más conocido como pingüino Barbijo. En la Figura 5 se muestra una fotografía del guano utilizado.



Figura 5. Guano de pingüino Barbijo.

El agua utilizada en el experimento cinético de liberación de metales con guano procedente de la Antártida fue recogida en bidones de plástico en las proximidades de la isla Decepción (Antártida) en la misma campaña antártica que el guano utilizado. Estas muestras se filtraron a través de un filtro de 20 μm y se almacenaron en nevera a 5° C, hasta su traslado a los laboratorios de la UC. Una vez en el laboratorio se dividieron en lotes de 2 L en recipientes de plástico y se congelaron a -18 °C.

3.2.2 Experimentos cinéticos de liberación de metales al agua de mar desde guano de pingüino

El equipo experimental empleado para la realización de los experimentos de movilidad de metales traza en el agua de mar se representa en la figura 6. Este equipo consta de cuatro partes diferenciadas en base a su funcionalidad, el reactor, el agitador, el controlador MM44 y el equipo de refrigeración.

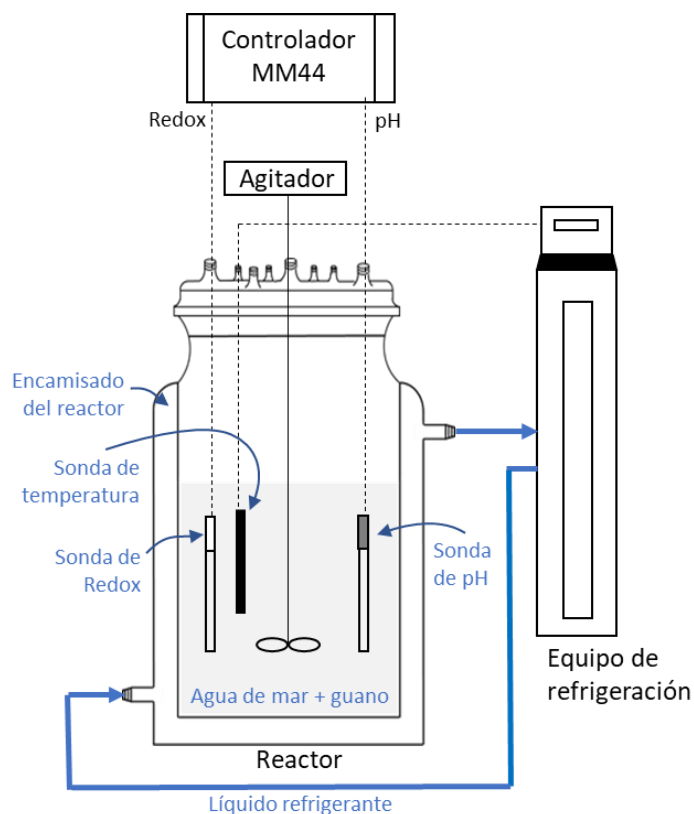


Figura 6. Esquema del equipo experimental.

El reactor empleado fue construido de vidrio por la empresa MATECO Materiales y productos térmicos químicos SL., el cual fue encargado a medida. Consta de una tapa dotada de diferentes orificios con diferentes funcionalidades, empleándose para introducir el agitador, así como las sondas de Redox y Ph conectadas al controlador. El equipo de agitación está compuesto de tres partes, el agitador, un Heidolph Hei-TORQUE Core, con un rango de velocidades de hasta 2000 rpm y un diámetro de boquilla de 10 mm, un portavarillas flexible para varillas de entre 6 y 10 mm de diámetro, y una varilla de teflón de 500 mm de longitud y 8 mm de diámetro que va acompañada de una pala plana de 75 mm de ancho y 25 mm de alto para la correcta mezcla en el interior del tanque. El equipo de control y medida en continuo consiste en un controlador Crison MultiMeter44 (MM44), al cual se le acopla dos electrodos (de pH y Redox) para trabajo con alto contenido en sólidos ambos de la marca POLYPLAST, Hamilton. Por último, el equipo de refrigeración consiste en un baño de circulación con control de temperatura, que permite mantener una temperatura constante en el reactor encamisado. Este equipo puede utilizar diferentes líquidos refrigerantes dependiendo de la temperatura de

trabajo. En la presente experimentación se utiliza una mezcla al 50 % en masa de propilenglicol y agua destilada que permite una temperatura en el interior del reactor entre los 0 °C y -2 °C.

En la realización del experimento cinético se introducen 2 L de agua de mar en el reactor, se aclimata a la temperatura de 0° C y se añade 194 g de guano húmedo (humedad 81,0 %). De este modo, se opera a una relación L/S de 45 mL/g. Durante el experimento se tomaron muestras periódicamente del reactor a 0, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2h, 4 h, 6 h, 12 h, 24 h y 48 h. Las muestras se filtraron con un filtro de 22 µm de celulosa (marca Millipore). El líquido resultante de la filtración se almacena en un tubo Falcon y se congela a -20° C para su posterior análisis. En el sólido se determina la humedad para determinar la fracción de sólido extraído del reactor y asegurar que la relación L/S se mantiene constante. En la Tabla 1 se resumen las condiciones de operación durante el experimento

Tabla 1. Condiciones de operación durante el experimento.

Variables	Valores
Volumen de agua de mar en el reactor (L)	2
Masa de guano húmeda (g)	194
Humedad del guano (%)	81.0
Masa de guano seca (g)	36.8
Relación L/S (mL/g)	45
Temperatura (°C)	0° C ± 1° C
Volumen de muestras líquidas para análisis (mL)	40
Velocidad de agitación (rpm)	250

3.2.3 Método analítico

El método analítico empleado para cuantificar la concentración de metales traza tanto en las muestras líquidas como en el guano de pingüino es la Espectrometría de masas, concretamente la Espectrometría de masas con Plasma Acoplado Inductivamente, empleando el equipo *ICP-MS, iCAP Thermo*, aportado por el Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía, ICMAN (CSIC).

Las muestras líquidas se acidificaron (15 mL) a pH 1.5-2 con HCl 1M (aproximadamente 1 μ L por mL de agua de mar) antes del análisis de los metales, con el fin de disminuir la concentración de sólidos disueltos totales y evitar la inestabilidad del instrumento (causada por posibles interferencias poliatómicas durante el análisis). Además, se diluyeron las muestras 1:20 (v:v) con agua Milli-Q. Todas las operaciones de muestreo y análisis se llevaron a cabo de acuerdo con técnicas limpias para metales traza y todos los análisis se midieron por duplicado.

En cuanto al análisis del contenido de metales en guano de pingüino se realizaron por triplicado mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS PerkinElmer ELAN DRC-e), con una previa digestión química.

3.3 Modelado matemático

El software empleado en este trabajo para realizar el modelado matemático es “*Aspen Custom Modeler*” (Bedford, Massachusetts, EE. UU.), un simulador orientado a ecuaciones, que resuelve modelos rigurosos y estima parámetros simultáneamente. Mediante este software se van a elaborar y simular los diversos modelos propuestos, además, se va a emplear la herramienta de estimación de parámetros que ofrece el software para estimar los parámetros cinéticos de cada modelo en base a los resultados experimentales obtenidos.

Por otro lado, Aspen Custom Modeler proporciona los valores estadísticos que permiten comparar los valores experimentales de concentración con los valores del modelo matemático. El coeficiente de correlación (R^2), el coeficiente de variación (CV) y el error relativo y absoluto se utilizaron para verificar la validez del modelo.

4. MODELOS CINÉTICOS DE LIBERACIÓN DE ELEMENTOS.

Se plantean diferentes modelos para interpretar el comportamiento de liberación observado en los metales estudiados. Los modelos considerados obedecen a diferentes esquemas de reacción, partiendo del caso más sencillo, una reacción de primer orden, hasta la consideración de esquemas de reacción más complejos, con el fin de que las concentraciones estimadas por el modelo se ajusten lo mejor posible a los resultados experimentales.

Modelo A (Liberación Directa):

El metal se libera del guano al agua de mar siguiendo una cinética de orden 1.



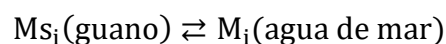
$$\frac{d[M_i]}{dt} = r_{i,1} \quad (1)$$

$$r_{i,1} = \frac{k_{i,1}}{LS} [Ms_i] \quad (2)$$

Donde M_i y Ms_i son las concentraciones del metal i en el agua de mar ($\mu\text{g/L}$) y en el guano ($\mu\text{g/g}$) respectivamente, $r_{i,1}$ la velocidad de la reacción de liberación del metal i al agua de mar ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$), $k_{i,1}$ es la constante cinética de la reacción de liberación (h^{-1}), LS es la relación volumen de agua de mar (L) / masa de guano (g) y t es el tiempo (h).

Modelo B (Modelo de Equilibrio). Reacción de liberación de equilibrio

La liberación del metal se explica por una reacción de equilibrio con cinética de primer orden.



$$\frac{d[Ms_i]}{dt} = -r_{i,1} + LS r_{i,-1} \quad (3)$$

$$\frac{d[M_i]}{dt} = \frac{r_{i,1}}{LS} - r_{i,-1} \quad (4)$$

$$r_{i,1} = k_{i,1} [Ms_i] \quad (5)$$

$$r_{i,-1} = k_{i,-1} [M_i] \quad (6)$$

Donde M_i y Ms_i son las concentraciones del metal i en el agua de mar ($\mu\text{g/L}$) y en el guano ($\mu\text{g/g}$), $r_{i,1}$ y $r_{i,-1}$ las velocidades de la reacción de liberación del metal i al agua de mar y la reacción inversa respectivamente (expresadas en $\mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ y $\mu\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$ respectivamente), $k_{i,1}$ y $k_{i,-1}$ son las constantes cinéticas de la reacción de liberación y la reacción inversa respectivamente (h^{-1}), LS es la relación volumen de agua de mar (L) / masa de guano (g) y t es el tiempo (h).

Modelo C (Modelo de Adsorción). Reacción de liberación + Adsorción

El guano en su composición contiene sustancias lipídicas no solubles en agua. Se propone un esquema de reacción que considere que el metal se libera del guano al agua y una vez liberado puede ser adsorbido en esa fase orgánica. Se supone que todas las reacciones siguen una cinética de orden 1.



$$\frac{d[Ms_i]}{dt} = -r_{i,1} \quad (7)$$

$$\frac{d[M_i]}{dt} = \frac{r_{i,1}}{LS} - r_{i,2} \quad (8)$$

$$r_{i,1} = k_{i,1} [Ms_i] \quad (9)$$

$$r_{i,2} = k_{i,2} [M_i] \quad (10)$$

Donde M_i , Ms_i y Ma_i son las concentraciones del metal i en el agua de mar ($\mu\text{g/L}$), en el guano ($\mu\text{g/g}$) y adsorbido en la fracción orgánica del guano ($\mu\text{g/g}$), $r_{i,1}$ y $r_{i,2}$ la velocidad de la reacción de liberación del metal i al agua de mar y la velocidad de adsorción del metal i respectivamente (expresadas en $\mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ y $\mu\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$ respectivamente), $k_{i,1}$ y $k_{i,2}$ son las constantes cinéticas de la reacción de liberación y adsorción del metal i respectivamente (h^{-1}), LS es la relación volumen de agua de mar (L) / masa de guano (g) y t es el tiempo (h).

Puede observarse que el modelo A de Liberación Directa propuesto previamente es una simplificación de este modelo en donde $k_{i,2} = 0$.

5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

5.1 Análisis de datos bibliográficos

La búsqueda bibliográfica realizada se ha enfocado en tres islas localizadas en las Islas Shetland del Sur de la Antártida, la Isla Decepción, Isla Rey Jorge y la Isla Livingston, analizando los datos de concentraciones encontradas en tres matrices, guano de pingüino Papua y Barbijo, sedimentos y suelo. Se enfocó la búsqueda bibliográfica de concentraciones de metales en guano de pingüino en las tres islas, mientras que en sedimentos y suelo se enfocó solamente en la Isla Rey Jorge y la Isla Decepción. En la figura 7 se observa una escasez de fuentes bibliográficas en cuanto al contenido de metales en las diferentes matrices, siendo el suelo, con 12 fuente bibliográficas encontradas, la matriz de la cual más datos se han encontrado, y el guano la matriz con menos fuentes bibliográficas encontradas.

En la Figura 8a, se encuentra representada la proporción de fuentes bibliográficas encontradas sobre el estudio de guano de pingüino en cada una de las islas, observándose una predominancia de fuentes en la Isla Rey Jorge (50%), con una escasez en la Isla Decepción (12%). Por otro lado, en la figura 8b, se puede observar un número similar de fuentes bibliográficas que estudian el contenido de metales en guano de ambas especies, Papua y Barbijo. Finalmente, en las figuras 8c y 8d, se representa la proporción de fuentes bibliográficas encontradas sobre el contenido de metales en suelos y sedimentos respectivamente, observándose de nuevo una escasez de

publicaciones ubicadas en la Isla Decepción. Por otro lado, se puede intuir que la Isla Rey Jorge es una de las islas más estudiadas de este archipiélago.

