



**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Estudio para la determinación de Pb y Hg  
en sedimentos y aguas costeras del Ártico.**

***Autor: Alicia García García***

***Tutor/es:***

***Dpto. Q. Analítica Universidad Valladolid: Dr. Luis Debán Miguel***

***Dpto. Marine Chemistry Norwegian University of Science and***

***Technology:***

***Dr. Nicolás Sánchez***

***Dr. Murat V. Ardelan, Director del Departamento Marine Chemistry***

## Agradecimientos

---

Me gustaría agradecer en primer lugar al departamento de Marine Chemistry de la universidad de Norwegian University of Science and Technology dirigido por Dr. Murat V. Ardelan por aceptarme y recibirme con los brazos abiertos en todos sus proyectos de investigación y enseñarme una nueva rama de química, la química marina.

Al Dr. Luis Debán Miguel por ayudarme durante todo el proceso de realización de mi trabajo de fin de grado.

A mis padres por apoyarme y guiarme en cada paso que he dado.

A Iván por acompañarme durante estos cuatro años de carrera y a Cristina por ser mi compañera de laboratorio y de aventuras durante mi estancia de Erasmus en Noruega.

# Índice

---

Lista de abreviaturas .....	4
Resumen.....	5
Abstract.....	6
Antecedentes e Introducción .....	7
1. Antecedentes.....	7
2. Fundamento teórico de las técnicas analíticas usadas .....	14
2.1. ICPMS.....	14
2.2. DMA-80 evo .....	17
Objetivos .....	20
Materiales y métodos .....	21
3. Toma de muestra.....	21
3.1. Materiales: .....	21
3.2. Reactivos .....	21
3.3. Procedimiento:.....	21
4. Tratamiento de la muestra .....	26
4.1. Material: .....	26
4.2. Reactivos: .....	26
4.3. Procedimientos: .....	26
5. Análisis de muestras.....	29
5.1. Materiales: .....	29
5.2. Reactivos; .....	29
5.3. Procedimiento.....	29
Resultados y discusión.....	31
6. Mercurio .....	31
7. Plomo .....	41
Listado de figuras y tablas .....	49
8. Tablas.....	49
9. Figuras.....	49
Bibliografía .....	51
Anexos .....	54
10. Anexo 1: Protocolo de Freeze-dryer SOP.....	54
11. Anexo 2: Protocolo de homogenización de sedimentos.....	56
12. Anexo 3: Protocolo de lavado de los tubos de teflón.....	58

## Lista de abreviaturas

---

Direct Mercury Analyser	<b>DMA</b>
Ocean Data View	<b>ODV</b>
Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente	<b>ICPMS</b>
Temperatura	<b>T<sup>a</sup></b>

## Resumen

---

El objetivo de este trabajo es la determinación de plomo y mercurio presentes en muestras procedente del mar de Kara, Laptev y de Siberia Oriental tomadas durante los años (2020 y 2021) en sedimentos y en partículas en suspensión, tratadas mediante digestión y analizadas por ICPMS y DMA en la Norwegian University of Science and Technology (NTNU) Trondheim, Noruega.

Estos metales tienen importancia debido a su alta toxicidad y capacidad de bioacumulación. Dichos elementos pueden causar diferentes tipos de enfermedades a los seres humanos con consecuencias irreversibles.

A través de numerosos estudios a lo largo de los años nos han servido para determinar el origen, el nivel de contaminación de diferentes regiones del Ártico y su impacto medioambiental.

Gracias a este tipo de investigación podemos observar si los niveles de plomo y mercurio de los años 2020 y 2021 en las regiones del mar de Kara, Laptev y de Siberia Oriental se han mantenido o han variado respecto de estudios y años anteriores. Comprobando si los niveles están dentro de los valores permitidos y en su caso denunciar el origen de la contaminación y sus posibles consecuencias.

## Abstract

---

The aim of this work is the determination of lead and mercury in samples from the Kara Sea, Laptev and East Siberia taken during the years (2020 and 2021) in sediments and suspended particles, treated by digestion and analysed by ICPMS and DMA at the Norwegian University of Science and Technology (NTNU) Trondheim, Norway.

These metals are of importance due to their high toxicity and bioaccumulation capacity. They can cause different types of diseases in humans with irreversible consequences.

Through numerous studies over the years, we have been able to determine the origin, the level of contamination in different regions of the Arctic and its environmental impact.

Thanks to this type of research, we can observe whether the levels of lead and mercury in 2020 and 2021 in the Kara Sea, Laptev and East Siberian regions have remained the same or changed compared to previous studies and years. Check whether the levels are within the permitted values and if so, report the source of the contamination and its possible consequences.

# Antecedentes e Introducción

---

## 1. Antecedentes

Este trabajo estudia la contaminación de metales tóxicos en aguas del ártico. Principalmente nos centraremos en dos metales el mercurio y el plomo presentes en los mares de Kara, Laptev y de Siberia Oriental.

Durante mucho tiempo, el Ártico se consideró una región relativamente poco contaminada debido a su lejanía de las fuentes de contaminación industrial y a su escasa población.[1]Pero esto ha cambiado en las últimas décadas, ya que se ha visto un aumento de la contaminación debido al incremento tanto de las actividades antropogénicas locales como remotas [2], siendo más significativas las fuentes de contaminantes químicos liberados en otros lugares del planeta que las fuentes propias [3]. Por esta razón el océano Ártico ha sido denominado un sumidero de contaminantes emitidos en el hemisferio norte [4].

También se observa que el Ártico se está viendo afectado por el cambio climático, ya que se está calentando al doble de velocidad que otras zonas del planeta. Este aumento está provocando numerosos cambios ecológicos, criosféricos e hidrológicos en las zonas árticas. Una consecuencia notable del aumento de las temperaturas en el Ártico es el deshielo generalizado del permafrost. Este suceso no sólo desencadena la descomposición [2] y la liberación de carbono a la atmósfera y a las masas de agua adyacentes, sino que los metales tóxicos almacenados en el permafrost también pueden ser liberados por el deshielo y transportados a las aguas superficiales.

Los metales tóxicos pertenecen a los contaminantes más peligrosos que están presentes en los suelos del Ártico, debido a fuentes naturales como la meteorización de las rocas, a la deposición y transporte atmosférico de largo alcance [4], a las emisiones antropogénicas como la minería , la fundición , la industria o combustibles fósiles y a las corrientes oceánicas [1,2]. De todas las entradas entre un 10% y un 14% van a ser a través de la atmósfera y más de un 50% corresponde a las emisiones antropogénicas [1,3].

Pero el mayor riesgo para el sistema ártico y la salud humana es el deshielo del permafrost. Esto se debe a que el permafrost almacena los mayores niveles de metales tóxicos, sobre todo de mercurio, en comparación a todos los suelos, a la atmósfera y a los océanos en conjunto.

Por tanto, la liberación de estos metales a las aguas superficiales como los ríos, y los ecosistemas va a presentar un grave peligro a la salud humana ya que puede infiltrarse en los recursos hídricos y alimentarios. [1,4]

Aparte del deshielo del permafrost, también se ha descubierto que los glaciares han acumulado contaminantes durante décadas y ahora, debido al aumento del deshielo de los glaciares, pueden introducir grandes cantidades de esos compuestos a las aguas de los fiordos [4]. Además, a través del seguimiento geoquímico y numerosos estudios de los diferentes ecosistemas del Ártico se ha comprobado que la contaminación es especialmente pronunciada en invierno y principios de la primavera [1].

Gracias a los conocimientos actuales sobre el ecosistema marino del Ártico se afirma que podemos encontrar una gran variedad de contaminantes como los bifenilos policlorados (PCB), pesticidas organoclorados (OC) y sobre todo metales tóxicos como el mercurio y el plomo siendo estos últimos los más contaminantes [4,5] debido a su toxicidad, persistencia y a su capacidad de bioacumulación [6].

La bioacumulación es un término que La Real Academia Española (RAE) no incluye en su diccionario. No obstante, este concepto se puede definir desde el terreno de la toxicología como un proceso que se desarrolla en los seres vivos y que implica que estos organismos acumulen sustancias químicas hasta alcanzar una concentración más alta que las existentes en el medio ambiente siendo tóxica e incluso mortal. [7]

Si trasladamos este proceso de bioacumulación a una cadena alimentaria, tenemos un fenómeno conocido como la biomagnificación, que consiste en el aumento sucesivo de los niveles de contaminantes químicos persistentes según se sube de nivel trófico.[8]



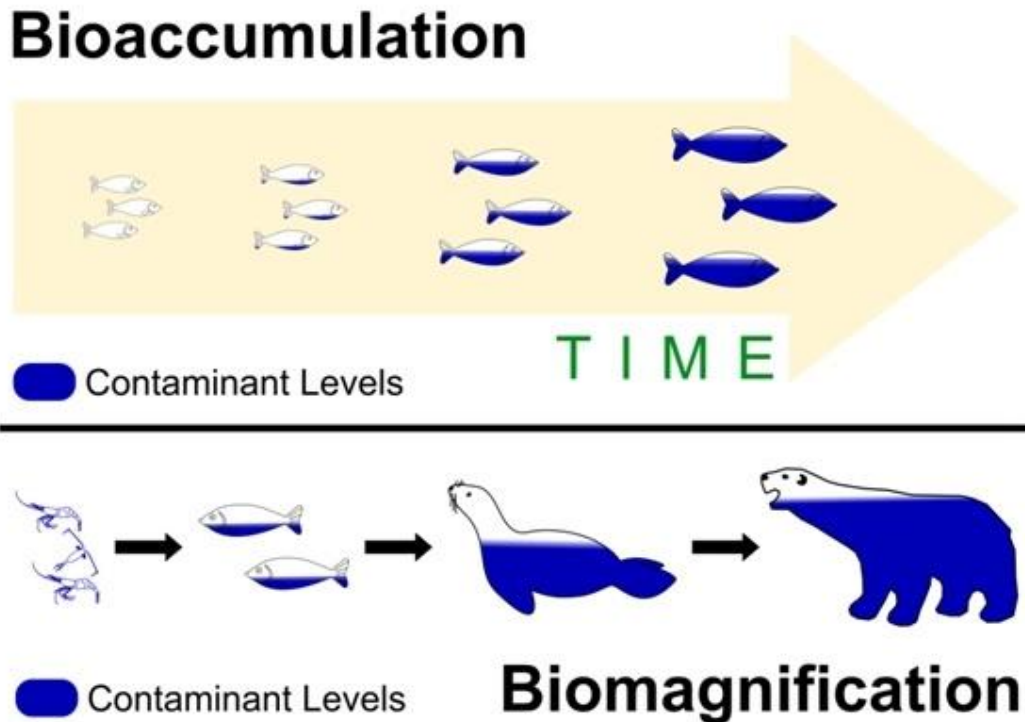


Figura 1. Bioacumulación y Biomagnificación en los animales

En el caso del Ártico, la bioacumulación se inicia en las algas o el fitoplancton presente sobre todo en las aguas superficiales, pasando por el salmón, los osos polares y acabando finalmente en el ser humano debido a la cadena alimentaria [9,10]. Una de las consecuencias más directa y documentada de este proceso es el efecto negativo que genera sobre salud en la fauna y en la población.[2]

Para el plomo y el mercurio, se ha observado que provocan numerosos efectos sobre la salud humana como problemas renales debido al mercurio. Los mayores daños se observan en los niños pequeños y bebés, ya que se van a transferir fácilmente de la madre al hijo a través de la lactancia, y van a provocar daños neurológicos afectando al cerebro, sistema nervioso e incluso la muerte [2,11].

Podemos añadir que las plantas también absorben metales del suelo, este proceso se va a ver favorecido bajo condiciones de calentamiento debido al calentamiento global y a elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.[2]

Cabe destacar que el conocimiento del ecosistema ártico es esencial para comprender y predecir el impacto de los contaminantes, sobre todo en el proceso de bioacumulación. En comparación con la mayoría de los ecosistemas, el Ártico se caracteriza por una

reproductividad relativamente baja: organismos que tardan más en alcanzar la madurez sexual, que suelen ser más longevos y una menor diversidad de especies. Esto en combinación con factores físicos, como la reducción de la radiación solar entrante, la gran variación de la duración de luz del día, una capa de hielo que inhibe la penetración de energía y las bajas temperaturas van a provocar una tendencia a acumular metales pesados incrementando así la contaminación y en consecuencia aumenta la bioacumulación [3]

A parte de la bioacumulación, los metales tóxicos presentes en el agua de mar, pueden interactuar con las partículas en suspensión a través de la adsorción, la complejación y la precipitación. Después se transferirán a los sedimentos superficiales y se enriquecen en ellos. En algunas condiciones, estos metales presentes en los sedimentos pueden ser liberados al agua de mar suprayacente, causando la "contaminación secundaria" del agua de mar. Los sedimentos son reconocidos como el principal depósito y fuente de metales en el medio marino que desempeñan un importante papel en el transporte y la acumulación de metales tóxicos potencialmente dañinos ya que no pueden ser biodegradados y , como habíamos comentado antes, amenazan directamente la salud humana a través de la transmisión en la cadena alimentaria [6]

Dentro de los metales tóxicos más contaminantes, peligrosos y dañinos, tenemos al plomo y al mercurio. Uno de los principales problemas que presenta el análisis de estos metales es que sus concentraciones en el agua oceánica son extremadamente bajas y, por lo tanto, son difíciles de medir de forma fiable porque es muy complicado evitar la contaminación durante el muestreo y el análisis [5].

Aunque presenten grandes dificultades a la hora de su determinación, durante las últimas décadas se ha observado un aumento considerable de los niveles de estos elementos en el Ártico.

Inicialmente, las principales fuentes de plomo eran emisiones naturales como erupciones volcánicas y meteorización de las rocas [4,6] Esto ha sufrido un cambio drástico, ya que actualmente la principal emisión de plomo es a través la industria a nivel global, de tal forma que el plomo es uno de los ejemplos más claros que demuestra que las actividades humanas han desbordado a los ciclos naturales. [1,12]

El principal mecanismo de dispersión es el transporte atmosférico de aerosoles de las fundiciones, los escapes de la gasolina, los humos y las industrias manufactureras, con alguna contribución de los vertidos líquidos de residuos industriales y las aguas residuales [1,12].