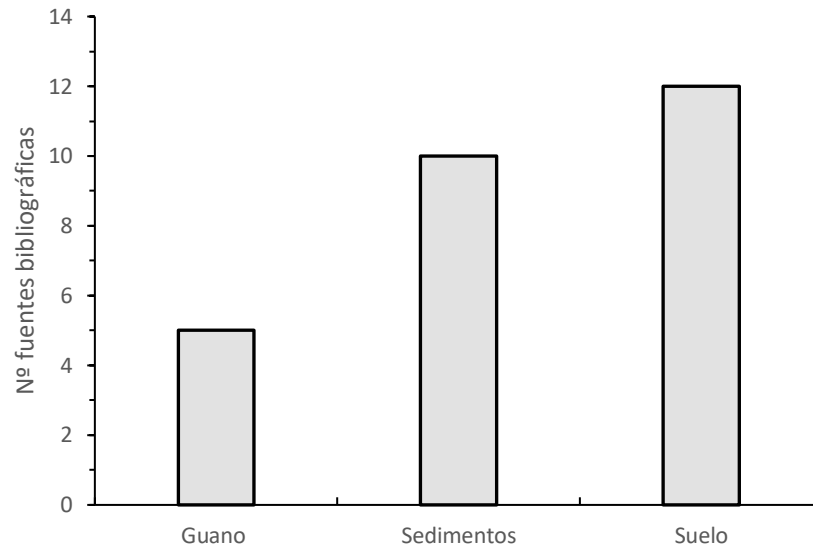


Figura 7. Resultados obtenidos en la búsqueda bibliográfica realizada.

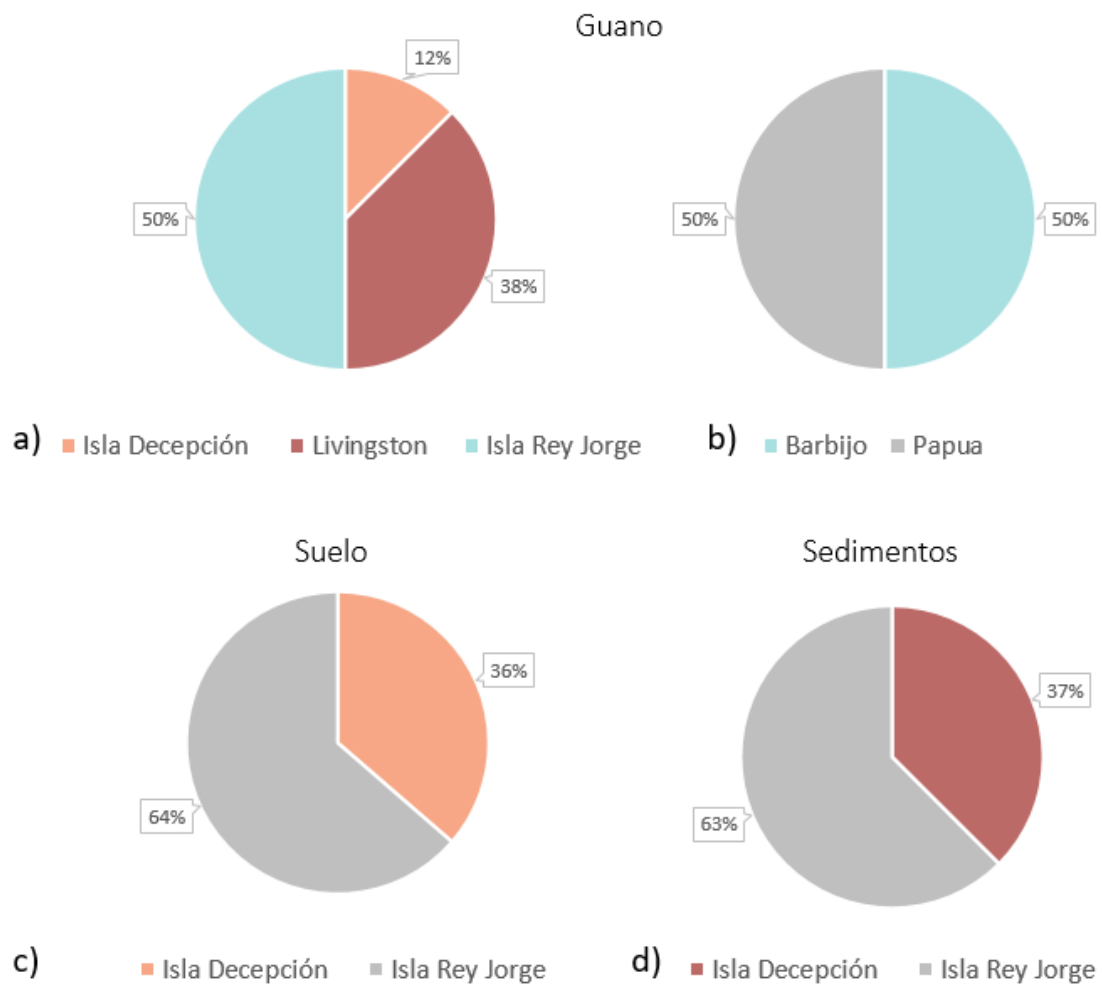


Figura 8. Resultados de la búsqueda bibliográfica realizada del contenido de metales en diferentes matrices. a) Fuentes bibliográficas del contenido en guano en diferentes islas. b) Fuentes bibliográficas del contenido en guano en diferentes especies. c) Fuentes bibliográficas del contenido en suelo en diferentes islas. d) Fuentes bibliográficas del contenido en sedimentos en diferentes islas.

5.1.1 Isla Decepción

A continuación, se analiza el contenido de metales en guano de pingüino recogido en la Isla Decepción de los datos obtenidos en las diferentes fuentes bibliográficas, así como la comparación del contenido en diferentes matrices en la Isla, en suelos, guano y sedimentos. Cabe destacar que en esta isla solo habitan colonias de pingüinos Barbijo, por lo tanto, el siguiente estudio de contenido de metales en guano se centra en esta especie.

Contenido en Guano

Las fuentes bibliográficas que estudian las concentraciones de metales en guano de pingüino en la Isla Decepción son escasas, siendo los únicos datos bibliográficos estudiados los aportados por (Sparaventi et al., 2021), además de los datos aportados por (Real Gómez & Ruiz Gutiérrez, 2021). En la figura 9 se encuentran representados los datos de concentraciones en $\mu\text{g/g}$ obtenidos de ambas fuentes, observando la siguiente prevalencia de metales: $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ag} > \text{V} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Cr}$.

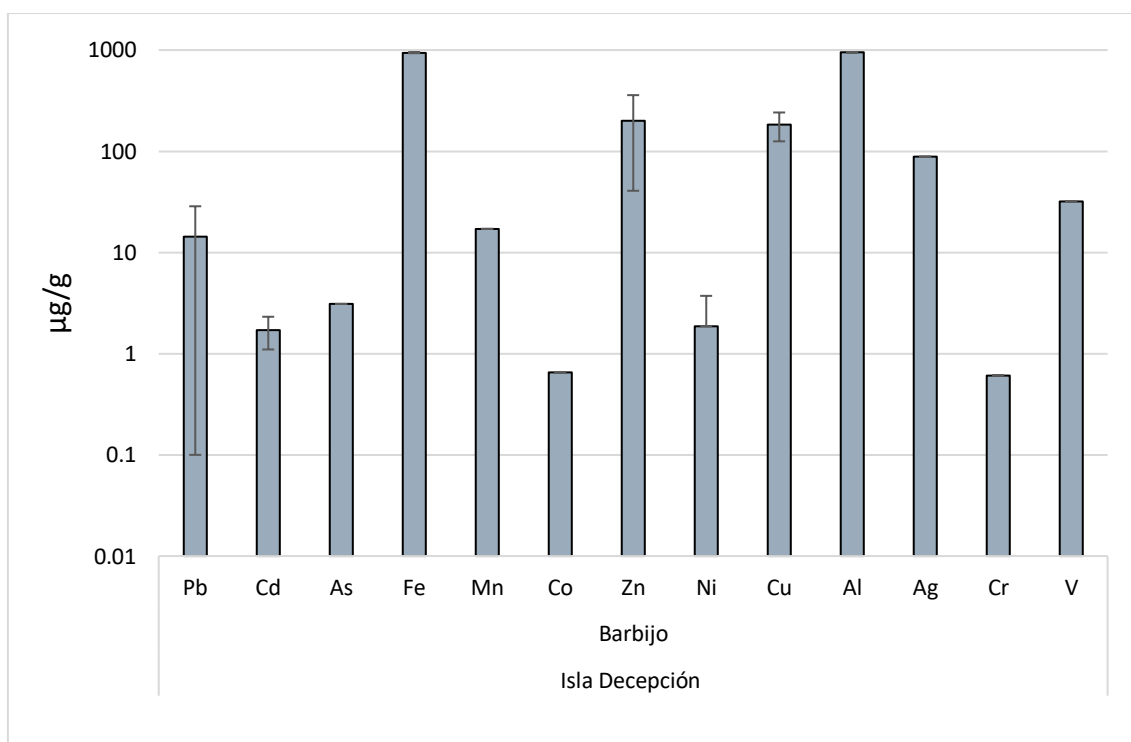


Figura 9. Concentraciones de metales en el guano de pingüino Barbijo en la Isla Decepción.

Las concentraciones más elevadas de metales traza encontradas han sido de Aluminio, Hierro, Zinc, Cobre y Plata, siendo una de las principales razones la dieta basada principalmente en Krill que posee los pingüinos, ya que se ha demostrado que este ser vivo es un gran reservorio de metales traza (Sparaventi et al., 2021). Incluso los metales no esenciales como el Aluminio y Plata pueden provenir de la ingesta de Krill ya que la acumulación de metales en su organismo se ve altamente influenciado por entradas hidrotermales. (Tovar-Sanchez et al., 2009) ha estudiado el patrón de metales encontrado en el Krill frente a el patrón de metales emitido por campos hidrotermales, encontrando evidencias de que las concentraciones de Zinc, Cobre, Vanadio, Níquel, Plata y Plomo son altamente influenciadas por las fuentes hidrotermales. Las mayores concentraciones medias encontradas son de 943.40 $\mu\text{g/g}$ de Hierro, siendo los valores de ambas fuentes similares, y 946.2 $\mu\text{g/g}$ de Aluminio, ambos elementos predominantes en esta matriz. Seguidamente, en orden descendente están las concentraciones de Cobre y Zinc, obteniendo unos valores medios de 183.45 $\mu\text{g/g}$ y 199.58 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

Las barras de error representadas en la figura 9 representan los valores máximos y mínimos encontrados en bibliografía. En aquellos metales que solo se encontró un valor no se encuentran representadas, en el caso del Arsénico, Manganese, Cobalto, Aluminio, Plata, Cromo y Vanadio. Se encontraron valores de concentraciones similares en ambas fuentes, salvo en el caso del Plomo, encontrando un valor mínimo de 0.10 $\mu\text{g/g}$ (Sparaventi et al., 2021), y un valor máximo de 28.61 $\mu\text{g/g}$ (Real Gómez & Ruiz Gutiérrez, 2021). Esta diferencia de valores se puede deber a la diferencia geográfica de la zona de recogida de muestras en la isla o el año de recogida, en el caso del valor mínimo fue recogido en el año 2007 y el valor máximo en el año 2021. Además, también se encuentran valores de Zinc en un amplio rango de concentraciones, siendo el valor máximo encontrado de 358.47 $\mu\text{g/g}$ y el valor mínimo de 40.7 $\mu\text{g/g}$.

Comparación del contenido en metales en Guano, suelo y sedimentos

En la figura 10 se comparan las concentraciones de metales ($\mu\text{g/g}$), encontradas en la Isla Decepción en 3 matrices diferentes, Guano de pingüino, suelo ornitogénico y sedimentos. En cada matriz el orden de prevalencia de los metales en $\mu\text{g/g}$ es:

Guano: **Al** > **Fe** > Zn > Cu > V > Mn > Pb > As > Ni > Cd > Cr

Suelo: **Fe** > **Al** > V > Zn > Mn > Cu > Cr > Ni > As > Hg > Pb > Cd

Sedimentos: **Fe** > **Al** > V > Mn > Zn > Cu > As > Cr > Ni > Pb > Cd

Se observa que las concentraciones más altas encontradas pertenecen al Aluminio y al Hierro en las tres matrices, siendo los elementos más abundantes en esta isla. Por otro lado, el Vanadio presenta concentraciones elevadas en sedimentos y Suelos, obteniendo valores promedios de 277.5 µg/g en suelo y de 2609 µg/g en sedimentos, siendo estos valores de hasta 2 órdenes de magnitud mayores comparadas con las concentraciones en guano de pingüino.