Para metales pesados solubles, el papel del transporte oceánico de largo alcance puede ser importante [4], siendo una de las razones que expliquen su alta presencia en zonas árticas.

También se ha comprobado que las concentraciones de plomo cerca de la costa con zonas pobladas o industrializadas próximas son mucho más elevadas que los valores en el centro del océano pudiendo alcanzar los 50 ng/l o superiores en zonas muy contaminadas [1,5]. Además, los niveles de plomo son sistemáticamente más altos en el agua superficial que en capas más profundas.

Probablemente, más que cualquier otro metal, el plomo se ha elevado antropogénicamente, especialmente en la zona del Ártico, siendo sus niveles actuales diez veces superior a los niveles del siglo pasado [5].

Por otro lado, los niveles básicos de mercurio en el agua de mar, al igual que el plomo, se han determinado de forma fiable en los últimos años y se ha visto un aumento considerable.

La contaminación del Hg no solo proviene de su ciclo biogeoquímico, ni de las emisiones antropogénicas externas, sino que también de los cambios en los procesos postdeposicionales que controlan el transporte, la transformación y la captación biológica del mercurio acumulado en el océano Ártico y por el deshielo del permafrost. Lo cual va aumentando los niveles de mercurio en las zonas árticas [9].

Tres de las zonas que se creen más contaminadas y por tanto más estudiadas del océano Ártico son el mar de Laptev, el mar de Kara y el mar de Siberia Oriental.

El mar de Siberia Oriental, se considera un objetivo de estudio debido al alto transporte de mercancías a lo largo de la Ruta Marítima del Norte y la extracción de recursos minerales como el petróleo y el gas. Estas actividades, en conjunto a la alta vulnerabilidad del ecosistema del Ártico debido a los bajos niveles de intercambio de masa y energía, a los lentos procesos de autolimpieza y a las cortas cadenas alimentarias, que contribuyen a la rápida transferencia de los metales tóxicos a los consumidores finales, van a producir un incremento de los niveles de plomo en esta zona. [1,13]

Además, con el actual calentamiento del clima, el ecosistema del Ártico Siberiano va a verse afectado debido a que presenta una gran reserva de permafrost, que contiene el 7% de la reserva mundial de mercurio en los 30 cm superiores. Esta reserva va a sufrir el efecto del deshielo provocando el aumento del transporte de mercurio por los ríos, como en el río Lena ,y por las corrientes del océano Ártico afectando a la bioacumulación de mercurio en las redes alimentarias del Ártico.

El Mar de Kara se convirtió en el lugar de investigación por las penínsulas de Yamal y Gydan, que presentan explotaciones de yacimientos de petróleo y gas, que van a ser el origen y causa de los cambios en las propiedades geoquímicas de los suelos de esta zona. Debido a que, en los lugares de perforación de los pozos en la península de Yamal, los suelos están contaminados con productos del petróleo y metales pesados como el plomo.

Además, en el mar de Kara se encuentra la isla de Belyi, al norte de la Península de Yamal. Esta isla es una de las zonas más contaminadas del mar de Kara por el yacimiento de gas que presenta, y por las enormes cantidades de chatarra y otros residuos que se han acumulado en esta zona. Según el esquema de transporte atmosférico de aerosoles en el Ártico, la isla Belyi se encuentra en la ruta principal de transporte transfronterizo de contaminantes, desde las regiones industriales de Europa hacia el Ártico y Alaska. Por lo tanto, la contaminación de esta zona es tanto por emisiones locales como externas [1]

Otra área del mar de Kara que se ve contaminada es el archipiélago de Novaya Zemlya. En la costa de este archipiélago se han vertido materiales y residuos militares, ya que entre los años 1950 hasta 1991 era la principal instalación de pruebas de armas nucleares de la Unión Soviética. También se han encontrado altos valores de mercurio en la Fosa de Novaya Zemlya. Estos niveles de mercurio se deben al aporte antropogénico que proviene probablemente de la deposición atmosférica de emisiones y de efluentes industriales liberados en las cuencas de drenaje de los ríos que desembocan en el mar de Kara desde el archipiélago de Novaya Zemlya, desde Siberia y los Urales Orientales. Además, las corrientes de superficie y de fondo del mar de Kara siguen trayectorias de flujo que podrían transportar los contaminantes vertidos en el mar de Kara, tanto en sedimentos en suspensión como adheridos al hielo compacto, hasta las principales pesquerías del Ártico. También el vertido de residuos militares y de otro tipo en las bahías de la costa oriental del archipiélago y en la cuenca, probablemente contribuyeron a la carga de Hg.[13]

El mar de Laptev es importante porque recibe aproximadamente la mitad del agua dulce que llega al océano Ártico procedente de los ríos Ob, Yenisei y Lena, los cuales nos van a informar del transporte de mercurio por los ríos. Los sedimentos se van depositan en el mar de Laptev principalmente en forma de material suspendido en las escorrentías de los ríos, con un total aproximado de 28,6 millones de toneladas/año, de las cuales 20,7 millones son aportadas por el río Lena [13]. Los valores más altos para el mercurio en el mar de Laptev se encontraron en las cuencas de drenaje del Yenisey y el Pyasina. Donde los contaminantes industriales se convierten en parte de la descarga de estos ríos. Además, los materiales solubles y terrígenos vertidos desde la cuenca del río Ob procedentes de plantas de procesamiento rusas se sumaron a la carga de contaminantes y fueron transportados por el océano. [14,10]

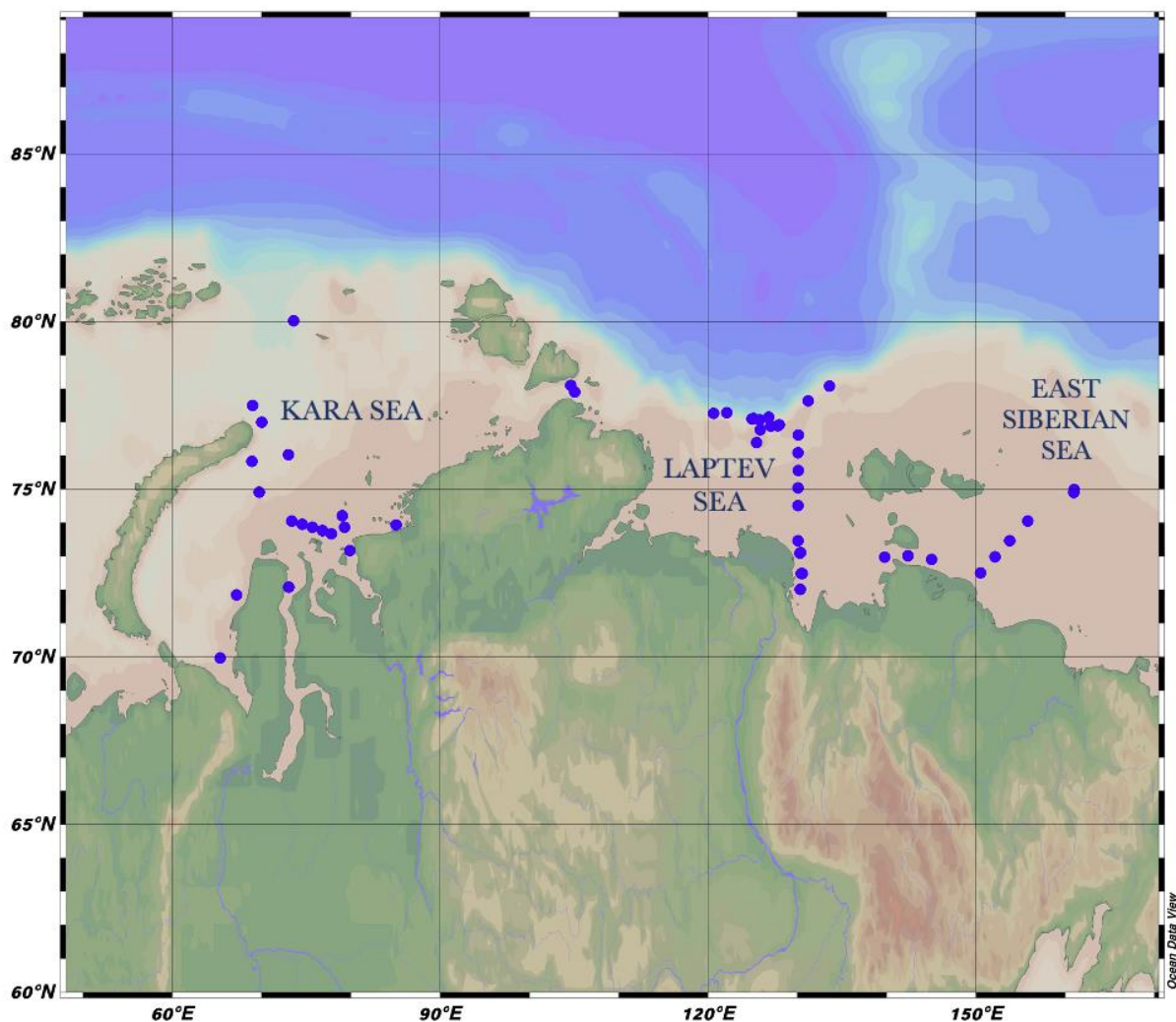


Figura 2. Mapa de todas las zonas estudiadas

## **2. Fundamento teórico de las técnicas analíticas usadas**

### **2.1. ICPMS**

La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICPMS), constituye la técnica analítica de mayor potencialidad y rapidez para la determinación de elementos traza en todo tipo de matrices en disolución [15]. Es altamente sensible y capaz de analizar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica, que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón [16], a concentraciones de un rango mínimo de 5 órdenes de magnitud [17]. Permitiendo así, analizar más elementos a un menor número de muestra y en menor tiempo. Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente), para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas) [16].

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador, donde es transformada en un fino aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización, que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados [16] y el aerosol es sometido a procesos, tales como: desolvatación, vaporización, atomización e ionización. Los iones generados pasan al espectrómetro de masas, a través de una interfase de acondicionamiento, posteriormente son focalizados y dirigidos hacia la celda de colisión de reacción y al analizador, normalmente tipo cuadrupolo, a través de una interfase de vacío creciente, donde son separados según su relación masa/carga ( $m/z$ ). Como la mayoría de ellos poseen carga positiva, pueden ser separados según su masa (isótopos). Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra [15].

### **Componentes de un ICP-MS [17]**

Un ICP-MS consiste en los siguientes componentes:

- Sistema de Introducción de Muestra: Consiste en una bomba peristáltica, nebulizador y cámara de rocío. Provee el medio para que la muestra ingrese al instrumento.

- Sistema de Antorcha ICP: Genera el Plasma, el cual sirve como la fuente de iones del ICP-MS. Convierte los átomos en iones.
- Interfase: Acomoda la presión atmosférica a la que se encuentra la fuente de iones ICP al alto vacío en que se encuentra el espectrómetro de masa.
- Sistema de Vacío: Proporciona el alto vacío para la óptica iónica, el cuadrupolo y el detector.
- Lentes Iónicas: Enfocan a los iones dentro de un haz para su transmisión dentro del cuadrupolo.
- Cuadrupolo: Actúa como un filtro de masa para ordenar a los iones por su relación masa a carga ( $m/z$ ).
- Detector: Cuenta a los iones individuales que pasan a través del cuadrupolo.
- Sistema de Control y Manejo de Datos: Controla todos los parámetros del instrumento y el manejo de datos hasta la obtención de los resultados de la concentración final.

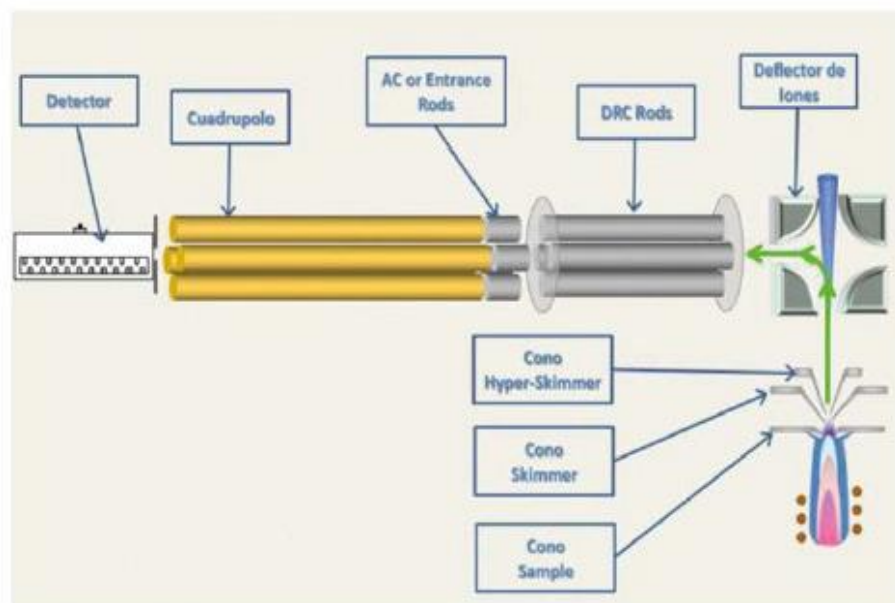


Figura 3. Esquema de Espectrómetro de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado, ICP-MS.

### Principales características de la técnica [17]:

- Alta precisión.
- Bajos límites de detección: partes por trillón (ppt o ng/l) para la mayoría de los elementos y pueden llegar a ser inferiores a los  $10^{-6}$  mg/L, siendo dichos límites mucho más bajos que los de otras técnicas.
- Razonables costes económicos, salvo en la preparación de las muestras y en el Ar del plasma [15].

- Análisis del mayor número de los elementos e isótopos de la tabla periódica de manera simultánea en 5 minutos, aunque no analiza elementos inferiores al Na<sup>+</sup>, salvo Li, B, y Be [15].
- Determinación de los isótopos individuales de cada elemento. Esto posibilita la realización de mediciones de relación y dilución isotópica[15].
- Rango dinámico lineal: 8-9 órdenes de magnitud (ng/l-mg/l).
- Posibilidad de análisis multielemental semicuantitativo y cuantitativo.
- Precisión en análisis semicuantitativo < 30% y en análisis cuantitativo < 5%.

### **Aplicaciones[17]**

- Aplicaciones medioambientales, plantas, aguas, suelos...
- Control de calidad.
- Ciencias de Materiales y Metalurgia.
- Biología y ecología.
- Industria farmacéutica.

### **Desventajas DEL ICP-MS en el análisis[17]**

Existen algunas limitaciones, a pesar de los avances que se han tenido en los últimos años:

- Tolerancia del plasma: supresión de la ionización o problemas en la interfase (bloqueo de los conos y deriva de la señal) debido a muestras con alto contenido de matriz (>0.3%).
- Presencia de interferencias espectrales derivadas de la matriz, se modifican en función de la composición de las muestras. Generalmente son variables y desconocidas.
- Rango lineal limitado, especialmente cuando se trabaja en disímiles niveles de concentración (configuración de alta sensibilidad para elementos ultratraza, podría saturar la señal de mayoritarios).



## 2.2. DMA-80 evo

El Direct Mercury Analyser (DMA 80 evo), es un instrumento que se basa en medir el contenido de mercurio total (orgánico e inorgánico) en suelos, sedimentos, depósitos de fondo y materiales de tipo lodo, así como en residuos acuosos y aguas subterráneas, sin pretratamiento químico de la muestra [18]

Este aparato va a analizar la muestra a través de su descomposición térmica y la detección por absorción atómica, lo que reduce el tiempo necesario para el análisis.

El análisis comienza pesando la muestra en un bote de cuarzo o níquel y sometiéndola a una descomposición térmica en una corriente de aire u oxígeno dentro de un tubo de descomposición de cuarzo, calentado por dos hornos diferentes e independientemente programables: el horno de descomposición y el horno de catalizador. Ambos hornos pueden mantener una temperatura de al menos 750 °C.

El calentamiento controlado del horno de descomposición oxigenada, se utiliza para liberar mercurio de las muestras sólidas y acuosas en el instrumento. La muestra se seca, se descompone térmica y químicamente dentro del horno de descomposición, en un entorno de oxígeno que libera vapor de mercurio [18]. Además, todos los residuos de mercurio y productos de la descomposición de la combustión, son transportados por el flujo de oxígeno al catalizador o sección catalítica del horno. Aquí se elimina el ruido, y la oxidación se completa; los halógenos y los óxidos de nitrógeno/azufre quedan atrapados. Las partículas de mercurio se recuperan y son capturadas por el mezclador o amalgamador de oro. El propósito del amalgamador es que el mercurio forme aleaciones metálicas con el oro, atrapando así el mercurio.

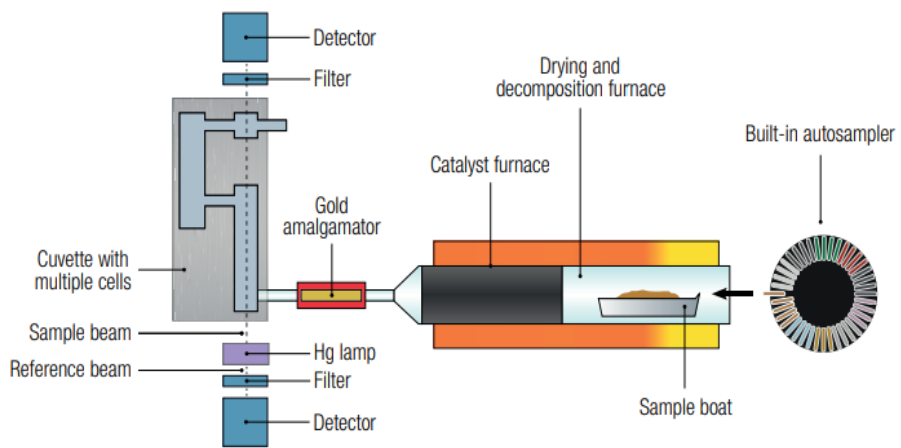
Después el sistema se enjuaga con oxígeno para eliminar cualquier gas o producto de descomposición restante, el amalgamador se calienta rápidamente hasta los 700°C, liberando vapor de mercurio. El oxígeno que fluye transporta el vapor de mercurio a través de las células de absorción situadas en la trayectoria de la luz de un espectrofotómetro de absorción atómica de una sola longitud de onda. Esto quiere decir que el flujo de oxígeno transporta este vapor a través de dos cubetas de absorción en serie. El vapor de mercurio se transporta primero a través de una cubeta de absorción de largo recorrido, seguida de una cubeta de absorción de corto recorrido con una relación de 10:1.

La misma cantidad de mercurio se mide dos veces con dos sensibilidades diferentes. El recorrido del flujo a través del espectrómetro y las cubetas se mantuvo a 120°C para evitar la condensación y minimizar los efectos de arrastre. La absorbancia (altura o área del pico) se mide a 253,7 nm en función de la concentración de mercurio, permitiéndonos determinar de esta forma la cuantificación [18] y el detector se conecta a un ordenador.

El DMA-80 evo aumenta en gran medida la relación señal/ruido, mejorando enormemente el límite de cuantificación, lo que permite una determinación precisa y exacta del mercurio incluso a nivel de partes por millón (ppm). Esta mayor estabilidad de la señal aumenta la reproducibilidad y fiabilidad del ensayo incluso a bajas concentraciones. Es igualmente adecuado para muestras sólidas y líquidas. Tiene un límite de detección del instrumento de 0,01 ng [18]. El rango de trabajo típico del instrumento es de 0,05 - 600 ng [18]. Este principio de funcionamiento elimina la mayoría de los efectos de la matriz y permite la medición de muestras sólidas con estándares en fase líquida [19]. Si el mercurio está unido a silicatos u otras matrices que no pueden descomponerse térmicamente, el análisis DMA 80 debe validarse y confirmarse utilizando un método diferente [18].

El DMA-80 evo está equipado:

- Con un tubo catalizador avanzado y un mezclador de oro para lograr una alta eficacia, una conversión completa del mercurio, antinterferencias y una rápida liberación del mercurio. Estos componentes permiten que el DMA-80 evo proporcione resultados rápidos y precisos en una sola medición, garantizando picos simétricos y evitando la sobreestimación o subestimación del contenido de mercurio.
- Con un automuestreador de 40 posiciones adecuado para muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Las muestras se pesan directamente en el recipiente, el peso se registra con el software EasyCONTROL. A continuación, el recipiente de cuarzo o metal se coloca en el automuestreador en la posición 40 para iniciar el análisis. Este proceso dura al menos 5 minutos desde el pesaje hasta los resultados. No es necesario desarrollar el método, ni preparar la muestra. Una única calibración, realizada con estándares líquidos o sólidos, permite el uso de un gran número de muestras en un amplio rango de concentración, desde partes por millón (ppm) hasta partes por trillón (ppt).



*DMA-80 evo schematics*

**Figura 4. Esquema del DMA-80 evo**

## Objetivos

---

Este trabajo de fin de carrera tiene los siguientes objetivos:

- Determinación de plomo y mercurio por ICPMS y DMA.
- Discusión de los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas.
- Definir si los valores de plomo y mercurio en los mares de Kara, Laptev y Siberia Oriental están dentro de los niveles permitidos.
- Explicar el origen de la contaminación por plomo y mercurio como su posible impacto medio ambiental.

### 3. Toma de muestra

#### 3.1. Materiales:

- Una columna extractora de taladro hueco (box core).
- Sistema automático de corte.
- Sistemas de filtración de 500 ml.
- Filtro de policarbonato (PC) de 10  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  y 0,2  $\mu\text{m}$ .
- Placas de Petri de plástico.
- Pinzas de plástico.
- Tubos “GOFLO”.
- Sistema de filtración Nalgene.
- Material genérico de laboratorio.

#### 3.2. Reactivos

- Reactivo de oxalato sódico.
- MiliQ Water.

#### 3.3. Procedimiento:

##### 3.3.1. *Sedimentos:*

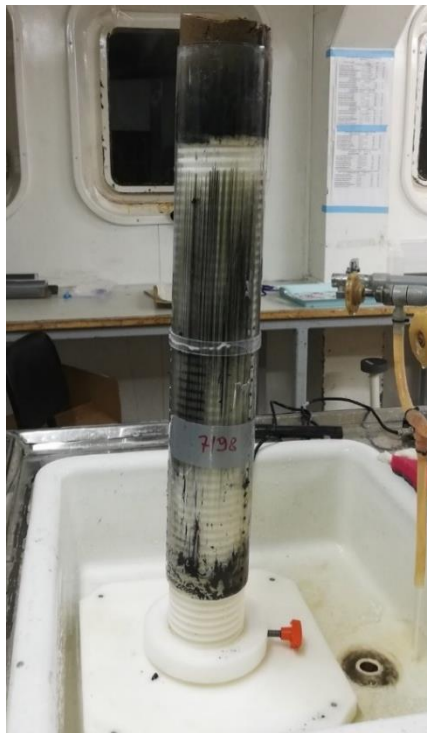
La recogida de muestras; se realizó en el mar de Kara (figura 7), en el mar de Siberia Oriental (figura 8) y en el mar de Laptev (figura 9), se llevó a cabo por personal científico de un equipo de muestreo. La descripción del muestreo se basa en la información transmitida por dicho equipo.

En 2020, se utilizó una columna extractora de taladro hueco para tomar las muestras. Después de depositar la columna en la cubierta del barco, se cortan en láminas de espesor de unos 5 cm, mediante un sistema automático de corte con material de plástico transportándose inmediatamente al lugar de almacenaje en el laboratorio del barco.

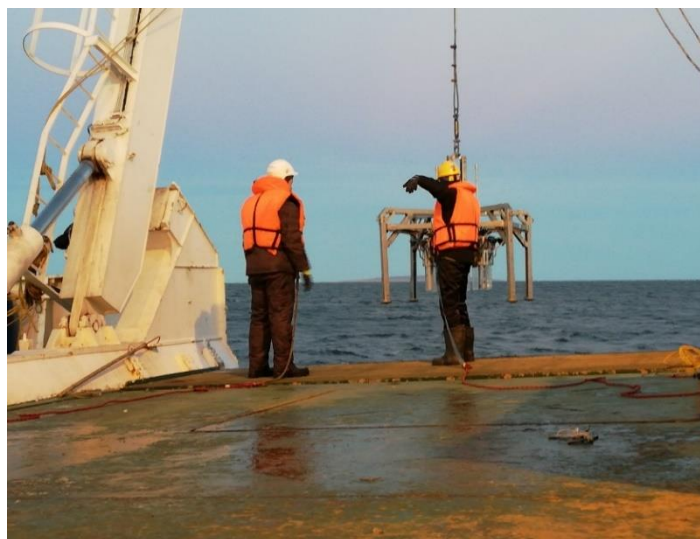
En 2021, se utilizó el mismo sistema de muestreo, pero con ocho columnas.

En ambos periodos, se anotó para cada lugar de muestreo, profundidad, el pH y la temperatura. El muestreo se realizó de acuerdo con la norma ISO 5667-19, que establece que el muestreo debe realizarse con equipos de plástico si el analito objetivo es un metal [20].

Las muestras se almacenaron en un congelador,  $T^a - 22^{\circ}\text{C}$  durante el transporte y se enviaron a Trondheim, Noruega, desde Rusia. En Trondheim, las muestras se mantuvieron en un congelador ( $-22^{\circ}\text{C}$ ) hasta su análisis. Además, las muestras etiquetadas indicaban: el lugar de recogida, la fecha y la profundidad.



**Figura 5.**Imagen de uno de los tubos con sedimentos. La imagen está tomada en la estación de muestreo 7198 el 10 de octubre de 2021.



**Figura 6.**Imagen del muestreador bajando al océano. La imagen está tomada desde la estación de muestreo 7192 el 7 de octubre de 2021.

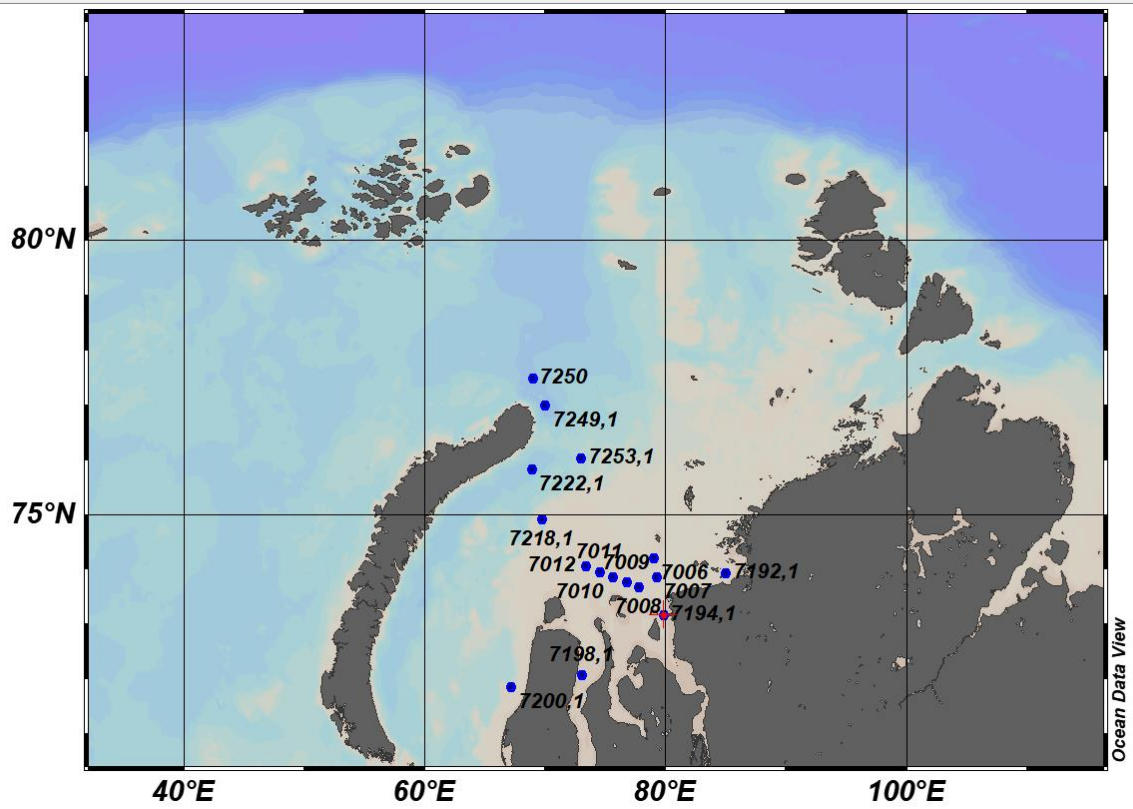


Figura 7. Mapa de las zonas de muestreo del mar de Kara.