Existen elementos que predominan en los sedimentos frente a las otras dos matrices como son el Arsénico, el Hierro, Manganeseo, Cromo y Vanadio, deduciendo un mayor ratio de acumulación en esta matriz. Por otro lado, se puede observar una posible mayor acumulación en suelos de Níquel y Aluminio, mientras que en el Guano se encuentran mayores concentraciones de Plomo, Cadmio, Zinc y Cobre, pudiendo ser debido principalmente a la dieta que poseen los pingüinos.

La mayoría de las concentraciones encontradas en las matrices poseen valores dentro del mismo orden de magnitud, salvo en el caso de algunos elementos como el Hierro, encontrando en sedimentos una media de 21600 µg/g y en guano de pingüino 943.40 µg/g, siendo dos órdenes de magnitud mayor. En las concentraciones encontradas de Manganeseo ocurre la misma situación entre los valores en sedimentos y guano, siendo casi 2 órdenes de magnitud mayor en sedimentos, al igual que en el Vanadio comentado anteriormente. Además, las concentraciones de Cromo en suelo y sedimentos son 2 órdenes de magnitud mayores que las concentraciones encontradas en guano de pingüino.

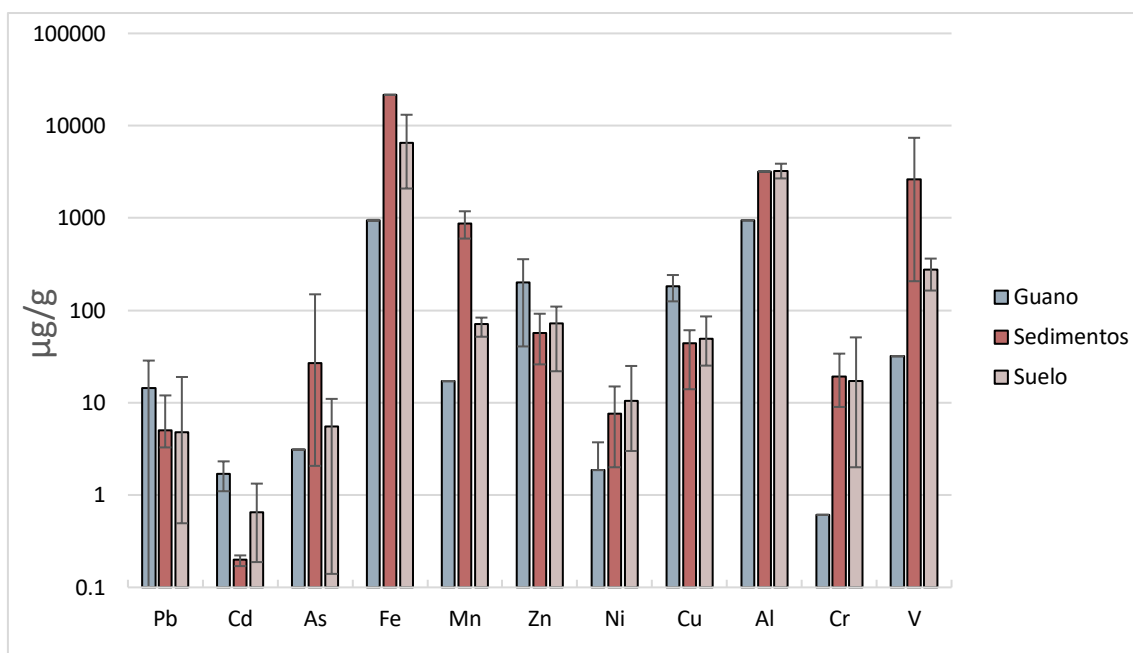


Figura 10. Gráfico comparativo de concentraciones de metales entre diferentes matrices en la Isla Decepción.

5.1.2 Isla Rey Jorge, Isla Decepción e Isla Livingston

Seguidamente se va a comparar el contenido de metales en diferentes matrices entre tres islas, todas ubicadas en las Islas Shetland del Sur, siendo estas la Isla Rey Jorge, Isla Livingston y la Isla Decepción. La Isla Decepción en comparación con las otras dos, se trata de una isla volcánica, mientras que la Isla Rey Jorge y la Livingston poseen características diferenciadas con la Isla Decepción, pero similares entre si debido a su cercanía. Además, como se ha mencionado anteriormente, en la Isla Decepción solo habitan colonias de pingüinos Barbijo, mientras que en las otras dos islas habitan colonias de las dos especies estudiadas, Papua y Barbijo.

Comparación del contenido en Guano

En la figura 11 se representan las concentraciones de metales encontradas en guano de pingüino Barbijo en la Isla Decepción y la Isla Rey Jorge. Se puede observar mayores concentraciones de Plomo, Hierro, Cobalto, Zinc, Níquel, Cobre y Aluminio en la Isla Decepción frente a la Isla Rey Jorge, pudiendo ser principalmente por una mayor actividad hidrotérmica en esta isla (Deheyn et al., 2005). En la mayoría de los metales no se encuentra mucha variación de concentraciones (de hasta 60 %) entre ambas islas, salvo en el caso del Plomo, Plata y Cromo. En el caso del Plomo la concentración media

calculada en la Isla Decepción es de $14.36 \mu\text{g/g}$, mientras que en la Isla Rey Jorge es de $0.84 \mu\text{g/g}$, sin embargo, en la Isla Decepción, como se ha comentado anteriormente, se encuentran amplios rangos de valores. El valor de concentración de Plomo aportado por el Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía de la muestra recogida en la Isla Decepción presenta la mayor concentración aportada ($28.61 \mu\text{g/g}$), pudiendo ser debido a la cercanía de la zona de muestreo a bases de investigación o zonas con influencia humana; (Celis et al., 2012) encuentra evidencias de mayores concentraciones de Plomo en pingüíneras cercanas a zonas de actividades humanas. Sin embargo, si se excluye este valor elevado del análisis, se encuentran mayores concentraciones de Plomo en la Isla Rey Jorge, encontrando un valor máximo de $1.31 \mu\text{g/g}$, en Naresbski Point (Espejo et al., 2014), una zona cercana a bases de investigación. Sin embargo, el máximo valor encontrado en la Isla Decepción sería de $0.1 \mu\text{g/g}$, casi 12 veces menor que en la Isla Rey Jorge, pudiendo ser debido a una mayor actividad humana en la Isla Rey Jorge, ya que además esta isla posee un aeropuerto de entrada y salida a la Antártida (Espejo et al., 2014).

Por otro lado, en cuando a las concentraciones de Plata, se encuentran mayores concentraciones medias en la isla Rey Jorge ($823 \mu\text{g/g}$), en comparación con la isla Decepción ($88.3 \mu\text{g/g}$).

Además, se han comparado los niveles de concentración de metales en el guano del pingüino Papua en las islas Livingston y la Isla Rey Jorge, representados en la figura 12; en este caso no se encuentran grandes diferencias (menores a 20 %) en las concentraciones de Cadmio, Arsénico, Hierro, Manganeso, Cobalto, Zinc, Cobre, Aluminio o Cromo probablemente debido a la proximidad de ambas islas o a que ninguna de las dos es volcánica a diferencia de la Isla Decepción. Sin embargo, se encuentran grandes diferencias principalmente en el valor de concentración de Plata, en la Isla Livingston con valores máximos de $40 \mu\text{g/g}$, mientras que en la Isla Rey Jorge son de $724.7 \mu\text{g/g}$, obteniendo el mismo comportamiento en la comparación de la Isla Decepción con la Isla Rey Jorge. Además, se puede observar que el valor de la concentración media de Plomo en la Isla Livingston es menor que en la de la Isla Rey Jorge. Esto puede ser debido a la menor influencia Antropogénica en esta isla, sin embargo, también se encontraron valores muy bajos de Plomo en la Isla Rey Jorge,

pudiendo ser debido a que las zonas de muestreo se encuentran alejadas de zonas con influencia humana. El menor valor encontrado fue de $0.11 \mu\text{g/g}$ aportado por (Sparaventi et al., 2021), pareciéndose más a los niveles de Plomo de la Isla Livingston.

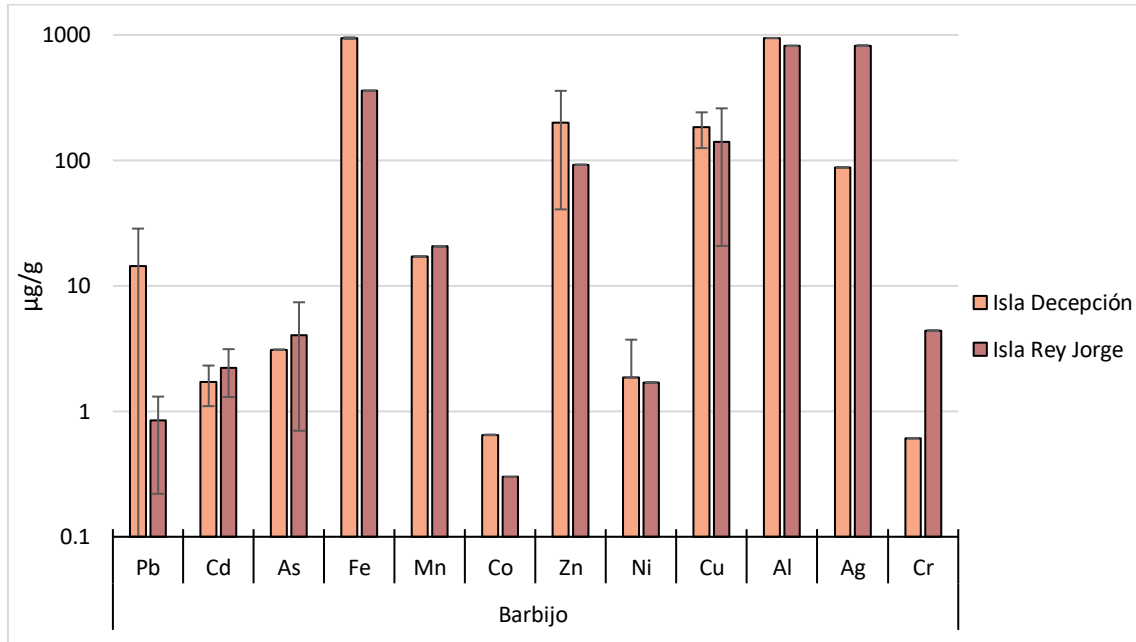


Figura 11. Comparación de concentraciones de metales de bibliografía encontradas en guano de pingüino Barbijo entre la Isla Decepción y la Isla Rey Jorge.

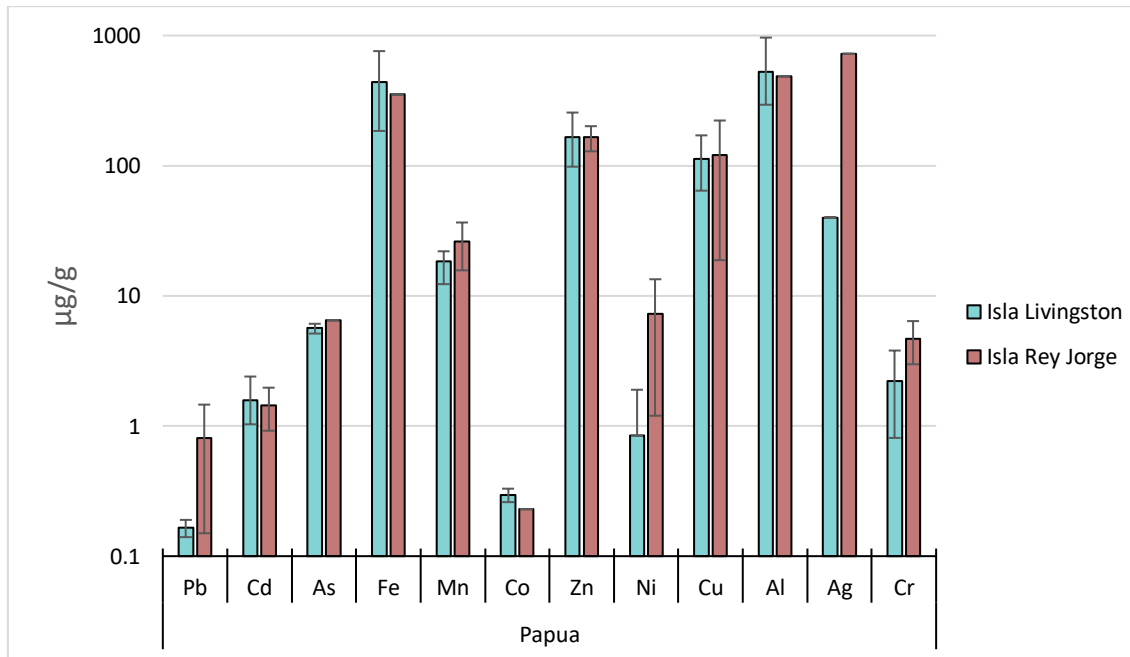


Figura 12. Comparación de concentraciones de metales de bibliografía encontradas en guano de pingüino Barbijo entre la Isla Livingston y la Isla Rey Jorge.

En la Figura 13 se comparan las concentraciones encontradas en la bibliografía de metales en guano de pingüino de dos especies diferentes, del pingüino Papua y del pingüino Barbijo, recogidos en la Isla Rey Jorge. Se puede observar que no existe gran diferencia entre las concentraciones de metales presentes en el guano entre ambas especies, ya que ambas poseen una dieta similar y habitan en la misma isla. Se conoce que los pingüinos Barbijo se alimentan casi exclusivamente a base de Krill, mientras que los pingüinos Papua comen también otros crustáceos y peces (32%) (Espejo et al., 2014). Solamente se encuentran grandes variaciones de concentraciones en el Níquel, cuya causa podría ser debido a las variaciones entre las dietas que llevan ambas especies. No se ha podido comparar las concentraciones de Mercurio ya que no se encontraron datos de la concentración de metal en el guano del pingüino Papua. El orden de prevalencia expresada en $\mu\text{g/g}$ de las concentraciones de metales en el guano de mayor a menor en esta isla en cada especie es:

Pingüino Papua: **Ag > Al > Fe > Zn > Cu > Mn > Ni > As > Cr > Cd > Pb > Co**

Pingüino Barbijo: **Ag > Al > Fe > Cu > Zn > Mn > Cr > As > Cd > Ni > Pb > Co**

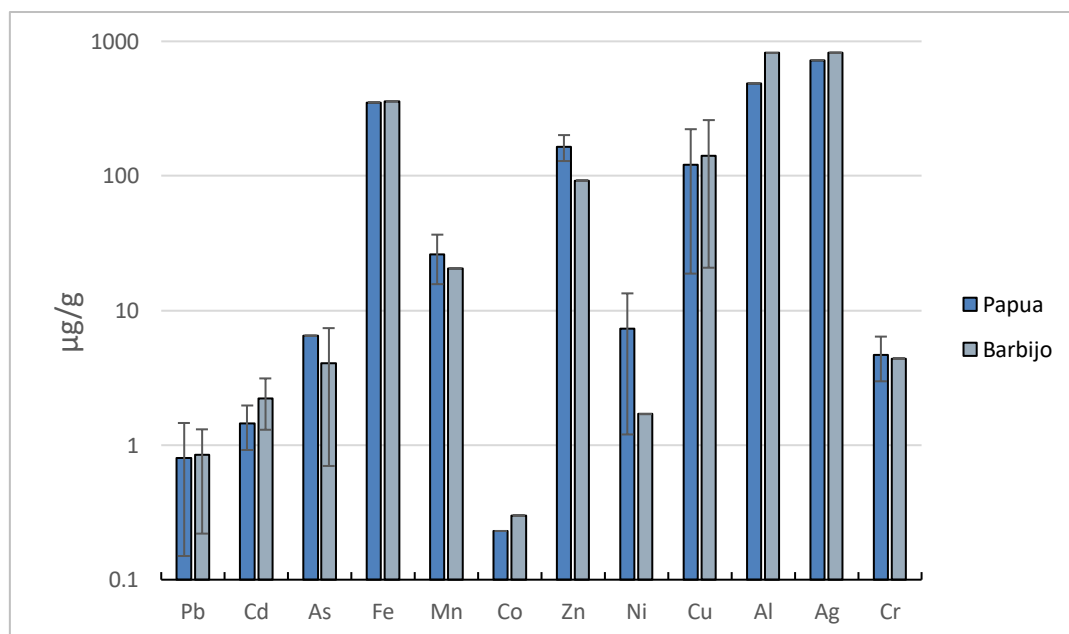


Figura 13. Comparación de concentración de metales entre las especies Papua y Barbijo en la Isla Rey Jorge.

Comparación del contenido de metales en sedimentos y suelo

Se encuentran altas concentraciones de metales traza en los sedimentos y suelos recogidos en la Antártica, ya que estos tienden a adsorberse sobre minerales finos y partículas orgánicas debido a su alto contenido en carbono orgánico. Sin embargo, no es conocido si estos metales están realmente disponibles para los organismos y pueden entrar en la cadena trófica (Deheyn et al., 2005). Por otro lado, en sedimentos reducidos los metales traza pueden precipitar con sulfuros y dejar de estar biodisponibles.

En la figura 14 y 15 se observa una predominancia de concentración en sedimentos y suelos de Hierro, Aluminio, Manganeso y Vanadio principalmente en ambas islas, mientras que se encuentran bajas concentraciones de Cadmio, Mercurio, Plomo, Arsénico y Níquel.

En cuanto a la concentración de Hierro en sedimentos se encuentran grandes variaciones entre ambas islas, siendo el máximo valor encontrado en la Isla Decepción de 21600 $\mu\text{g/g}$ por (Deheyn et al., 2005) en el centro de la cardera del volcán, y en la Isla Rey Jorge es de 51620 $\mu\text{g/g}$, específicamente en Potter Cove, siendo este valor casi 3 veces mayor. Por otro lado, las concentraciones de Hierro en suelo presentan concentraciones parecidas, obteniendo asimismo mayores concentraciones en la Isla Rey Jorge.

Las concentraciones en sedimentos de Plomo, Cadmio, Zinc, Níquel, Cobre, Cromo y Estroncio poseen una media de concentración mayor en la Isla Rey Jorge que en la Isla Decepción. Sin embargo, se encuentran mayores concentraciones de Arsénico, Mercurio, Manganeso y Vanadio en la Isla Decepción. Se han referenciado evidencias de que la actividad volcánica es la principal fuente de Mercurio en la Isla Decepción (Mão de Ferro et al., Pathways and speciation of mercury in the environmental compartments of Deception Island, Antarctica, 2014), ya que el mayor valor encontrado fue de 1.3 $\mu\text{g/g}$ en el centro de una fumarola en la isla; además, se encontraron valores medidos a 3 metros del punto de recogida en el centro de la fumarola de hasta 100 veces más pequeños (0.012 $\mu\text{g/g}$).

En cuanto a las concentraciones en suelos, se encuentran mayores valores de concentración de Estroncio y Vanadio en la Isla Decepción, mientras que los demás

metales se encuentran mayores concentraciones en la Isla Rey Jorge, salvo el Cobalto y la Plata que no se han podido comparar en el caso de suelo y sedimentos ya que no se han encontrado datos en bibliografía. Además, tampoco se han encontrado datos de Mercurio en muestras de suelo.

Por otro lado, las altas concentraciones en sedimentos y suelos de Cobre y Zinc en ambas islas pueden estar ampliamente asociadas al origen mineralógico donde predominan las rocas basálticas-andesíticas (Lin et al., 2021), encontrando unos valores medios en sedimentos de 44.16 $\mu\text{g/g}$ y 57 $\mu\text{g/g}$ respectivamente en la Isla Decepción, y de 104.85 $\mu\text{g/g}$ y 88.66 $\mu\text{g/g}$ en la Isla Rey Jorge, con concentraciones mayores en esta última isla en ambas matrices. Además (Lin et al., 2021) estudió la concentración de estos metales en muestras de suelo junto con el Cadmio en una pingüinera en la Isla Rey Jorge y en una zona alejada de las pingüineras, obteniendo mayores concentraciones en las pingüineras de estos elementos, concluyendo que los pingüinos también son una fuente de estos metales mediante el transporte de estos desde el océano a tierra. Por lo tanto, las mayores concentraciones en la Isla Rey Jorge puede ser debido a una mayor población de pingüinos.

Se observa a través de las barras de error, un amplio rango de concentraciones encontradas de Plomo en ambas matrices, según ha reportado (Castro et al., 2021), esto podría ser debido a una alta influencia de una fuente ornitogénica externa.

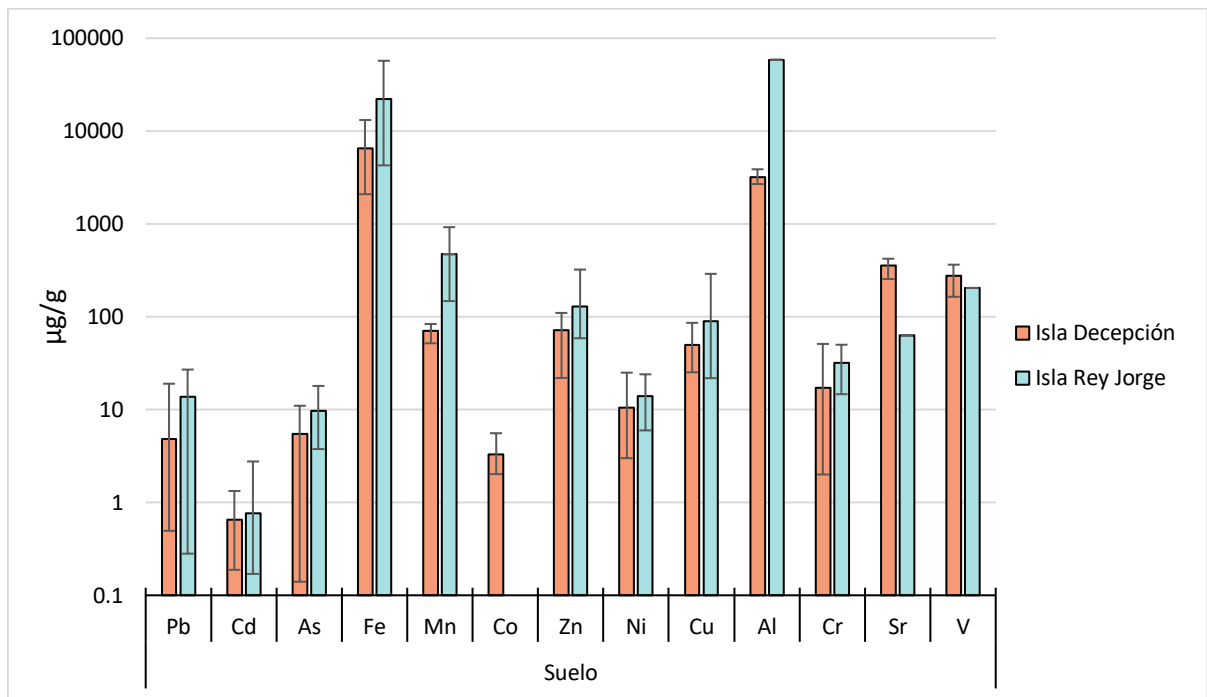


Figura 14. Gráfico de barras comparativo de concentraciones de metales en muestras de suelo ornitogénico entre la Isla Decepción y la Isla Rey Jorge.

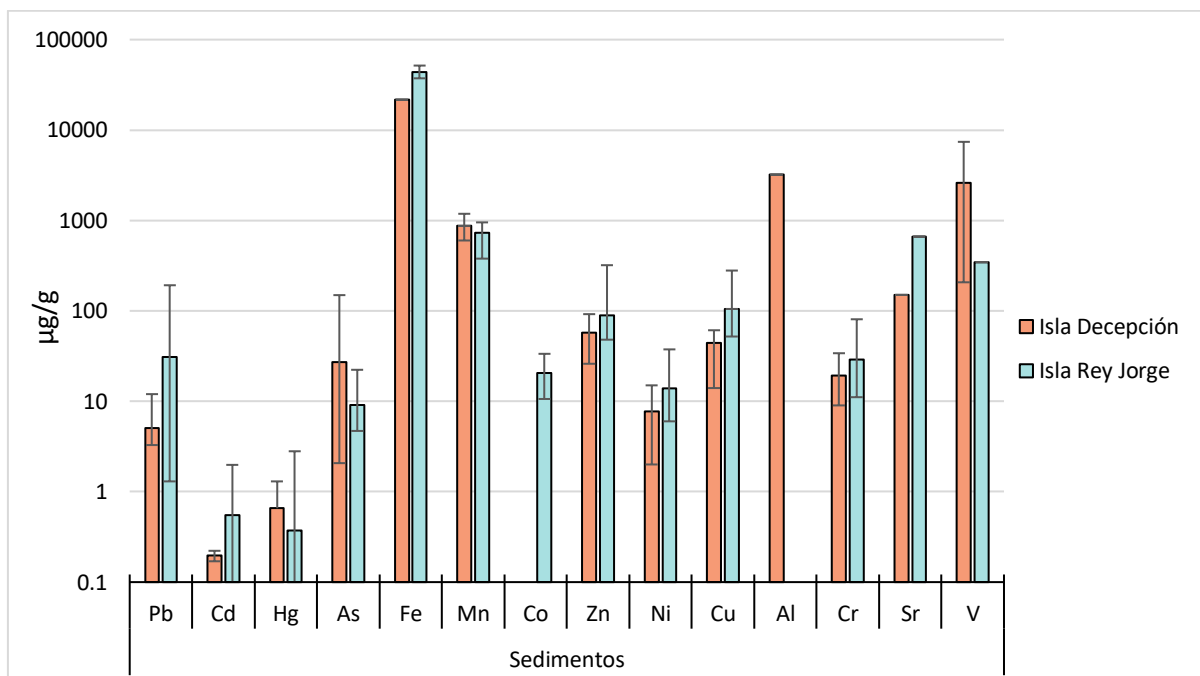


Figura 15. Gráfico de barras comparativo de concentraciones de metales en muestras de sedimentos entre la Isla Decepción y la Isla Rey Jorge

5.2 Cinética de la movilidad de los metales

5.2.1 Análisis de los resultados experimentales

Los resultados experimentales de la cinética de liberación de los metales estudiados al agua de mar se muestra en la Figura 16. Se representa la concentración medida en el agua de mar en $\mu\text{g/L}$ frente a el tiempo.