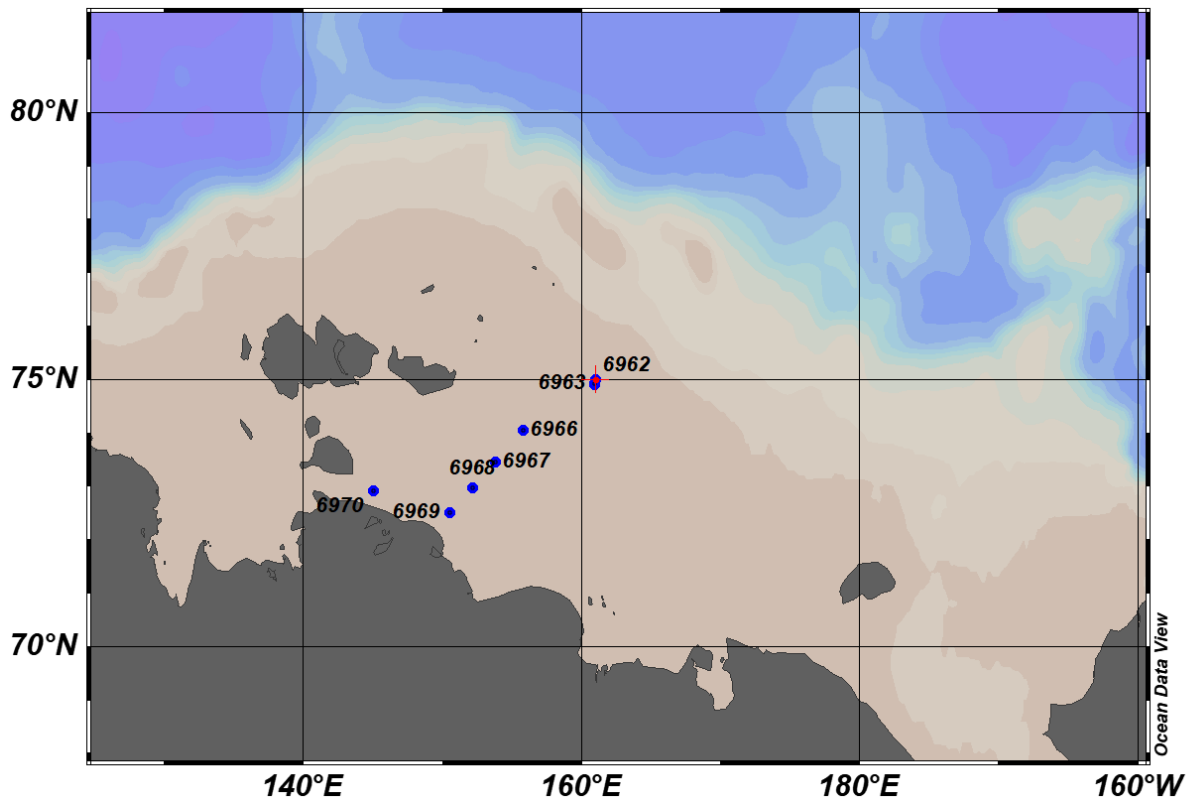


Figura 8. Mapa de las zonas de muestreo de Siberia Oriental.

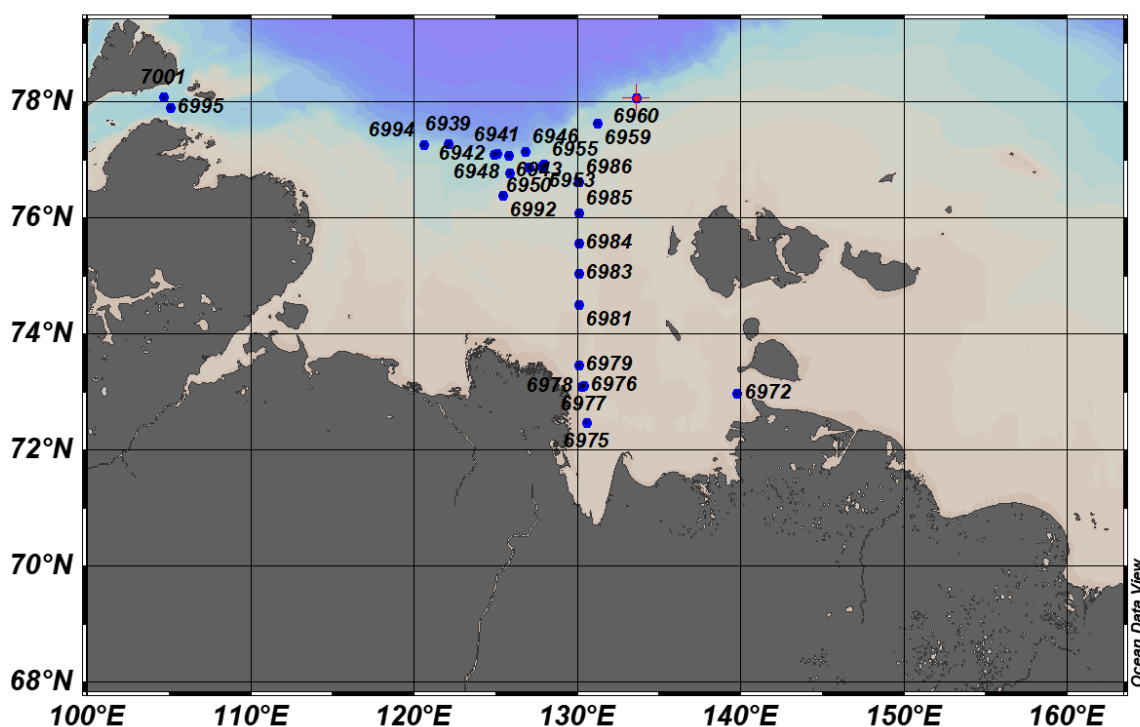


Figura 9. Mapa de las zonas de muestreo del mar de Laptev.

### 3.3.2. Partículas en suspensión

La toma de muestra se realizó en siete diferentes zonas marítimas de profundidad diferente, dos réplicas.

Se realiza la toma de muestra de agua con dos tubos “GOFLO” de 8L en profundidades de 20; 30 y 40 m a efectos de controlar la contaminación en sus partículas en suspensión.

Las muestras se filtran en filtros de tamaño comprendido entre 0,2  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  y 10 $\mu\text{m}$  para el control del tamaño de partículas. La cantidad de agua filtrada oscila entre 0,1L y 2,0L. La filtración se realizó de forma secuencial de mayor a menor tamaño de filtro (10 $\mu\text{m}$ ; 2  $\mu\text{m}$  y 0,2  $\mu\text{m}$ ).

Hay que tener en cuenta que, en el primer filtrado, 10 $\mu\text{m}$ , es probable, que haya algún tipo de zooplancton, el cual debe ser eliminado por centrarse solamente el análisis en partículas de origen no animal o vegetal.

Una vez filtrado, sobre el filtro se añade 5 ml de oxalato sódico, se espera 10 minutos, se lava con agua desionizada y con ayuda de unas pinzas se recoge el filtro, se coloca en una placa de



Petri, se etiqueta (número correspondiente a la zona, tipo de filtro y profundidad), y se congela a  $-20^{\circ}\text{C}$ .



Figura 10. Sistema de filtrado.

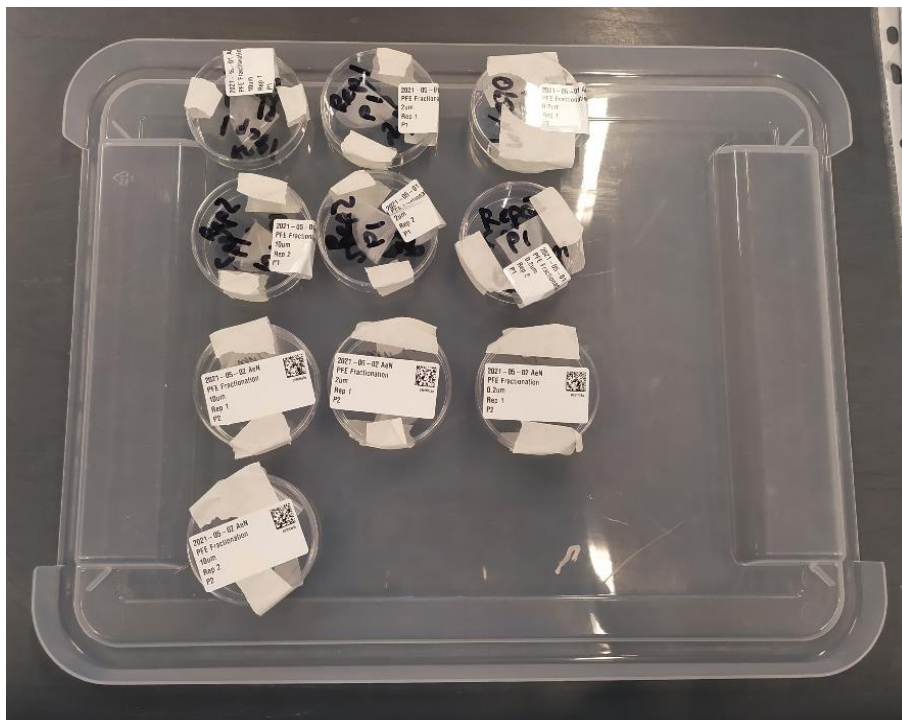


Figura 11. Etiquetado y empaquetado de los filtros.

## 4. Tratamiento de la muestra

### 4.1. Material:

- Balanza analítica de precisión 0,1 mg.
- Mortero y maja.
- Tubo de teflón.
- Pinza de plástico.
- Materiales genéricos de laboratorio.

### 4.2. Reactivos:

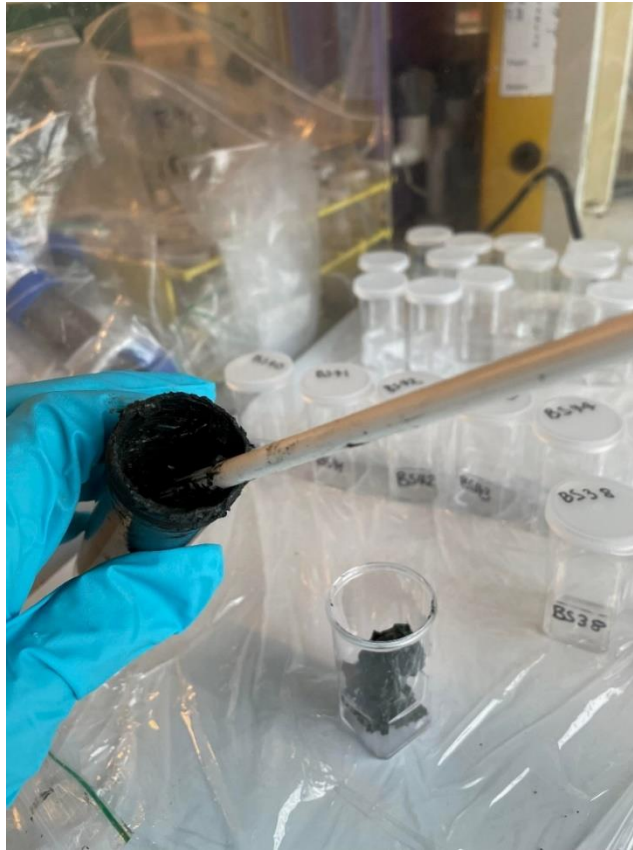
- Agua MilliQ.
- HNO<sub>3</sub> 1M.
- HNO<sub>3</sub> al 65%.
- HF al 40%.

### 4.3. Procedimientos:

#### 4.3.1. Sedimentos

Se toman porciones de las muestras congeladas a -22°C. Se sacaron y se pesaron en balanza analítica con precisión de 0.1 mg. A continuación, se secan las muestras en estufa hasta eliminación de la humedad siguiendo el protocolo indicado en el anexo 1, una vez secas, las muestras se vuelven a pesar y a continuación las muestras se homogeneizaron utilizando un mortero y una maja de plástico lavados con HNO<sub>3</sub> 1 M y con agua MilliQ tres veces antes de cada molienda de cada una de las muestras siguiendo el protocolo del anexo 2.

Todo el equipo utilizado para la preparación de las muestras se lavó con HNO<sub>3</sub> 1 M y agua MilliQ, para eliminar posibles contaminaciones. Toda la preparación de las muestras se realizó dentro de una cámara de flujo laminar de aire limpio, para evitar la contaminación.



**Figura 12. Pretratamiento de las muestras de sedimentos.**

#### *4.3.2. Partículas en suspensión (digestión)*

Se toman los filtros almacenados en la cámara frigorífica a unos  $-20^{\circ}\text{C}$  y se introduce con pinzas (minimizando la exposición y el contacto) en tubos de teflón lavados según el protocolo indicado en el anexo 3. A continuación, se añaden 2,5 ml de ácido nítrico al 65% y 0,5 ml de HF al 40%.

A su vez se preparan blancos (ácido nítrico y ácido fluorhídrico).

Se lleva a cabo la digestión durante 200 minutos a  $50^{\circ}\text{C}$ , posteriormente la muestra mineralizada se lleva a un matraz de 100,0 mL y se enrasa con agua desionizada para su posterior análisis en el ICPMS.

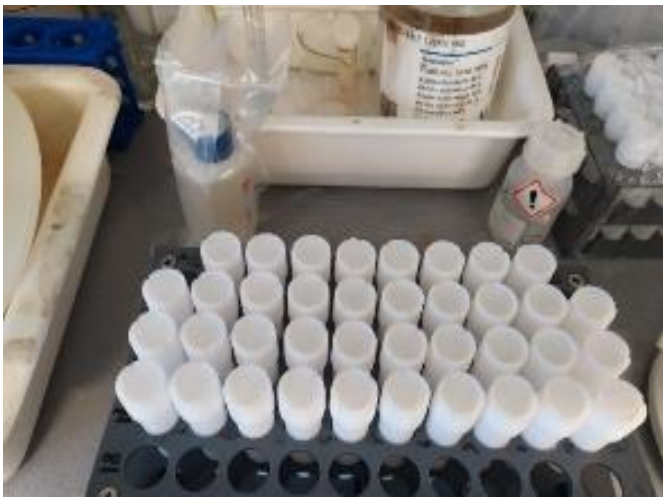


Figura 13. Ultraclave y sus diferentes partes.