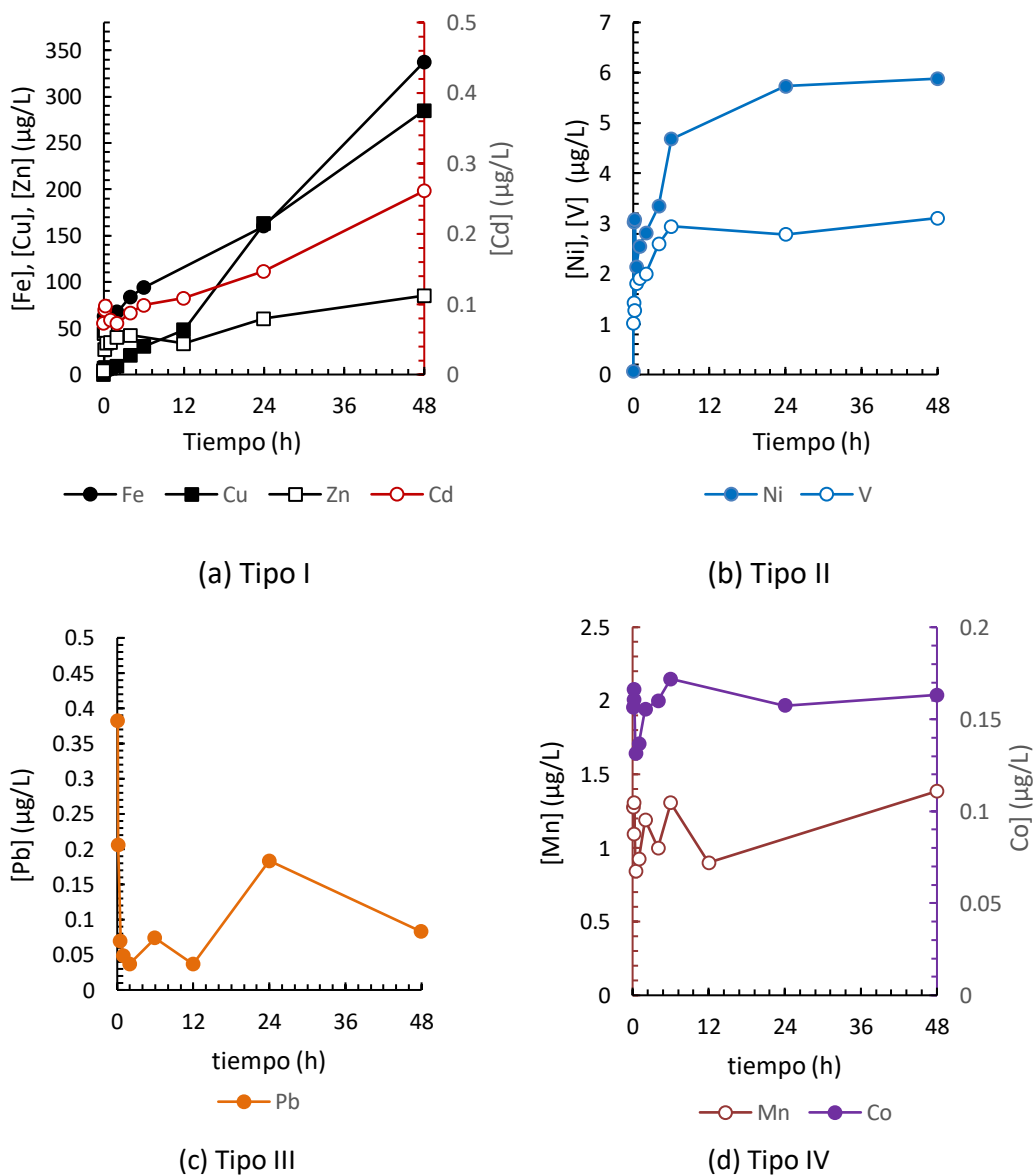


Figura 16. Evolución de la concentración de los metales en el agua de mar.

Las cinéticas se han agrupado en cuatro tipos en función del comportamiento observado de la evolución de concentraciones con el tiempo:

- Tipo I (a): El Hierro, Cobre, Cadmio y Zinc experimentaron un aumento lineal con el tiempo, sin alcanzar un estado de equilibrio.
- Tipo II (b): El Níquel y el Vanadio presentan un aumento lineal de la concentración a tiempo cortos, pareciendo alcanzar un estado estacionario a tiempos largos a partir de 24 horas.
- Tipo III (c): El Plomo experimenta una evolución de la concentración en el agua más compleja. A tiempo cortos (2 h) se observa una disminución de la concentración, seguido de un aumento progresivo a tiempos largos.
- Tipo IV (d): El Manganeseo y el Cobalto presentan cambios en las concentraciones en el agua insignificantes (menos de 0.5 $\mu\text{g/l}$), por lo tanto, se considera que las concentraciones permanecen constantes.

Los valores medidos de los metales en el guano de pingüino y en el agua de mar se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de concentraciones de los metales en el guano de pingüino

Elemento	Concentración del guano ($\mu\text{g/g}$)	Concentración del agua de mar ($\mu\text{g/l}$)
Cd	2.32	0.0730
Fe	956.61	0.195
Cu	241.61	0.00
Zn	358.48	4.38
Ni	3.72	0.0700
V	31.84	1.02
Pb	28.61	0.00964

5.3 Modelado cinético de movilidad de metales

En el modelado de la liberación de los metales desde el guano al agua de mar, no se consideran los resultados de Co y Mn dado que las concentraciones permanecen constantes a lo largo del tiempo en valores de Co: $0,141 \pm 0,012$ y Mn: $0,99 \pm 0,11$.

Para el modelado del resto de los metales es necesario conocer la concentración inicial de los metales en el guano. Se toman como valores iniciales los mostrados en la Tabla 2.

El modelo A (Liberación Directa) mostrado propuesto en el apartado 4, considera la liberación de los metales del guano descrito con una cinética de orden 1 (ecs. (1)-(2)).



$$\frac{d[M_i]}{dt} = r_{i,1} \quad (1)$$

$$r_{i,1} = \frac{k_{i,1}}{LS} [Ms_i] \quad (2)$$

Este modelo explica razonablemente bien el comportamiento del Fe, Cd, Cu y Zn (Fig. 17). Sin embargo, no puede explicar el comportamiento del Ni, V y Pb. Por este motivo será necesario proponer un modelo diferente para describir la liberación de todos los metales.

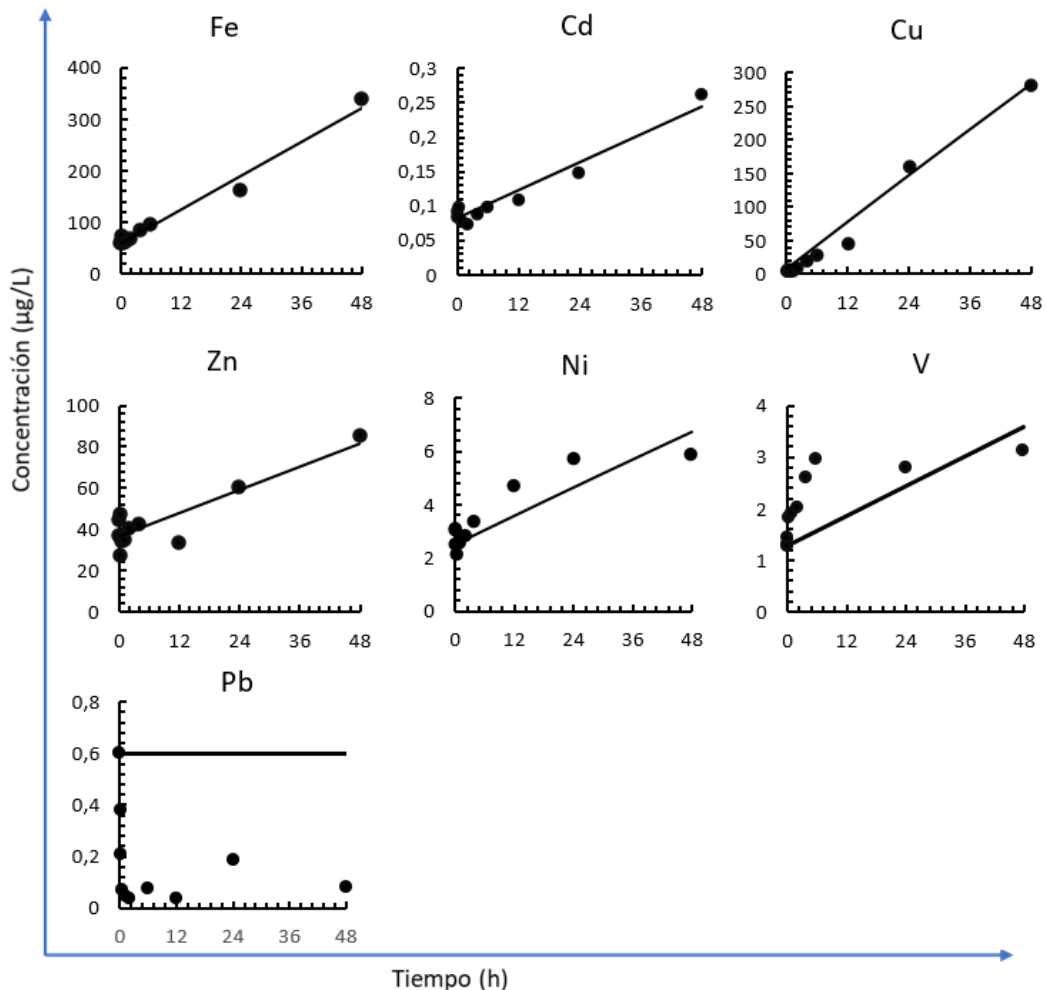
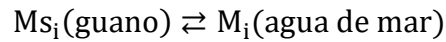


Figura 17. Representación gráfica de la evolución de la concentración de metales con el tiempo. ● Valores experimentales obtenidos. — Curva simulada con el modelo A (Liberación Directa) propuesto.

El siguiente esquema cinético considerado y mostrado en el apartado 4 es el modelo B (Modelo de Equilibrio). Describe la liberación de los metales al agua de mar como una reacción de equilibrio. El metal se libera al agua de mar, pero a su vez puede volver al guano. Este modelo viene descrito por las ecs. (3) - (6).



$$\frac{d[Ms_i]}{dt} = -r_{i,1} + LS r_{i,-1} \quad (3)$$

$$\frac{d[M_i]}{dt} = \frac{r_{i,1}}{LS} - r_{i,-1} \quad (4)$$

$$r_{i,1} = k_{i,1} [Ms_i] \quad (5)$$

$$r_{i,-1} = k_{i,-1} [M_i] \quad (6)$$

Mediante este modelo es posible explicar el comportamiento de todos los metales. Puede observarse que el modelo A (Liberación Directa) es una simplificación del modelo B (Modelo de Equilibrio) con $k_{i,-1} = 0$.

En la figura 18 se muestran las representaciones gráficas de las concentraciones experimentales y las curvas simuladas con este modelo. En la tabla 3 se muestran los valores de los parámetros cinéticos (constantes cinéticas) y parámetros estadísticos (desviación estándar, R^2 y el coeficiente de variación). Puede observarse que este modelo describe correctamente el comportamiento de todos los metales estudiados de forma cualitativa con desviaciones estándar menor al 5% y coeficientes de variación (CV) menores al 10%.

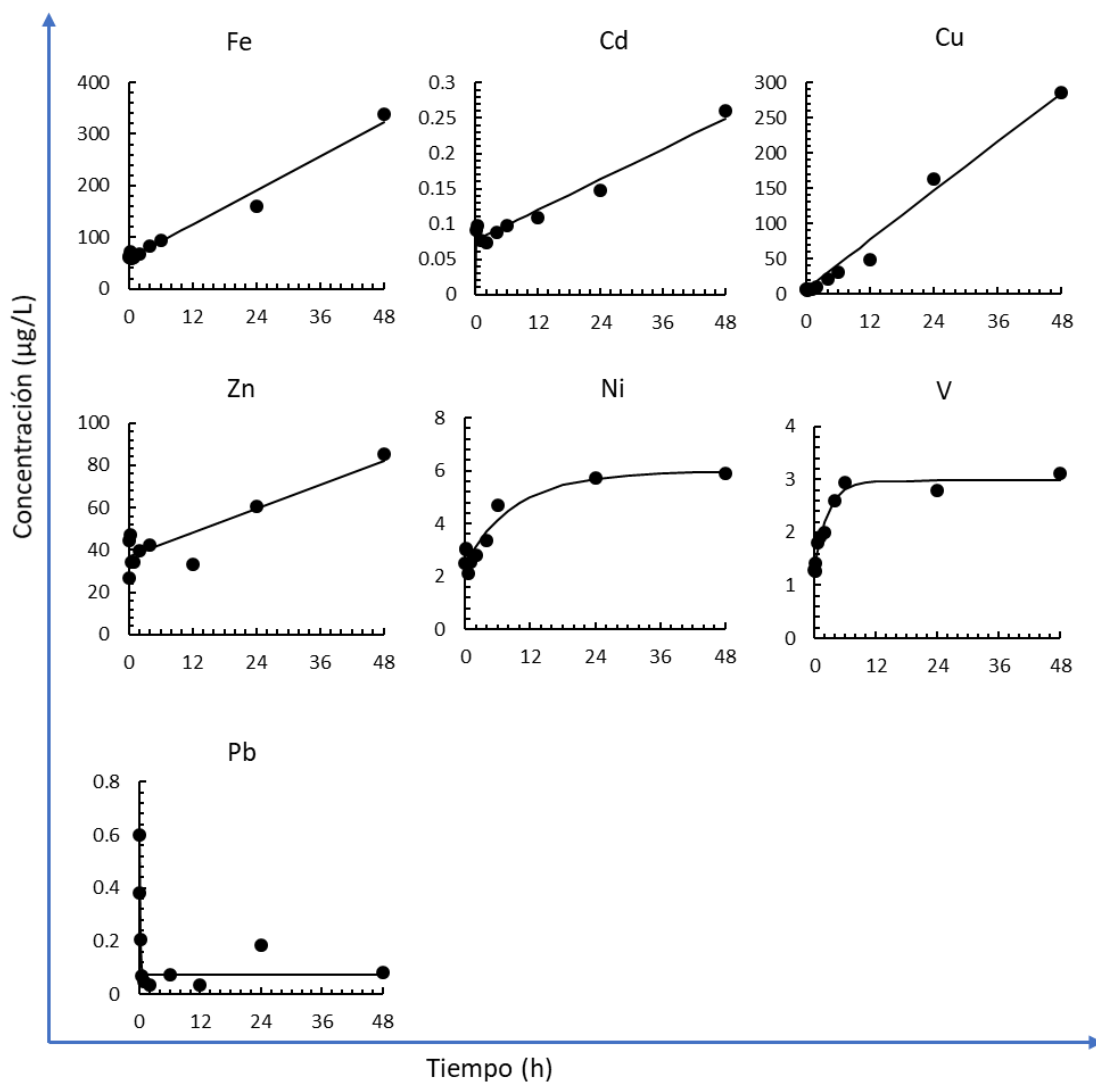


Figura 18. Representación gráfica de la evolución de la concentración de metales con el tiempo. ● Valores experimentales obtenidos. — Curva simulada con el modelo B (Modelo de Equilibrio) propuesto.

Tabla 3. Parámetros cinéticos y datos estadísticos obtenidos con el modelo B (Modelo de Equilibrio)

	Fe	Cd	Cu	Zn	Ni	V	Pb
$k_{i,1} (h^{-1})$	$2.61 \cdot 10^{-4}$	$6.58 \cdot 10^{-5}$	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$7.40 \cdot 10^{-2}$	$1.63 \cdot 10^{-3}$	$8.72 \cdot 10^{-4}$
$k_{i,-1} (h^{-1})$	----	----	----	----	$9.80 \cdot 10^{-2}$	0.386	7.51
$R^2 (\%)$	98.1	94.6	98.2	80.4	91.4	95.7	94.6
$\sigma (\mu g/L)$	4.73	$5.06 \cdot 10^{-3}$	4.90	2.93	0.154	$5.61 \cdot 10^{-2}$	$1.67 \cdot 10^{-2}$
CV (%)	4.67	4.34	9.08	6.54	4.31	2.66	9.77

La curva de paridad muestra la diferencia entre los valores experimentales (C_{exp}) y los simulados (C_{est}) con el modelo B (Modelo de Equilibrio). Se observa que mayoritariamente los resultados experimentales y los estimados por el modelo difieren en menos del 10 %. El porcentaje de datos con un error superior al 20 % es del 16 %. Los datos estadísticos mostrados en la tabla 3 y en la Figura 19 demuestra que el modelo de equilibrio describe correctamente los resultados obtenidos.

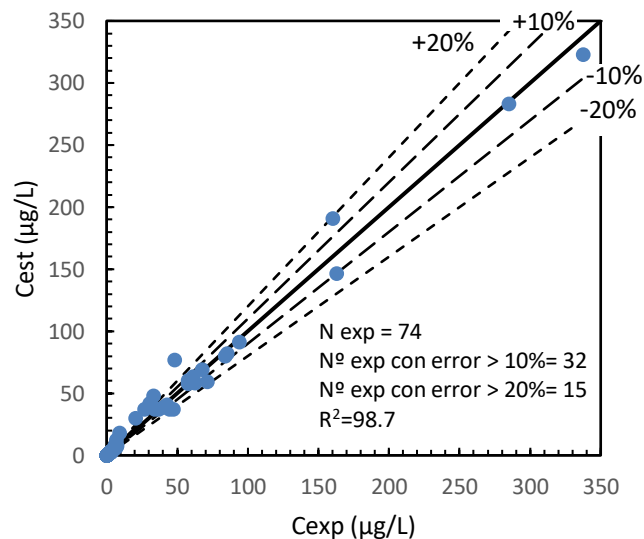
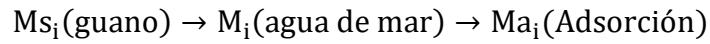


Figura 19. Gráfica de paridad del modelo B (Modelo de Equilibrio).

El último modelo mostrado en el apartado 4 (Modelo de Adsorción), considera que el metal una vez liberado puede ser adsorbido.

El guano en su composición contiene sustancias lipídicas no solubles en agua. Este modelo considera que metal se libera del guano al agua y una vez liberado puede ser adsorbido en esa fase orgánica. Supone que las dos reacciones siguen una cinética de orden 1. Las ecuaciones que describen este modelo son las ecs. (7) - (10).



$$\frac{d[Ms_i]}{dt} = -r_{i,1} \quad (7)$$

$$\frac{d[M_i]}{dt} = \frac{r_{i,1}}{LS} - r_{i,2} \quad (8)$$

$$r_{i,1} = k_{i,1} [Ms_i] \quad (9)$$

$$r_{i,2} = k_{i,2} [M_i] \quad (10)$$

El modelo A (Liberación Directa), también puede considerarse una simplificación del modelo C (Modelo de Adsorción) en donde $k_{i,2} = 0$.

En la Figura 20 se muestran las representaciones gráficas de las concentraciones experimentales y las curvas simuladas con este modelo. En la tabla 4 se muestra los valores de los parámetros cinéticos (constantes cinéticas) y parámetros estadísticos (desviación estándar, R^2 y el coeficiente de variación). Este modelo proporciona resultados cualitativos (Figura 20) y cuantitativos (Tabla 4) similares al modelo de Equilibrio. Ambos son adecuados para interpretar los resultados.

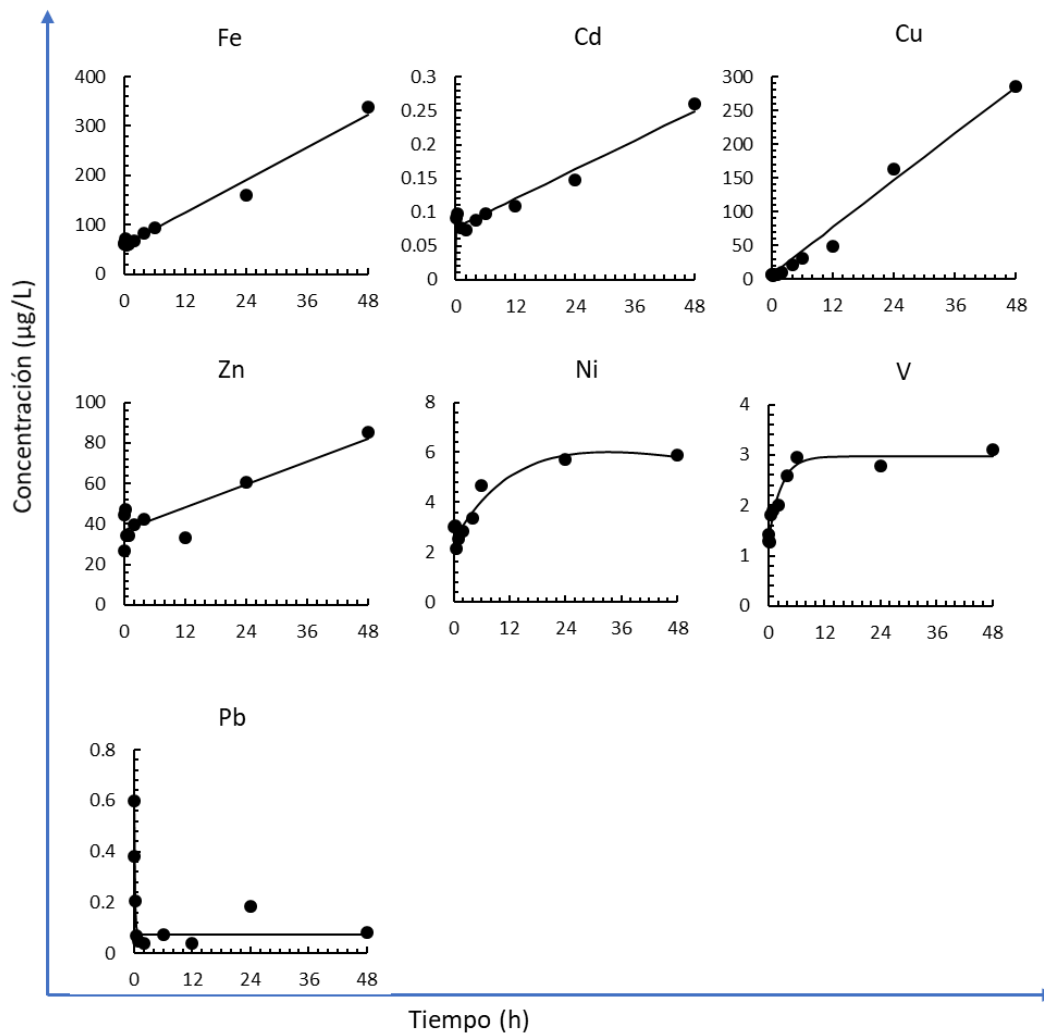


Figura 20. Representación gráfica de la evolución de la concentración de metales con el tiempo. ● Valores experimentales obtenidos. — Curva simulada con el modelo C (Modelo de Adsorción) propuesto.

Tabla 4. Parámetros cinéticos y datos estadísticos obtenidos con el modelo C (Modelo de Adsorción)

	Fe	Cd	Cu	Zn	Ni	V	Pb
$k_{i,1}$ (h ⁻¹)	$2.61 \cdot 10^{-4}$	$6.58 \cdot 10^{-5}$	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$6.07 \cdot 10^{-3}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$	$8.73 \cdot 10^{-4}$
$k_{i,2}$ (h ⁻¹)	----	----	----	----	$6.82 \cdot 10^{-2}$	0.332	7.50
R ² (%)	98.1	94.5	98.2	80.4	91.5	95.0	94.6
σ (µg/L)	4.73	$5.10 \cdot 10^{-3}$	4.90	2.93	0.153	$6.04 \cdot 10^{-2}$	$1.67 \cdot 10^{-2}$
CV (%)	4.67	4.38	9.08	6.54	4.31	2.88	9.77

La curva de paridad obtenida por este modelo C (Modelo de Adsorción) se muestra en la Figura 21. Se observa, al igual que con el modelo B (Modelo de Equilibrio), que

mayoritariamente los resultados experimentales y los estimados por el modelo difieren en menos del 10 %. El porcentaje de datos con un error superior al 20 % es del 16 %. Los datos estadísticos mostrados en la tabla 4 y en la Figura 21 demuestra que el modelo de Adsorción describe correctamente los resultados obtenidos.

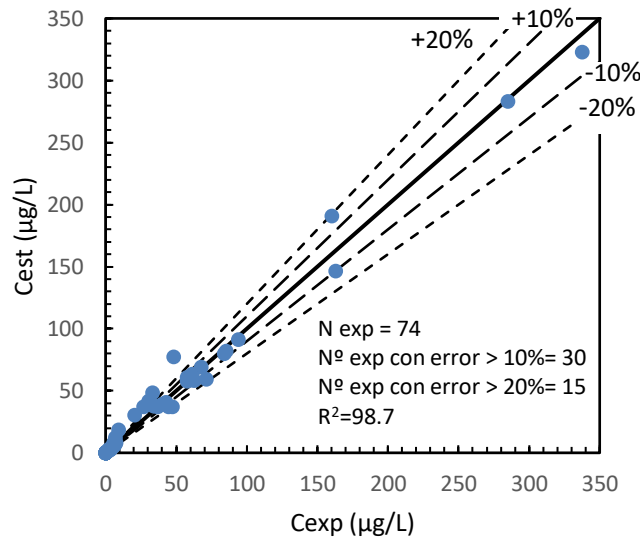


Figura 21. Gráfica de paridad del modelo C (Modelo de Adsorción)

Los modelos B y C interpretan correctamente los resultados, aunque el mecanismo propuesto de liberación de los metales es diferente. El coeficiente de correlación (R^2) para ambos modelos considerando todos los datos experimentales es del 98.7. Solo difieren en el número de datos experimentales que presentan un error superior al 10%. Este disminuye en 2 en el modelo de Adsorción debido a un ajuste ligeramente mejor del Níquel que muestra una R^2 ligeramente superior. El comportamiento del Ni muestra un aumento de concentración hasta llegar a un valor constante. Así todo, las curvas simuladas de metales como el Níquel y Vanadio que presentan este comportamiento citado son muy similares. En la Figura 22 se representan los valores experimentales y simulados para ambos metales con los dos modelos propuestos.