## 5. Análisis de muestras

### 5.1. Materiales:

- Recipientes de cuarzo.
- Balanza analítica precisión 0,1 mg.
- Materiales genéricos de laboratorio.

### 5.2. Reactivos;

- HNO<sub>3</sub> puro al 65%.
- HF ultrapuro al 40%.
- Agua MiliQ.
- HCl al 2% v/v.
- Hg(II) BrooksRand 1 ppm, (en HNO<sub>3</sub>).

### 5.3. Procedimiento

#### 5.3.1. Determinación del mercurio (DMA)

Se llevó a cabo la determinación del mercurio total en 96 muestras utilizando un analizador de Direct Mercury Analyser (DMA-80 ). El DMA-80 nos permite analizar el mercurio en muestras en estado sólido mediante tratamiento térmico de las mismas en recipientes de cuarzo a 750°C y medida a 253,7 nm. En cada ronda se analizaban simultáneamente entre 10-25 muestras.

Previamente en las mismas condiciones se introducen patrones de contenido 0,0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 y 10,0 µg/kg de Hg para realizar las correspondientes líneas de calibración. Todo este procedimiento analítico y la calibración del instrumento se llevó a cabo según el método EPA 7473 [18].

Después de cada secuencia; entre diez y veinticinco muestras, se realizan determinaciones sobre el recipiente de cuarzo en ausencia de muestras, que nos garanticen que la señal no se ve afectada por residuos de muestras anteriores.

Durante el proceso se realizaron varias pruebas de control mediante patrón de mercurio y muestras al azar por duplicado, para comprobar si el equipo presenta alguna contaminación o interferencia.

La media de todos los blancos se restó de las concentraciones de Hg obtenidas para obtener el contenido final de este elemento en las muestras.

### 5.3.2. *Determinación el plomo (ICPMS)*

Para la determinación del plomo en los sedimentos se utilizó la técnica ICPMS, pero para ello hay que hacer un digestión previa. Pesaremos entorno 0,250 g de los sedimentos homogenizado, se les adiciona 5 ml HNO<sub>3</sub> al 65% y 1 ml HF al 40% y se calienta a unos 50°C.

Se preparan también seis blancos (sólo ácido nítrico y ácido fluorhídrico).

La digestión se realiza durante 200 minutos. A continuación, tomamos la muestra mineralizada y se enrasa con agua desionizada hasta 100 ml para su posterior análisis por ICPMS.

Se analizaron un total de 51 muestras de sedimentos en el ICPMS incluyendo blancos y 62 muestras de partículas en suspensión incluyendo blancos.

# Resultados y discusión

---

## 6. Mercurio

Uno de los métodos más usados para determinar la cantidad total de mercurio es a través de la técnica DMA. En nuestro estudio se determinó la concentración Hg de 96 muestras, correspondientes a 60 lugares de muestreo diferente, mares de Kara, de Siberia Oriental y de Laptev en los años (2020 y 2021).

En su análisis se determinó: la mediana, el valor más alto, el más bajo y la desviación estándar, se recoge en la tabla [1].

<b>Análisis Hg en sedimentos</b>			
Número de muestras	Total (105)	año 2021 (52)	año 2020 (53)
Media ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	37,4	38,9	35,9
Mediana ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	35,2	34,9	36,9
Valor mínimo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1,98	11,6	1,98
Valor máximo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	76,8	76,8	68,4

**Tabla 1. Valores estadísticos de las muestras años 2020 y 2021**

En la tabla podemos ver de forma general que la cantidad media de mercurio, como sus valores máximos y mínimos han aumentado a lo largo de un año. Siendo el valor mínimo 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , correspondiente a la estación 7011 mar de Kara a nivel superficial (hasta 4 cm) y el valor máximo 76,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  en la estación 7249 mismo mar, profundidad entre 3-10 cm.

En la siguiente gráfica se compara las concentraciones de mercurio de los años y lugar mencionado antes.

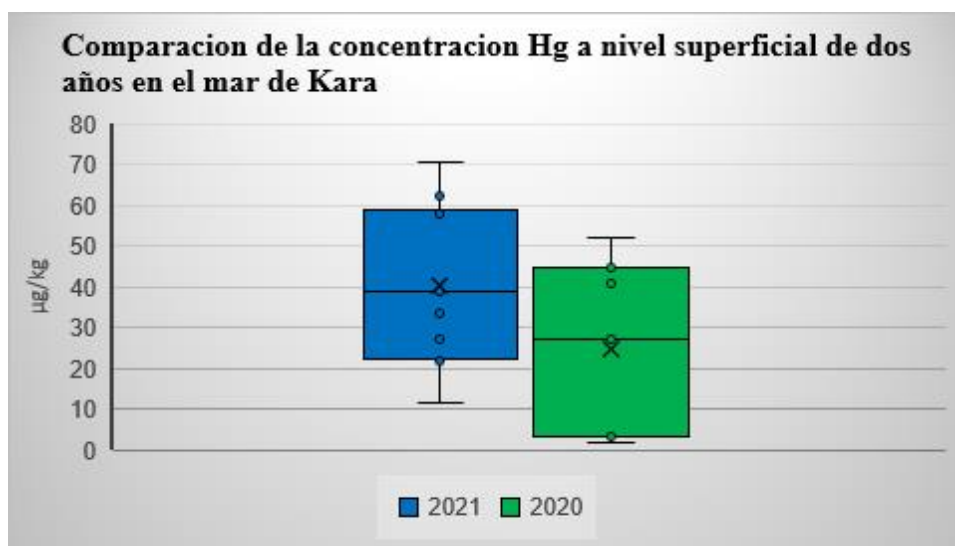


Figura 14. Comparación concentración Hg año 2020 y 2021 mar de Kara.

En este gráfico podemos ver que la concentración de mercurio a nivel superficial de los sedimentos marinos ha aumentado en el año 2021, tal y como se refleja en la tabla anterior.

En relación con el muestreo en dichos años de 66 muestras de sedimentos de la parte más superficial del fondo marino, hasta 4 cm, de 60 lugares diferentes. Las concentraciones de Hg de los sedimentos varían entre 2,0 µg/kg en la estación 7011 mar de Kara y 70,5 µg/kg en la estación 7249 de mismo mar, tabla 2

	Sedimentos superficiales	Sedimentos superficiales 2021	Sedimentos superficiales 2020
Numero de muestras	66	13	53
Media (µg/kg)	36,5	38,9	35,9
Mediana (µg/kg)	36,4	33,6	36,9
Valor mínimo (µg/kg)	2	9,41	2
Valor máximo (µg/kg)	70,5	70,5	68,4
Desviación estándar (µg/kg)	18,1	18,2	18,2

Tabla 2. Valores estadísticos de muestras superficiales de los años 2020 y 2021.

Se uso el programa Ocean Data View" (ODV) para relacionar la concentración de las muestras con la localización.



Ocean Data View (ODV) es un paquete de software para la exploración control de calidad y análisis gráfico de datos de perfil distribuidos irregularmente ODV. Está programado en lenguaje C y proporciona un máximo de potencia de ejecución que es para la cuadrícula, el sombreado y el contorneado rápido de grandes conjuntos de datos, incluso con cientos de miles de puntos de datos. ODV permite a los usuarios navegar de forma interactiva por grandes conjuntos de datos de estaciones y producir mapas de alta calidad, gráficos generales de propiedad-propiedad de una o más estaciones, gráficos de dispersión de estaciones seleccionadas, secciones de propiedades a lo largo de pistas de cruceo arbitrarias y distribuciones de propiedades en superficies generales en 3D. ODV admite visualización de los datos originales como puntos de color o valores reales de los datos. Además, dos rápidos algoritmos de cuadrícula permiten sombreado de color y/o contorneado de campos cuadrículados a lo largo de secciones y en superficies (cualquier parcela con una variable Z puede ser cuadrículada, coloreada y/o contorneada). Un gran número de cantidades derivadas, puede calcularse rápidamente, pueden visualizarse y analizarse del mismo modo que las variables básicas almacenadas en el disco. ODV puede crear y gestionar colecciones de datos muy grandes. En el caso de la oceanografía, es posible mantener todo el conjunto de datos históricos globales disponibles y añadir los nuevos datos que vayan llegando. [21]

A continuación, se muestra mapas de superficie que representa las zonas de muestreo de cada mar de manera individual con un código de colores para indicar concentración del mercurio total en las diferentes estaciones. Siendo las zonas rojas, las estaciones con mayor concentración de mercurio (mayor a 60  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) y las zonas moradas, zonas con menor concentración (menor de 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

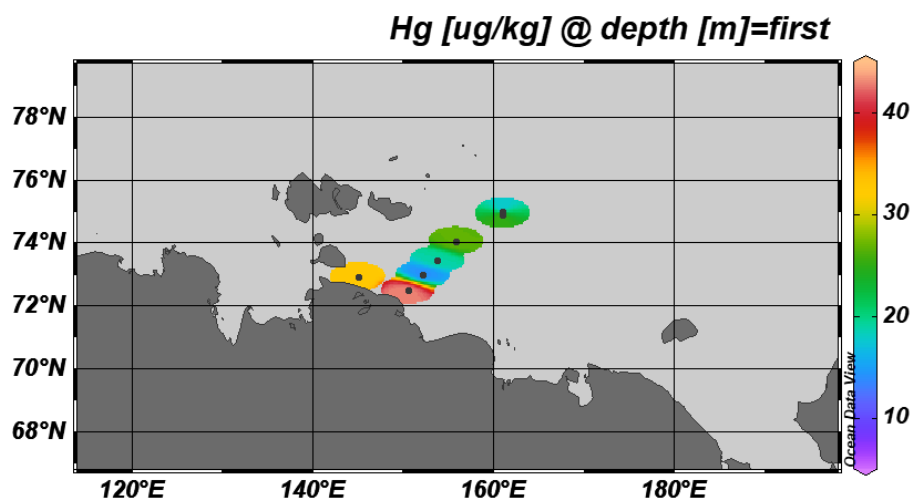


Figura 15. Mapa de concentración del Hg a nivel superficial en el mar de Siberia Oriental

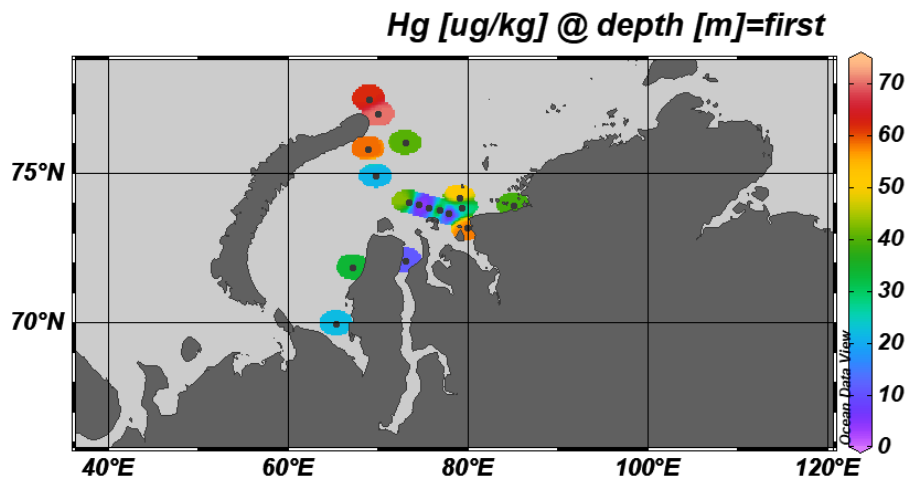


Figura 16. Mapa de concentración del Hg a nivel superficial en el mar de Kara.

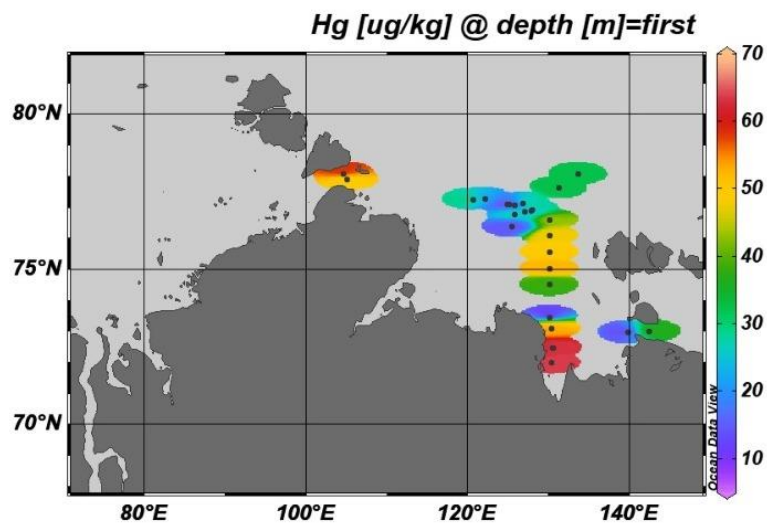


Figura 17. Mapa de concentración del Hg a nivel superficial en el mar de Laptev

A continuación, en los siguientes mapas de dispersión se muestran para la profundidad de la columna de agua de toma de muestra del sedimento, (hasta 4 cm de espesor) en relación con la concentración de Hg encontrado en los tres mares (lugares/estaciones). Donde podemos ver que la concentración de Hg varía aleatoriamente en relación con la profundidad de la columna de agua, lo cual puede ser debido a la influencia de las corrientes y variación de  $T^a$  en los distintos periodos de depósito [22].