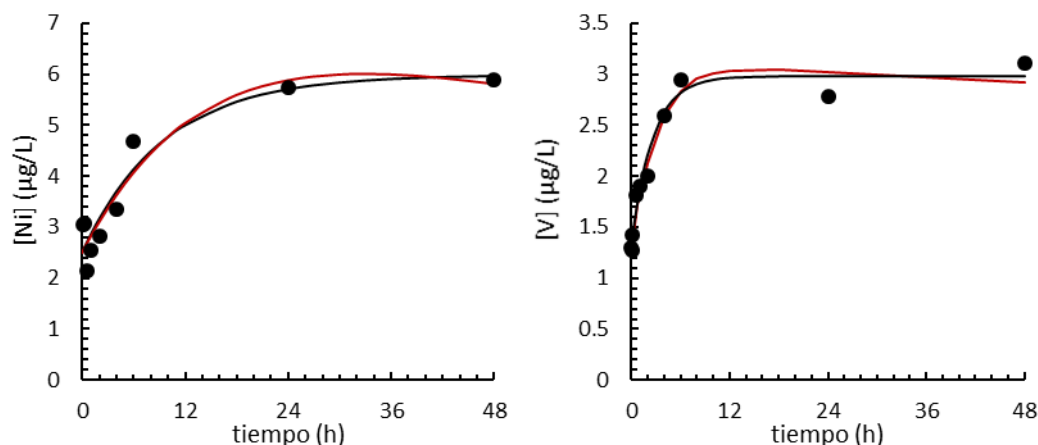


Figura 22. Datos experimentales; — curva simulada con el modelo B (Modelo de Equilibrio); — curva simulada con el modelo C (Modelo de Adsorción).

6. CONCLUSIONES

Los estudios centrados en el continente Antártico han aumentado significativamente durante las últimas décadas, aumentando por lo tanto la actividad investigadora y turística en el continente, especialmente en las Islas Shetland del Sur. Se encuentran en bibliografía varios estudios sobre el seguimiento de la contaminación en este continente considerado prístino usando como centinelas a los pingüinos, o sobre la importancia del papel de las Ballenas y el Krill en la biodisponibilidad de metales traza en el Océano Austral, sin embargo, son escasos los estudios centrados en la importancia de los pingüinos en el ciclo biogeoquímico Antártico y su importancia para el reciclaje de metales traza en el Océano. Esto ha dado pie a la realización de este trabajo, que tiene por objetivo el estudio y modelado de las cinéticas de liberación de los metales traza del guano de pingüino al mar. Además, también se ha incluido la búsqueda bibliográfica del contenido de metales traza en diferentes matrices.

En cuanto al análisis de los datos bibliográficos encontrados se ha observado una escasez de estudios en la Isla Decepción. La actividad volcánica y la actividad antropogénica son grandes fuentes de metales en este continente, predominando la presencia de metales provenientes de la actividad volcánica en la Isla Decepción, y metales provenientes de actividades antropogénicas en la Isla Rey Jorge. La Isla Rey Jorge es una de las islas más estudiadas del archipiélago, obteniendo la mayor cantidad de fuentes bibliográficas en ella. En cuanto a la isla Livingston y la Isla Rey Jorge, al ser

las dos no volcánicas se encuentran niveles de metales traza similares, al igual que al comparar las especies Papua Y Barbijo, a pesar de poseer dietas diferentes. Además, se presentó una predominancia de fuentes bibliográficas de estudios de metales en suelos, obteniendo un menor número en sedimentos y guano en las islas estudiadas.

Tras el modelado de los resultados obtenidos en la experimentación basada en la liberación de metales traza de guano de pingüino a guano de mar, se obtuvieron dos modelos válidos con un buen ajuste global a los datos experimentales. El modelo de Equilibrio ajusta la cinética de liberación de Hierro, Cadmio, Cobre y Zinc a una cinética de primer orden, mientras que el Níquel, Vanadio y Plomo se ajustan a una reacción de liberación de equilibrio.

$$\frac{d[M_i]}{dt} = \frac{k_{i,1}}{LS} [Ms_i]$$

$$\frac{d[M_i]}{dt} = \frac{k_{i,1}}{LS} [Ms_i] - k_{i,-1} [M_i]$$

El segundo modelado válido obtenido (Modelo de Adsorción) difiere en la reacción de equilibrio establecida, esta es cambiada por una reacción de Adsorción sobre la matriz sólida, ajustándose a las cinéticas del Níquel, Vanadio y Plomo, mientras que el resto de los metales se mantienen con una reacción de liberación de primer orden.

$$\frac{d[M_i]}{dt} = \frac{k_{i,1}}{LS} [Ms_i] - k_{i,2} [M_i]$$

Este último modelo ofrece un mejor ajuste al Níquel y por lo tanto un mejor ajuste global, sin embargo, se consideran ambos modelos válidos ya que en los únicos metales en los que se observa un cambio apreciable en el Vanadio y en el Níquel, obteniendo cinéticas de liberación muy similares.

Se propone en futuros estudios alargar el tiempo de experimentación empleado para conocer la cinética del Níquel y del Vanadio a tiempos mayores y hallar el modelo con mejor ajuste a la cinética de liberación. Además, alargar los tiempos de experimentación también podría ayudar a obtener un modelo con mayor ajuste de las cinéticas de los demás metales.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Alfonso, J., Vasquez, Y., Hernandez, A., Mora, A., Handt, H., & Sira, E. (2015). Geochemistry of recent lacustrine sediments from Fildes Peninsula, King George Island, maritime Antarctica. *Antarctic science*, 27, 462 - 471. <https://doi.org/https://doi.org/10.1017/S0954102015000127>
- Amaro, E., Padeiro, A., Mão de Ferro, A., Mota, A., Leppe, M., Verkulich, S., Hughes, K., Peter, H.-U., & Canário, J. (2015). Assessing trace element contamination in Fildes Peninsula (King George Island) and Ardley Island, Antarctic. *Marine Pollution Bulletin*, 97, 523-527. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.018>
- Bargagli, R. (2008). Environmental contamination in Antarctic ecosystems. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT* 400, 212 – 226. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.062>
- Bueno, C., Kandratavicius, N., Venturini, N., Figueira, R., Pérez,, L., Iglesias , K., & Brugnoli , E. (2018). An Evaluation of Trace Metal Concentration in Terrestrial and Aquatic Environments near Artigas Antarctic Scientific Base (King George Island, Maritime Antarctica). *Water, Air, & Soil Pollution*, 229-398. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11270-018-4045-1>
- Castro, M., Neves, J., Francelino, M., Shaefer, C., & Oliveira, T. (2021). Seabirds enrich Antarctic soil with trace metals in organic fractions. *Science of the Total Environment*, 785. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147271>
- Celis, J., Barra, R., Espejo, W., González-Acuña, D., & Solange, J. (2015). Trace Element Concentrations in Biotic Matrices of Gentoo Penguins (*Pygoscelis Papua*) and Coastal Soils from Different Locations of the Antarctic Peninsula. *Water, Air and Soil Pollution*, 226, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2266-5>
- Celis, J., Jara, S., González-Acuña, D., Barra, R., & Espejo, W. (2012). A preliminary study of trace metals and porphyrins in excreta of Gentoo penguins (*Pygoscelis papua*) at two locations of the Antarctic Peninsula. *Archivos de Medicina Veterinaria*, 44,

311-316. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.4067/S0301-732X2012000300016>

Chen, Y., Ge, J., Huang, T., Shen, L., Chu, Z., & Xie, Z. (2019). Restriction of sulfate reduction on the bioavailability and toxicity of trace metals in Antarctic lake sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110807>

Chu, Z., Yang, Z., Wang, Y., Sun, L., Yang, W., Yang, L., & Gao, Y. (2019). Assessment of heavy metal contamination from penguins and anthropogenic activities on Fildes Peninsula and Ardley Island, Antarctic. *Science of The Total Environment*, 646, 951-957.

Cipro, C., Bustamante, P., Petry, M., & Montone, R. (2018). Seabird colonies as relevant sources of pollutants in Antarctic ecosystems: Part 1 - Trace elements. *Chemosphere*, 204, 535-547. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.048>

De la Peña-Lastra, S. (2021). Seabird droppings: Effects on global and local level. *Science of the Total Environment*, 754. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142148>

Deheyn, D., Gendreau, P., Baldwin, R., & Latz, M. (2005). Evidence for enhanced bioavailability of trace elements in the marine ecosystem of Deception Island, a volcano in Antarctica. *Marine Environmental Research*, 60, 1-33. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2004.08.001>

Espejo, W., Celis, J., González-Acuña, D., Jara, S., & Barra, R. (2014). Concentration of trace metals in excrements of two species of penguins from different locations of the Antarctic Peninsula. *Polar Biology*, 37, 675-683. <https://doi.org/DOI10.1007/s00300-014-1468-z>

Fasfous, I., Yapici, T., Murimboh, J., Hassan, N., Chakrabarti, C., Back, M., Lean, D., & Grégoire, D. (2004). Kinetics of Trace Metal Competition in the Freshwater Environment: Some Fundamental Characteristics. *Environmental Science & Technology*, 38, 4979-4986. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es035427v>

- Guerra, R., Fetter, E., Ceschim, L., & Martins, C. (2011). Trace metals in sediment cores from Deception and Penguin Islands (South Shetland Islands, Antarctica). *Marine Pollution Bulletin*, 62, 2571-2575.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.08.012>
- IAATO. (2022). International Association of Antarctica Tour Operators: <https://iaato.org/>
- Lin, J., Sadique Rayhan, A., Wang, Y., Wu, Z., Lin, Y., Ke, H., Li, T., Chen, K., & Cai, M. (2021). Distribution and contamination assessment of heavy metals in soils and sediments from the Fildes Peninsula and Ardley Island in King George Island, Antarctica. *Polar Research*, 40.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.33265/polar.v40.5270>
- Lu, Z., Cai, M., Wang, J., Yang, H., & He, J. (2012). Baseline values for metals in soils on Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica: the extent of anthropogenic pollution. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 7013–7021.
<https://doi.org/10.1007/s10661-011-2476-x>
- Mão de Ferro, A., Mota, A., & Canário, J. (2013). Sources and transport of As, Cu, Cd and Pb in the environmental compartments of Deception Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 77, 341-348.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.037>
- Mão de Ferro, A., Mota, A., & Canário, J. (2014). Pathways and speciation of mercury in the environmental compartments of Deception Island, Antarctica. *Chemosphere*, 227-233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.081>
- Metcheva, R., Yurukova, L., & Teodorova, S. (2011). Biogenic and toxic elements in feathers, eggs, and excreta of Gentoo penguin (*Pygoscelis papua ellsworthii*) in the Antarctic. *Environmental Monitoring and Assessment*, 571–585.
<https://doi.org/DOI 10.1007/s10661-011-1898-9>
- Padeiro, A., Amaro, E., dos Santos, M., Araújo, M., Gomes, S., Leppe, M., Verkulich, S., Hughes, K., Peter, H.-U., & Canário, J. (2016). Trace element contamination and availability in the Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 18, 648-657.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C6EM00052E>