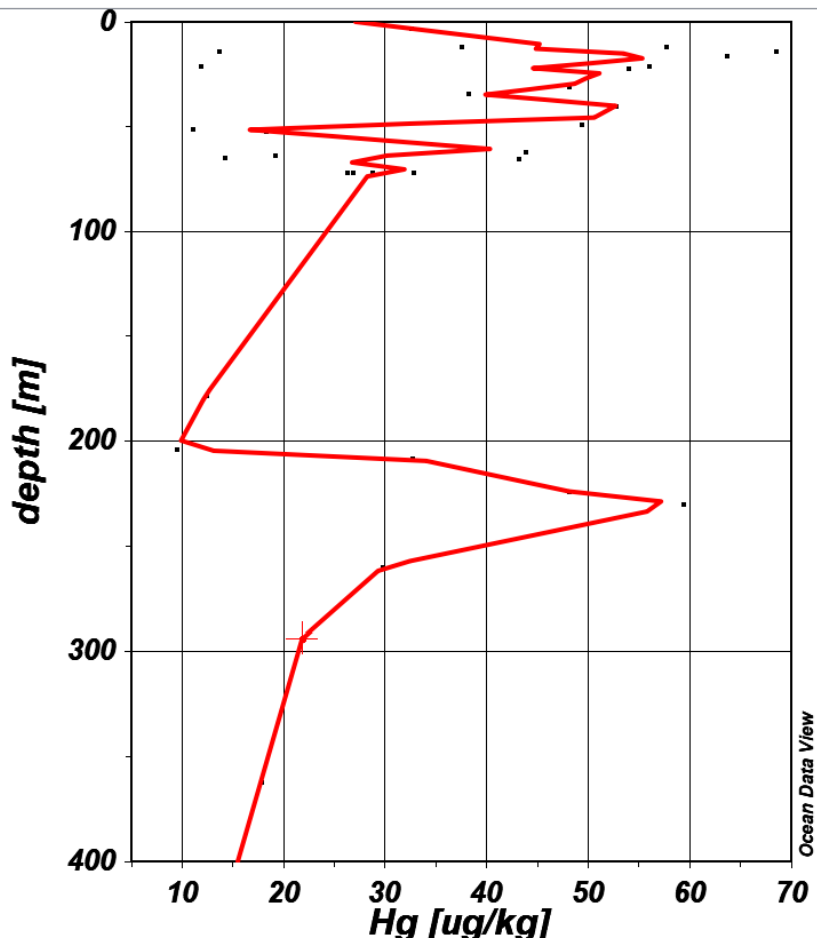


Figura 18. Mapa de dispersión del mar Laptev.

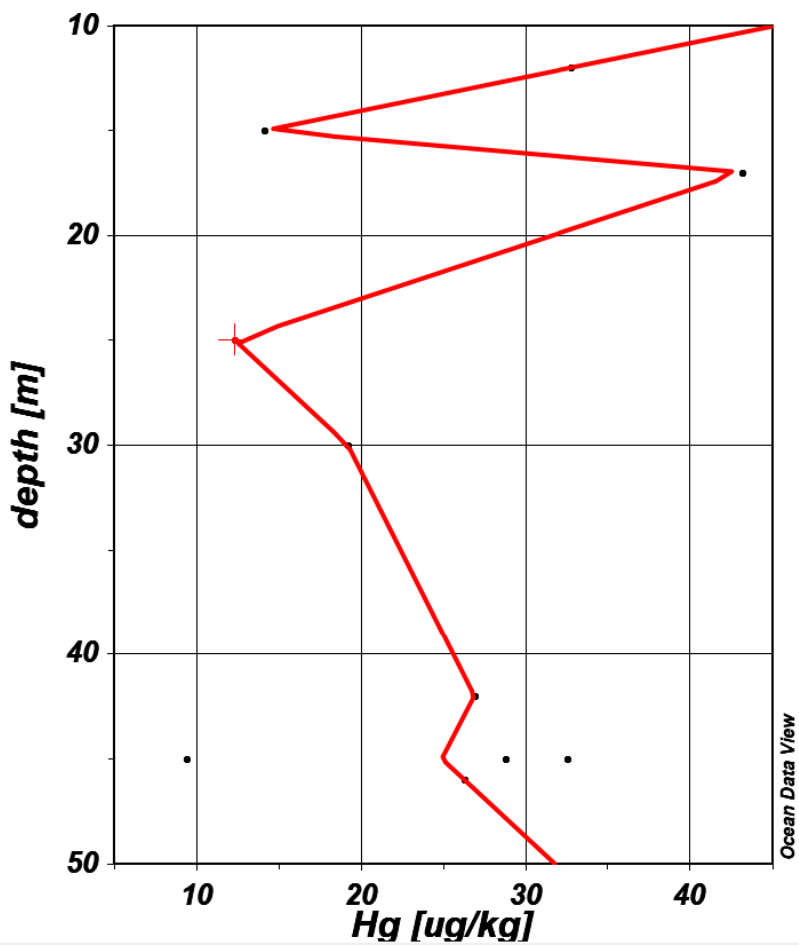


Figura 19. Mapa de dispersión del mar de Siberia Oriental

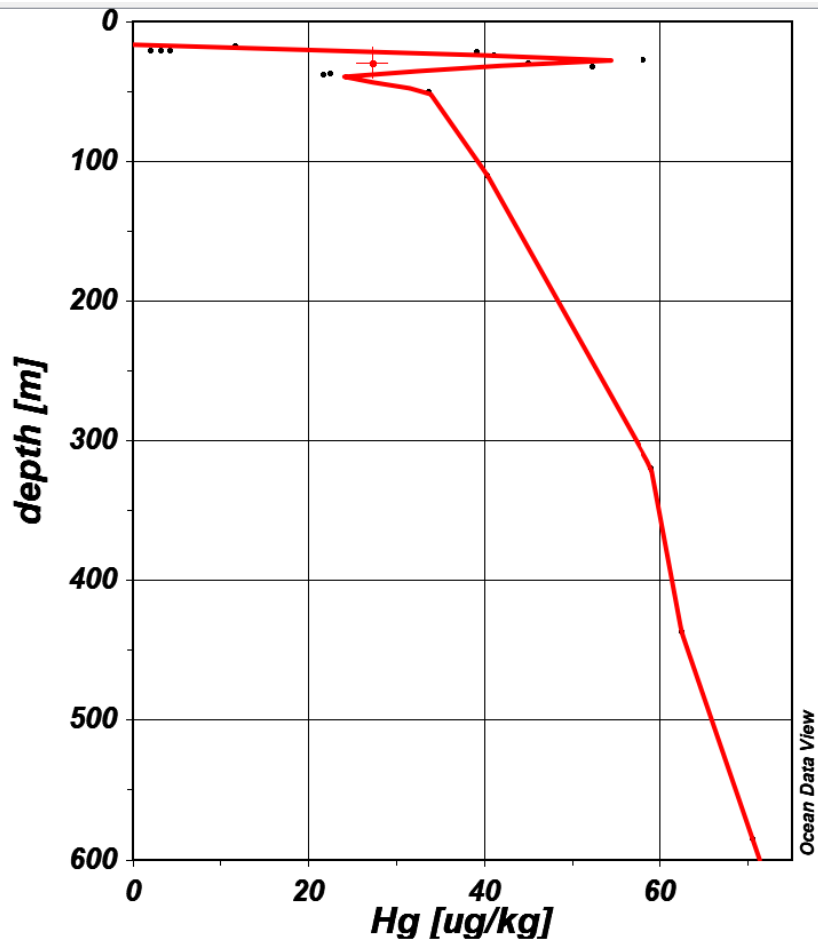


Figura 20. Mapa de dispersión del mar Kara.

Se estudiaron los niveles de mercurio en los sedimentos del mar de Kara, entre 5 y 30 cm para muestras tomadas en el año 2021.

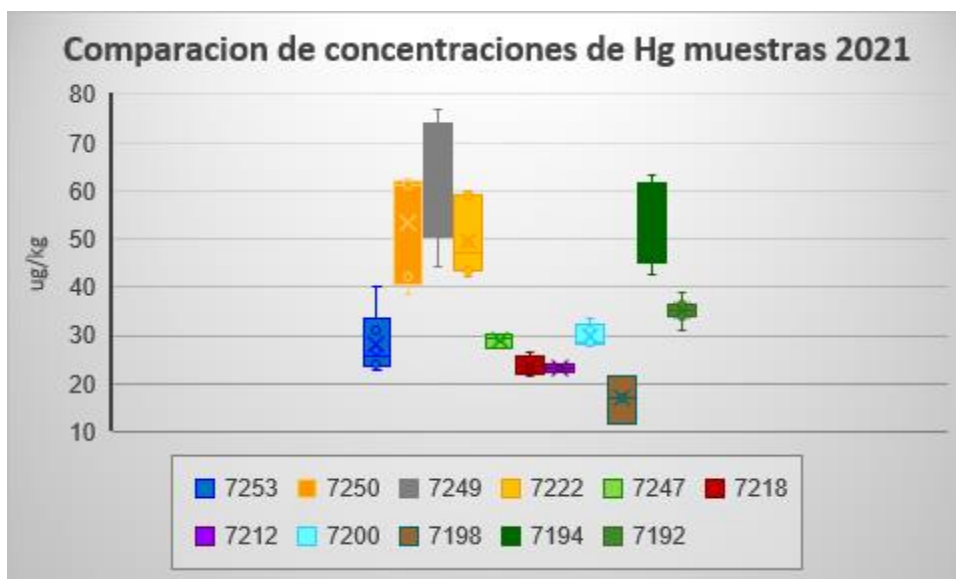


Figura 21. Concentración de Hg diferentes estaciones, año 2021

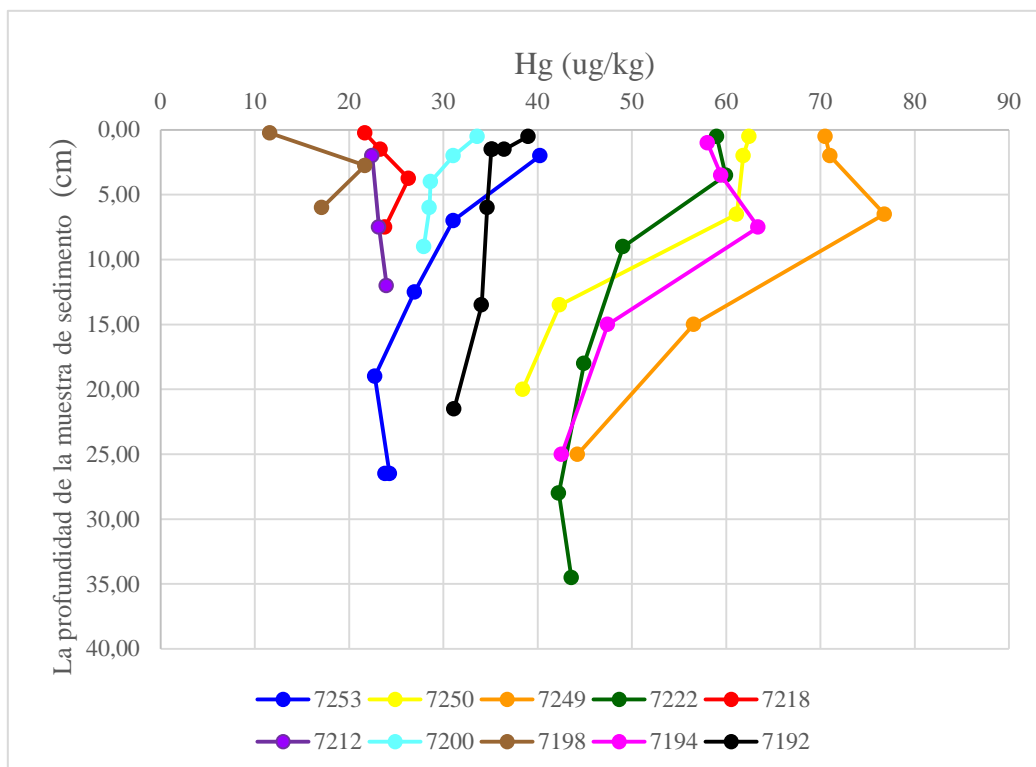


Figura 22. Distribución de las concentraciones de Hg frente la profundidad de la muestra.

A la vista de estos datos, observamos que el valor mínimo de mercurio (11,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) corresponde a la estación 7198 y el máximo (76,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) en la estación 7249.

	2021
Numero de muestras	47
Media( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	39,7
Mediana ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	36,5
Valor mínimo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	11,6
Valor máximo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	76,8
Desviación estándar ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	16,4

Tabla 3. Valores estadísticos de las muestras de sedimento, mar de Kara.

La concentración de mercurio en las muestras de sedimentos de las estaciones 7222; 7249;7250; 7192; 7194; 7198; 7200; 7212; 7218 y 7253, se muestran a continuación en la gráfica 23.

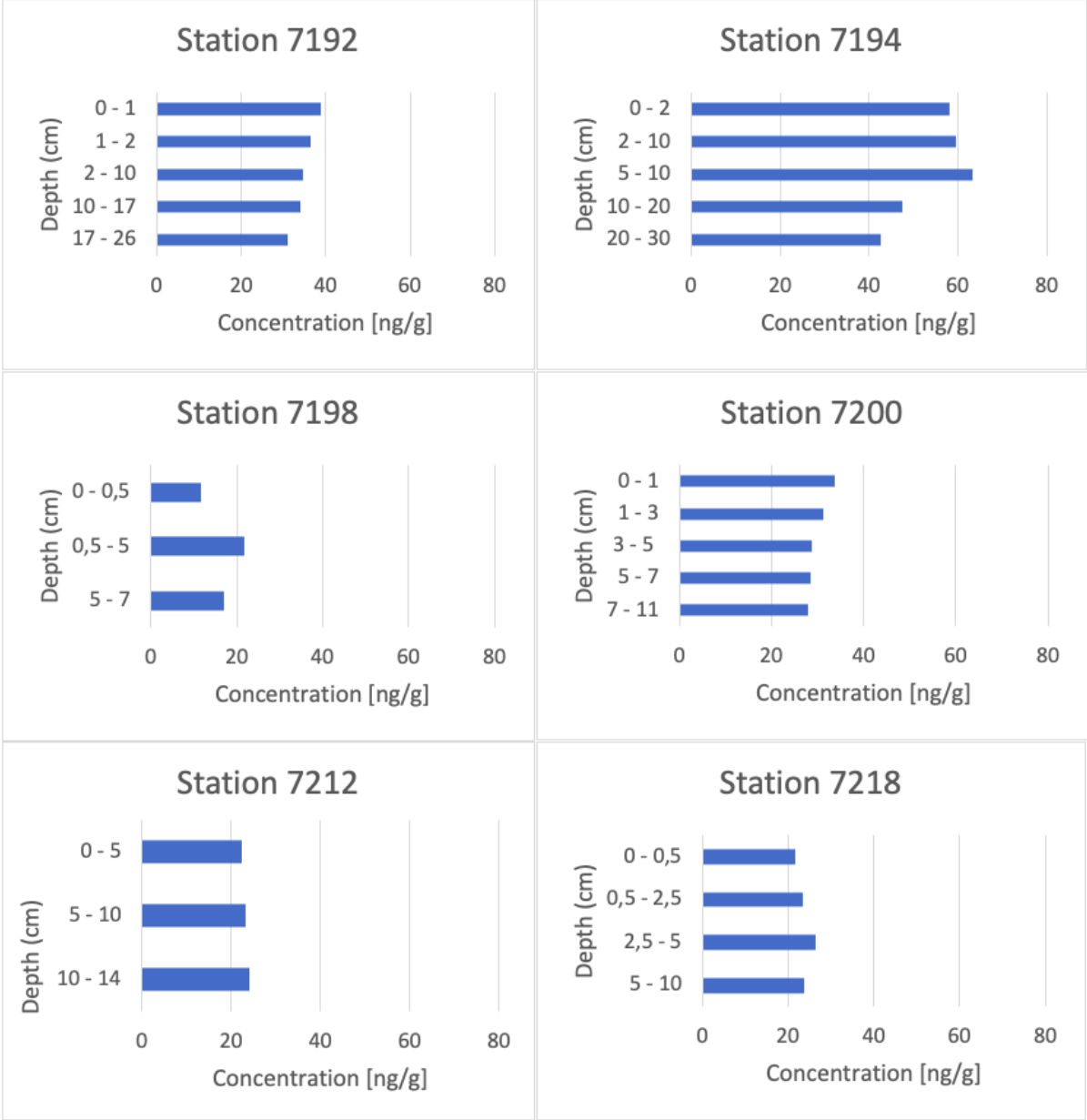


Figura 23. Gráficas comparativas de diferentes estaciones

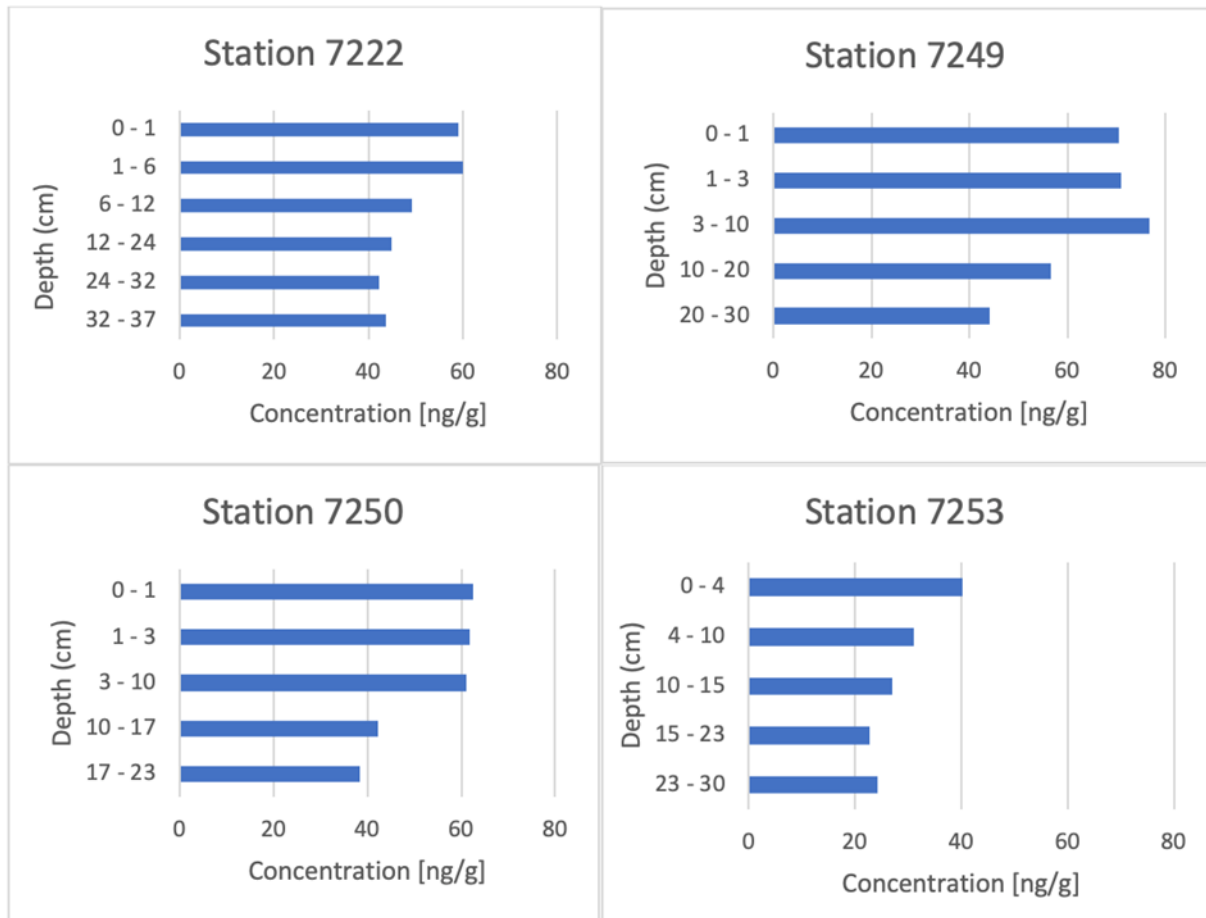


Figura 24. Gráficas comparativas de diferentes estaciones

La tendencia en las gráficas muestra que los sedimentos más superficiales presentan concentraciones más altas de Hg, que los sedimentos más profundos con algunas excepciones, estaciones 7198, 7212 y 7218.

La mayor variación en la concentración a lo largo de la profundidad es de 32,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de la estación 7249, seguida de la estación 7250 con 24,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  y la menor variación es de 1,53  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de la estación 7212, seguida de la estación 7218 con 4,65  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

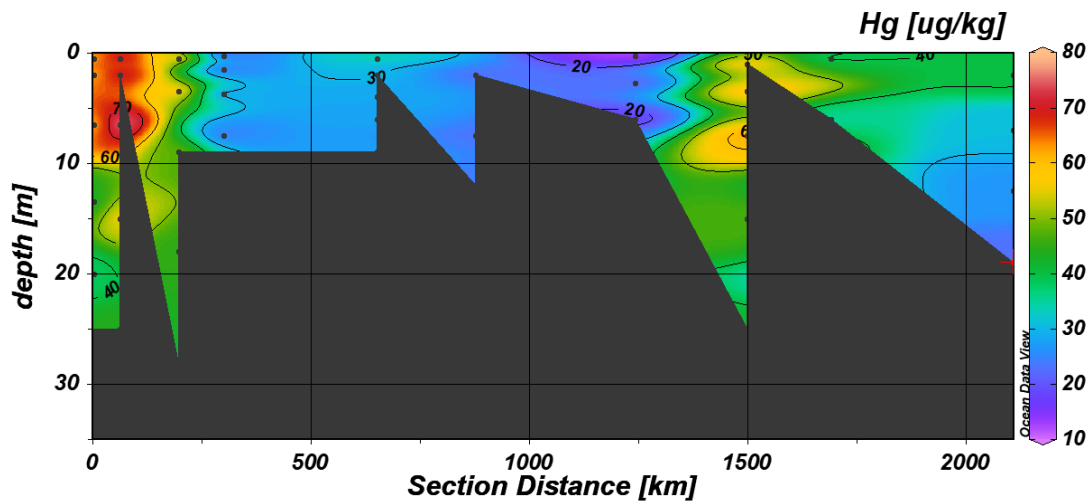


Figura 25. Mapa del perfil de profundidad del Kara sea del Hg.

Se realizó, con el programa ODV, un perfil de relación entre distancia respecto a la costa en Km, profundidad de la toma de muestra y concentración en el sedimento de Hg. De los resultados se puede observar, como en el caso anterior una distribución aleatoria de la presencia de mercurio puede estar relacionada con corrientes marinas y  $T^a$  del agua en cada época de muestreo.



## 7. Plomo

En la determinación del plomo en los distintos tipos de muestras se utiliza la técnica ICPMS. Se analizaron 51 muestras de sedimentos y 62 de muestras de agua con partículas en suspensión, años 2020 y 2021, en diferentes lugares/estaciones de los mares de Kara, Laptev y Siberia Oriental. De las muestras de sedimentos, 17 corresponden al mar de Kara, 10 al mar de Siberia Oriental y 32 al mar de Laptev.

De los resultados obtenidos, como se puede ver en el siguiente gráfico, se observa que el mar de Kara presenta mayores niveles de plomo.

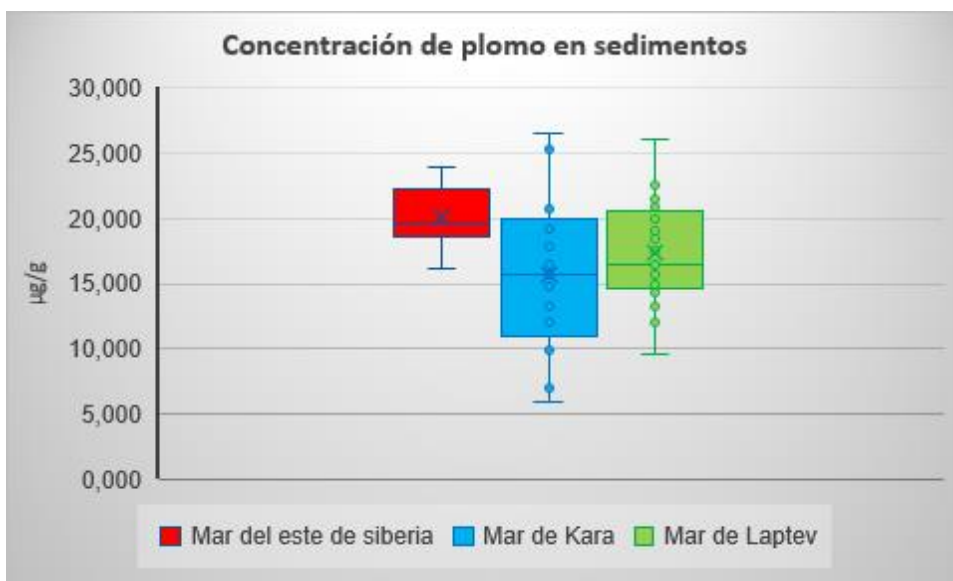


Figura 26. Comparación de la concentración de plomo en los sedimentos en los tres mares de muestreo.

De las determinaciones en las muestras de los tres mares, se calculó la media, mediana, valor más alto, más bajo y la desviación estándar, valores que se recogen en la tabla 4.

	Todos los sedimentos superficiales	Sedimentos mar de Kara	Sedimentos mar de Laptev	Sedimentos de Siberia Oriental
Numero de muestras	62	17	32	10
Media ( $\mu\text{g/g}$ )	17,3	15,7	17,3	20,1
Mediana ( $\mu\text{g/g}$ )	17,8	15,7	17,0	19,7
Valor mínimo ( $\mu\text{g/g}$ )	6	6	9,59	16,2
Valor máximo ( $\mu\text{g/g}$ )	26,6	26,6	26,1	23,9
Desviación estándar ( $\mu\text{g/g}$ )	4,42	6,00	3,63	2,36

**Tabla 4. Valores estadísticos de los sedimentos superficiales correspondientes al plomo.**

Las concentraciones de plomo de los sedimentos superficiales varían entre 6  $\mu\text{g/g}$  en la estación 7011 siendo el mínimo valor y 26,6  $\mu\text{g/g}$  en la estación 7249 el máximo valor

Podemos ver una tendencia creciente de la contaminación de plomo en el mar de Kara al comparar los resultados obtenidos para el año 2020 con el 2021, figura 26:



**Figura 27. Concentraciones de plomo en el mar de Kara años 2020 y 2021.**

En la tabla 5, se reflejan los cálculos de la mediana, valor más alto, más bajo y desviación estándar correspondiente a los años 2020 y 2021. Donde se ve que las concentraciones de plomo varían entre 6  $\mu\text{g/g}$  (mínimo) año 2020 estación 7011 y 26,6  $\mu\text{g/g}$  (máximo) en la estación 7012 para el año 2021.

	Sedimentos mar de Kara 2020	Sedimentos mar de Kara 2021
Número de muestras	7	10
Media ( $\mu\text{g/g}$ )	11,0	19
Mediana ( $\mu\text{g/g}$ )	9,87	18,5
Valor mínimo ( $\mu\text{g/g}$ )	6	12,1
Valor máximo ( $\mu\text{g/g}$ )	16,4	26,6
Desviación estándar ( $\mu\text{g/g}$ )	4,47	4,70

Tabla 5. Valores estadísticos de los sedimentos superficiales correspondientes al plomo en el mar de Kara.

Este aumento pudiera deberse a mayores aportaciones por plataformas petrolíferas presentes en la zona.

Se realizó un mapa de superficie en latitud y longitud donde se representan las zonas de muestreo de cada mar con un código de colores para indicar concentración de plomo en las diferentes estaciones. Siendo la variación en la concentración de plomo entre 22  $\mu\text{g/g}$  (mayor) y 16  $\mu\text{g/g}$  (menor).