- Ratnarajah, L., Bowie, A., Lannuzel, D., Meiners, K., & Nicol, S. (2014). The Biogeochemical Role of Baleen Whales and Krill in Southern Ocean Nutrient Cycling. *Plos One* 10(4).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1371/journal.pone.0114067>
- Real Gómez, L., & Ruiz Gutiérrez, G. (2021). Estudio de la movilidad de materia orgánica y contenido de metales traza en el guano de pingüino. *Biblioteca Universitaria. Unican*. <http://catalogo.unican.es/cgi-bin/abnetopac/?TITN=436611>
- Santamans, A., Boluda, R., Picazo, A., Gil, C., Ramos-Miras, J., Tejado, P., Pertierra, L., Benayas, J., & Camacho, A. (2017). Soil features in rookeries of Antarctic penguins reveal sea to land biotransport of chemical pollutants. *Plos one* 12(8).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1371/journal.pone.0181901>
- Santos, I., Silva-Filho, E., Schaefer, C., Albuquerque-Filho, M., & Campos, L. (2005). Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 185-194.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.10.009>
- Simas, F., Shaefer, C., & De Albuquerque Filho, M. (2007). Ornithogenic cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process. *Geoderma*, 138, 191-203. [https://doi.org/DOI: 10.1016/j.geoderma.2006.11.011](https://doi.org/DOI:10.1016/j.geoderma.2006.11.011)
- Somoza, L., Martínez-Frías, J., Smellie, J., Rey, J., & Maestro, A. (2004). Evidence for hydrothermal venting and sediment volcanism discharged after recent short-lived volcanic eruptions at Deception Island, Bransfield Strait, Antarctica. *Marine Geology*, 203, 119-140. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(03\)00285-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00285-8)
- Sparaventi, E., Rodríguez-Romero, A., Barbosa, A., Ramajo, L., & Tovar-Sánchez, A. (2021). Trace elements in Antarctic penguins and the potential role of guano as source of recycled metals in the Southern Ocean. *Chemosphere* 285.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131423>
- Tovar-Sanchez, A., Duarte, C., Hernández-León, S., & Sañudo-Wilhelmy, S. (2009). Impact of submarine hydrothermal vents on the metal composition of krill and

- its excretion products. *Marine Chemistry*, 129-136.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.marchem.2009.01.010>
- Vlček, V., Juříčka, D., & Míková, J. (2017). Heavy metal concentration in selected soils and sediments of Livingston Island, Deception Island, King George Island, James Ross Island (Antarctica). *Czech Polar Reports* 7, 18-33.
<https://doi.org/10.5817/CPR2017-1-3>
- Vodopivec, C., Curtosi, A., Pelletier, E., Spairani, L., Hernández, E., & Mac Cormack, W. (2049). Element concentrations of environmental concern in surface sediment samples from a broad marine area of 25 de Mayo (King George) Island, South Shetland Islands. *Science of The Total Environment*, 646, 757-769.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.174>
- Wing, S. R., Jack, L., Shatova, O., Leichter's, J., Barr's, D., Frew, R., & Gault-Ringold, M. (2014). Seabirds and marine mammals redistribute bioavailable iron in the Southern Ocean. *Marine Ecology Progress Series* 510:1-13.
<https://doi.org/10.3354/meps10923>
- Yin, X., Xia, L., Sun, L., Luo, H., & Wang, Y. (2008). Animal excrement: A potential biomonitor of heavy metal contamination in the marine environment. *Science of The Total Environment*, 399, 179-185.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.005>
- Yu, K.-C., Tsai, L.-J., Chen, S.-H., & Ho, S.-T. (2001). CHEMICAL BINDING OF HEAVY METALS IN ANOXIC RIVER SEDIMENTS. *Water Research*, 35, 4086-4094.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00126-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00126-9)
- Znój, A., Grzesiak, J., Gawor, J., Gromadka, R., & Chwedorzewska, K. (2021). Bacterial Communities Associated with *Poa annua* Roots in Central European (Poland) and Antarctic Settings (King George Island). *Microorganisms* 9(4), 811.
<https://doi.org/https://doi.org/10.3390/microorganisms9040811>

8. ANEXO

Tabla A1. Valores de contenido de metales en guano de pingüino encontrados en bibliografía.

<u>Guano (µg/g)</u>																	
Localización	Especie	Año	Pb	Cd	Hg	As	Fe	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Al	Ag	Cr	V	Referencia
Isla Livingston	Papua	2016	0.14	1.3	-	5.8	759.1	22	0.26	98.3	0	171	964.7	40	0.81	-	(Sparaventi et al., 2021)
Isla Livingston	Papua	2008	0.19	2.4	-	6.1	370.3	21	0.33	256	1.9	64.3	294.1	1442	3.8	-	
Isla Rey Jorge	Papua	2007	0.15	0.92	-	6.5	352.2	15.7	0.23	129	1.2	18.8	487.7	724.7	6.4	-	
Isla Rey Jorge	Juanito	2007	0.22	1.3	-	7.4	358.8	20.6	0.3	92.4	1.7	20.8	819.2	823	4.4	-	
Isla Decepción	Juanito	2018	0.1	1.1	-	3.1	930.2	17.1	0.65	40.7	0	125.3	946.2	88.3	0.61	-	(Metcheva et al., 2011)
Isla Livingston	Papua	2006-2007	<0.4	1.03	-	5.13	185	12.3	-	145	0.63	104	316	-	2.06	-	
Isla Rey Jorge	Papua	2014	1.46	1.97	-	-	-	36.62	-	201.18	13.41	222.51	-	-	2.98	-	(Celis et al., 2015)

Tabla A1. A continuación. Valores de contenido de metales en guano de pingüino encontrados en bibliografía.

<u>Guano</u> (µg/g)																	
Localización	Especie	Año	Pb	Cd	Hg	As	Fe	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Al	Ag	Cr	V	Referencia
Isla Rey Jorge	Juanito	2011-2012	1.31	3.13	-	0.7	-	-	-	-	-	259.99	-	-	-	-	(Espejo et al., 2014)
Isla Livingston	Juanito	2011-2012	1.07	1.89	-	0.4	-	-	-	-	-	229.86	-	-	-	-	
Isla Rey Jorge	Juanito	2000	1	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(Yin et al., 2008)
Isla Decepción	Juanito	2021	28.6	2.32	0.0665	23.5	956.61		9.23	358	3.72	242	-	-	6.47	31.84	(Real Gómez & Ruiz Gutiérrez, 2021)

Tabla A2. Valores de contenido de metales en sedimentos encontrados en bibliografía.

<u>Sedimentos</u> (µg/g)																	
Localización	Año	Pb	Cd	Hg	As	Fe	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Al	Ag	Cr	Sr	V	Referencia
Isla Rey Jorge	2010-2012	4.8	0.113	0.003	5.3	44595	900	13.6	58	6	52	-	-	11.1	-	-	(Vodopivec et al., 2049)
Isla Rey Jorge	2010-2012	16	0.154	0.033	5.9	51620	952	18	62	8.9	88	-	-	17.5	-	-	
Isla Rey Jorge	2010-2012	29.4	0.224	0.06	9.2	47155	730	17.2	66	8	108	-	-	14.9	-	-	
Isla Rey Jorge	2010-2012	7.9	0.088	0.02	4.7	37788	751	12.8	48	7.3	53	-	-	15.5	-	-	
Isla Rey Jorge	2010-2012	20	0.305	0.043	6.9	44022	692.2	15.6	58	11.5	65	-	-	23.3	-	-	
Isla Decepción	2007-2008	-	-	-	-	-	819	-	53	2	27	-	-	15	-	207	(Guerra et al., 2011)
Isla Decepción	1987-1989	-	-	-	-	-	1185	-	92	15	46	-	-	34	-	220	(Somoza et al., 2004)
Isla Rey Jorge	2012-2013	1.3	0.95	0.0148	-	-	-	33.5	58.5	18.15	98	-	-	29.1	-	-	(Chu et al., 2019)
Isla Rey Jorge	2012-2013	2.25	0.6	0.0133	-	-	-	32.15	57	14.3	94.5	-	-	35.15	-	-	

Tabla A2. A continuación. Valores de contenido de metales en sedimentos encontrados en bibliografía.

<u>Sedimentos (µg/g)</u>																	Referencia
Localización	Año	Pb	Cd	Hg	As	Fe	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Al	Ag	Cr	Sr	V	
Isla Decepción	2011	3.8	0.2	-	3.3	-	-	-	-	-	45.6	-	-	-	-	-	(Mão de Ferro et al., Sources and transport of As, Cu, Cd and Pb in the environmental compartments of Deception Island, Antarctica, 2013)
Isla Decepción	2011	3.28	0.17	-	2.07	-	-	-	-	-	55.1	-	-	-	-	-	
Isla Decepción	2011	4.3	0.222	-	2.75	-	-	-	-	-	56.25	-	-	-	-	-	
Isla Decepción	2011	4	0.2	-	3.03	-	-	-	-	-	44.3	-	-	-	-	-	
Isla Decepción	2011	3.57	0.19	-	10.9	-	-	-	-	-	48.25	-	-	-	-	-	
Isla Decepción	2011	4.3	0.21	-	149.3	-	-	-	-	-	61	-	-	-	-	-	(Mão de Ferro et al., Pathways and speciation of mercury in the environmental compartments of Deception Island, Antarctica, 2014)
Isla Decepción	2011	-	-	0.012	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Isla Decepción	2011	-	-	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Isla Decepción	2000	12	-	-	17	21600	600		26	6	14	3200		9	150	7400	(Deheyn et al., 2005)

Tabla A2. A continuación. Valores de contenido de metales en sedimentos encontrados en bibliografía.

<u>Sedimentos</u> (µg/g)																	
Localización	Año	Pb	Cd	Hg	As	Fe	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Al	Ag	Cr	Sr	V	Referencia
Isla Rey Jorge	2010- 2012	192	1.98	2.8	22.3	37300	378	10.6	320	37.5	279	-	-	80.7	-	-	(Vodopivec et al., 2049)
Isla Rey Jorge	---	-	-	-	-	-	-	31.57	109.14	-	144	-	-	-	661.42	345.71	(Alfonso et al., 2015)
Isla Rey Jorge	2008	5.5	-	-	-	-	-	-	52	-	67	-	-	35	-	-	(Lin et al., 2021)

Tabla A3. Valores de contenido de metales en suelos encontrados en bibliografía.

<u>Suelo</u> (µg/g)																	Referencia
Localización	Año	Pb	Cd	Hg	As	Fe	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Al	Ag	Cr	Sr	V	
Isla Decepción	2011-2012	4	-	-	11	-	-	-	99	25	52	-	-	51	422	334	(Vlček et al., 2017)
Isla Decepción	2011-2012	4	-	-	10	-	-	-	74	6	28	-	-	9	255	164	
Isla Decepción	2011-2012	5	-	-	10	-	-	-	87	3	45	-	-	2	340	248	
Isla Decepción	2011-2012	19	-	-	11	-	-	-	94	8	86	-	-	7	398	364	
Isla Decepción	2011	3.76	0.188	-	2.42	-	-	-	-	-	51.3	-	-	-	-	-	(Mão de Ferro et al., Sources and transport of As, Cu, Cd and Pb in the environmental compartments of Deception Island, Antarctica, 2013)

Tabla A3. A continuación. Valores de contenido de metales en suelos encontrados en bibliografía.

<u>Suelo</u> (µg/g)																	
Localización	Año	Pb	Cd	Hg	As	Fe	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Al	Ag	Cr	Sr	V	Referencia
Isla Decepción	2012	0.495	0.605	-	0.5	4929.75	51.8	2.02	47.58	-	41.93	2686.86	-	-	-	-	(Santamans et al., 2017)
Isla Decepción	2012	0.76	0.49	-	0.14	5893.5	77.89	3.13	42	-	33.78	3152.5	-	-	-	-	
Isla Decepción	2012	-	-	-	1.72	13154	70.98	5.57	21.92	-	25.23	3128	-	-	-	-	
Isla Decepción	2012	1.47	1.33	-	2.82	2089.5	83.55	2.41	109.98	-	82.44	3878.5	-	-	-	-	
Isla Rey Jorge	2009-2010	15.87	0.17	0.0000221	-	57171	923	-	58.69	14,3	122.3	58629	-	31.95	-	-	(Lu et al., 2012)
Isla Rey Jorge	2017-2018	-	-	-	-	4412.6	147.5	-	-	-	21.8	-	-	-	-	-	(Znój et al., 2021)
Isla Rey Jorge	2017-2018	-	-	-	-	4269.8	155.5	-	-	-	29.8	-	-	-	-	-	

Tabla A3. A continuación. Valores de contenido de metales en suelos encontrados en bibliografía.

<u>Suelo</u> (µg/g)																	
Localización	Año	Pb	Cd	Hg	As	Fe	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Al	Ag	Cr	Sr	V	Referencia
Isla Rey Jorge	2015-2016	17.39	-	-	4.66	-	507.3	-	127.14	5.97	57.85	-	-	14.67	-	-	(Bueno et al., 2018)
Isla Rey Jorge	2002-2003	10.5	-	-	-	-	624	-	89	10.1	92	-	-	31	63	204	(Santos et al., 2005)
Isla Rey Jorge	2013-2015	0.281	2.765	0.1415	6.16	-	-	-	322.5		290	-	-	-	-	-	(Cipro et al., 2018)
Isla Rey Jorge	2013	19.83	0.40	0.0062	3.76	-	-	-	119.29		34	-	-	-	-	-	(Amaro et al., 2015)
Isla Rey Jorge	2014	27	0.19	0.02	18	-	-	-	114	24	91	-	-	50	-	-	(Padeiro et al., 2016)
Isla Rey Jorge	2014	6	0.3	0.006	16	-	-	-	75	16	61	-	-	33	-	-	
Isla Decepción	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(Mão de Ferro, Mota, & Canário, Pathways and speciation of mercury in the environmental compartments of Deception Island, Antarctica, 2014)
Isla Decepción	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	