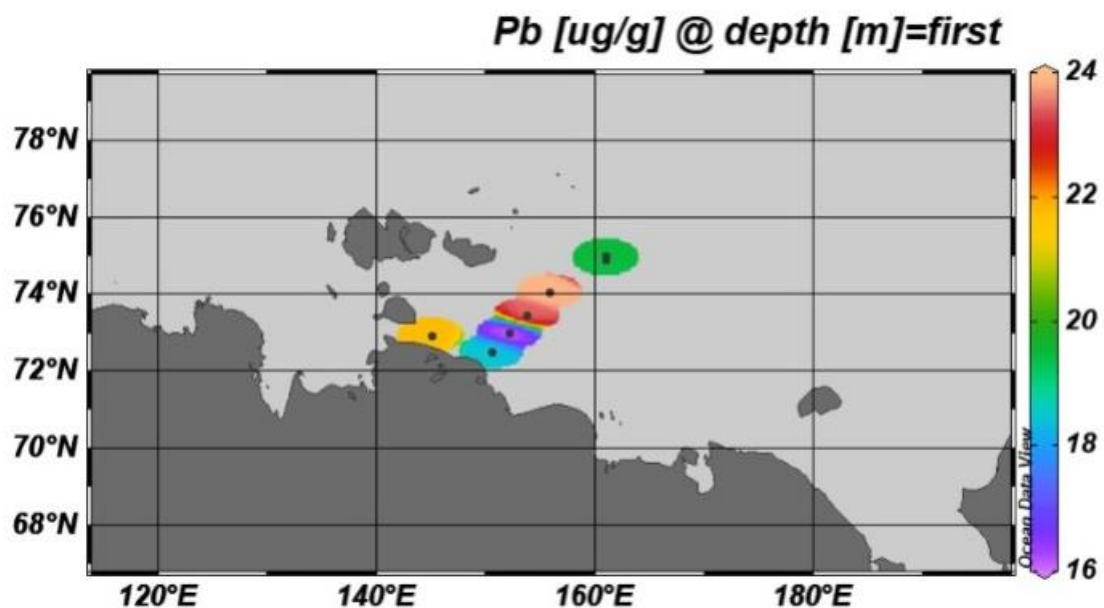


Figura 28. Mapa concentración del Pb en sedimentos superficiales en el mar de Siberia Oriental.

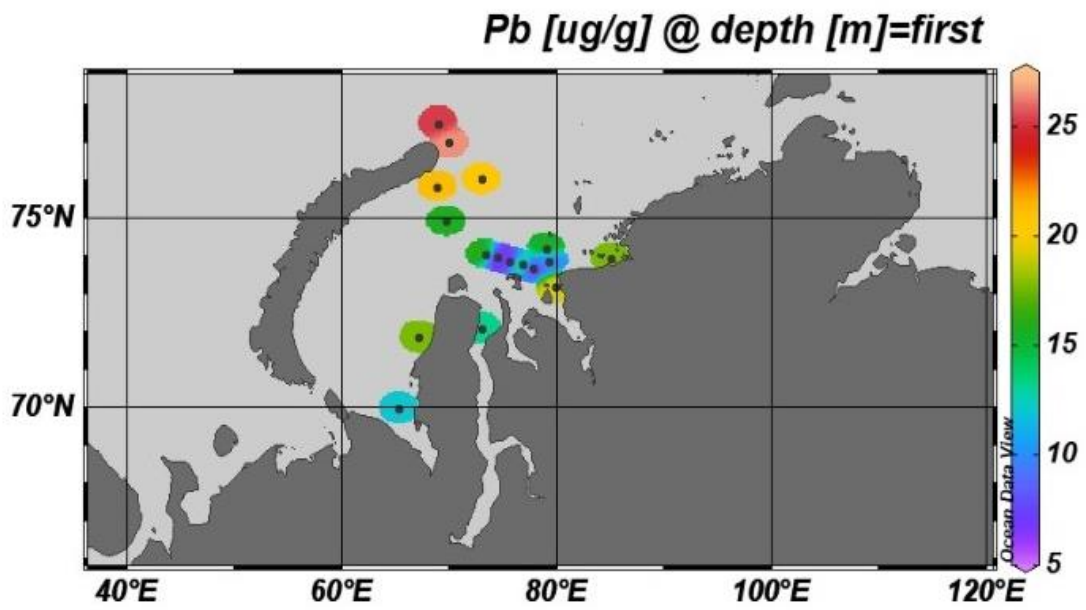


Figura 29. Mapa de concentración del Pb en sedimentos superficiales en el Mara de Kara.

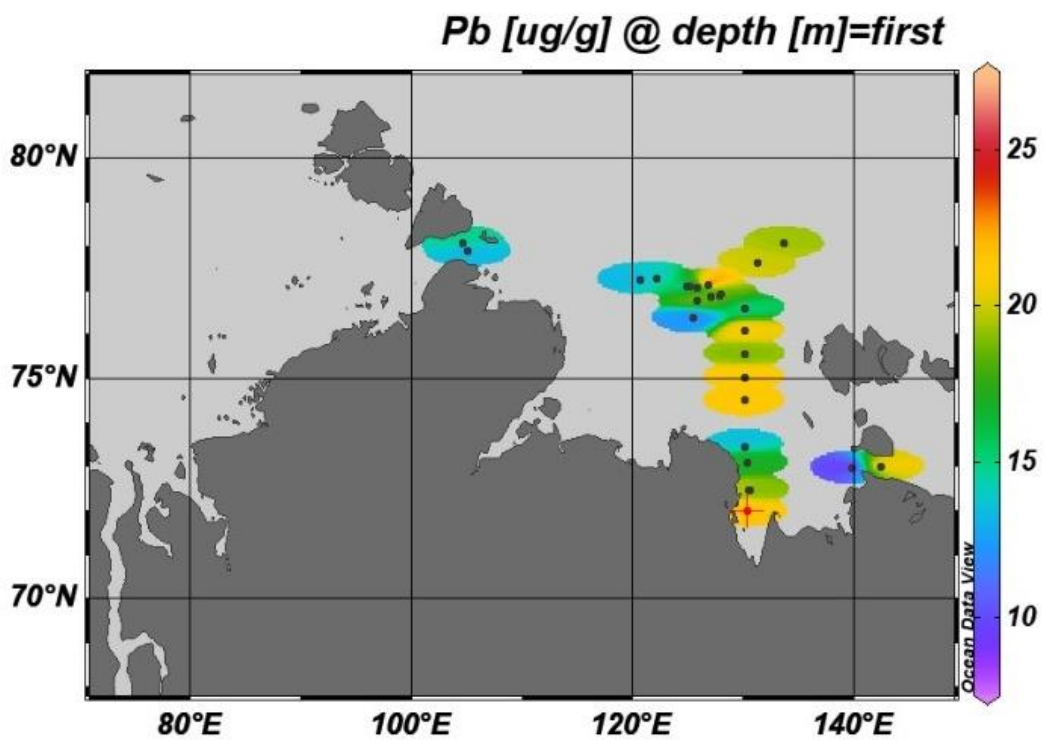


Figura 30. Mapa de concentración del Pb en sedimentos superficiales en el mar de Laptev.

En los siguientes mapas de dispersión se muestran para la profundidad de la columna de agua de toma de muestra del sedimento (hasta 4 cm de espesor), la concentración de Pb encontrado en los tres mares (lugares/estaciones). Donde podemos ver que la concentración de Pb varía aleatoriamente en relación con la profundidad de la columna de agua, lo cual puede ser debido a la influencia de las corrientes y variación de T<sup>a</sup> en los distintos periodos de depósito como ocurre con el mercurio [22].

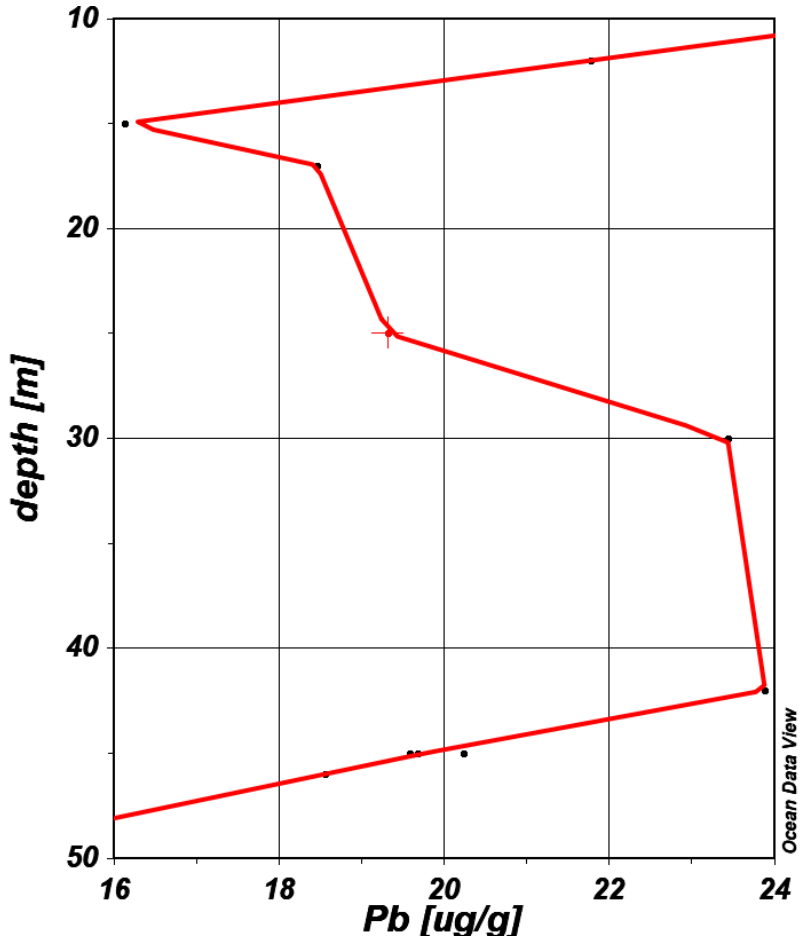


Figura 31. Mapa de dispersión del mar de Siberia Oriental.

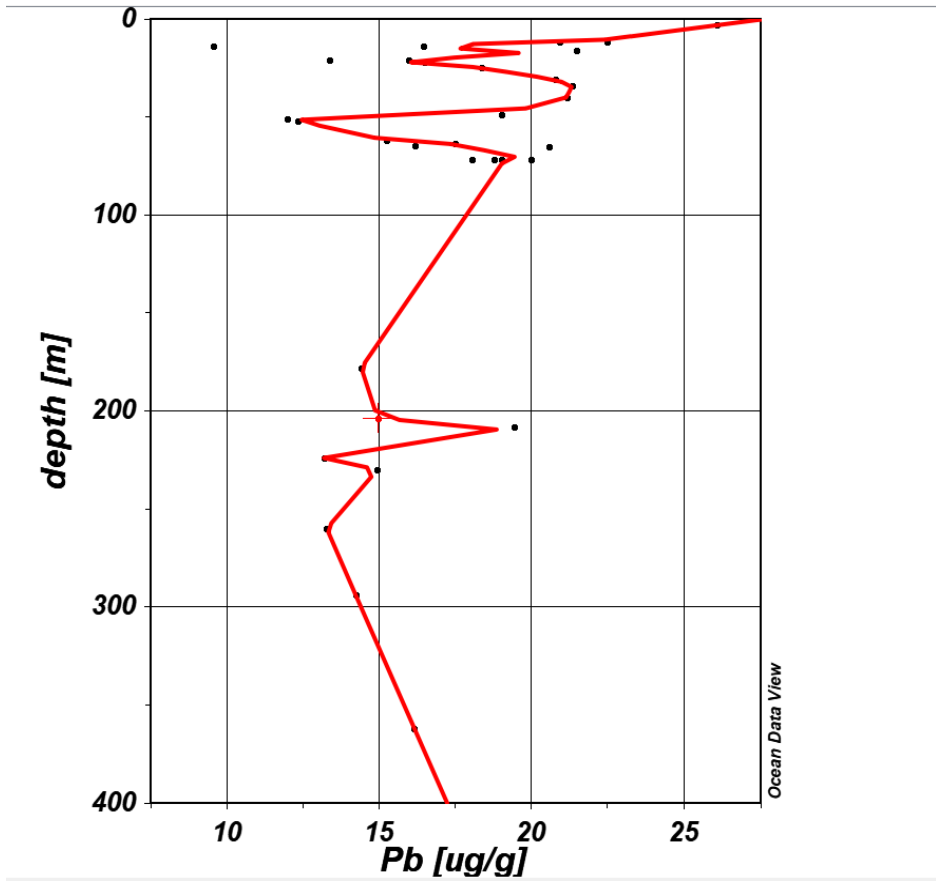


Figura 32. Mapa de dispersión del mar Laptev

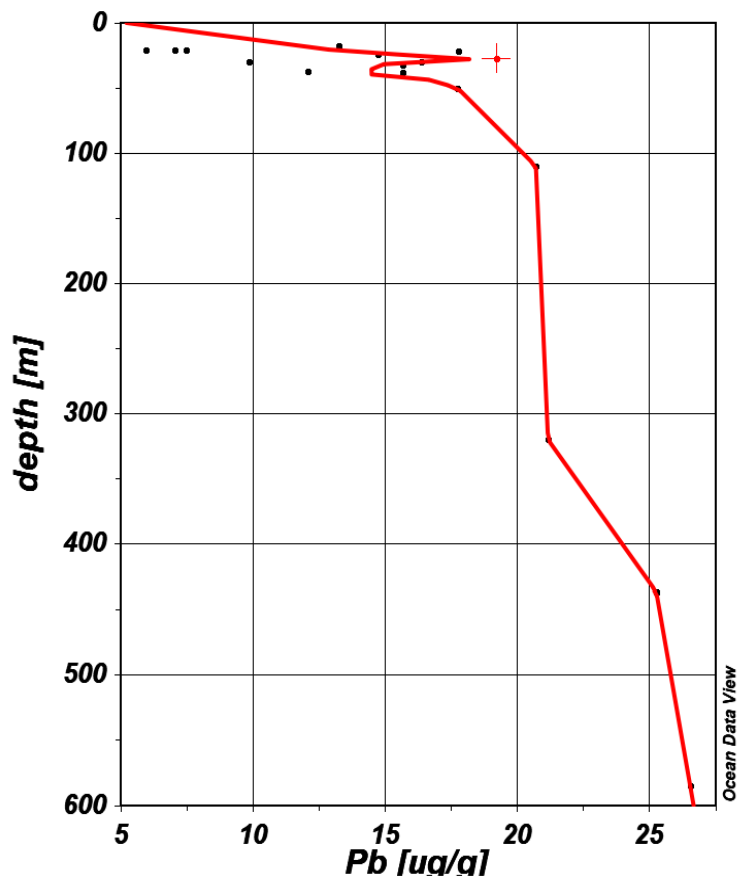


Figura 33. Mapa de dispersión del mar Kara.

En el estudio de las muestras de agua con partículas en suspensión, no se detectaron niveles apreciables de plomo en las siete estaciones muestreadas. Estos resultados se pueden asociar a una mayor dispersión de partículas en el agua que en los sedimentos en los cuales la concentración será más alta.

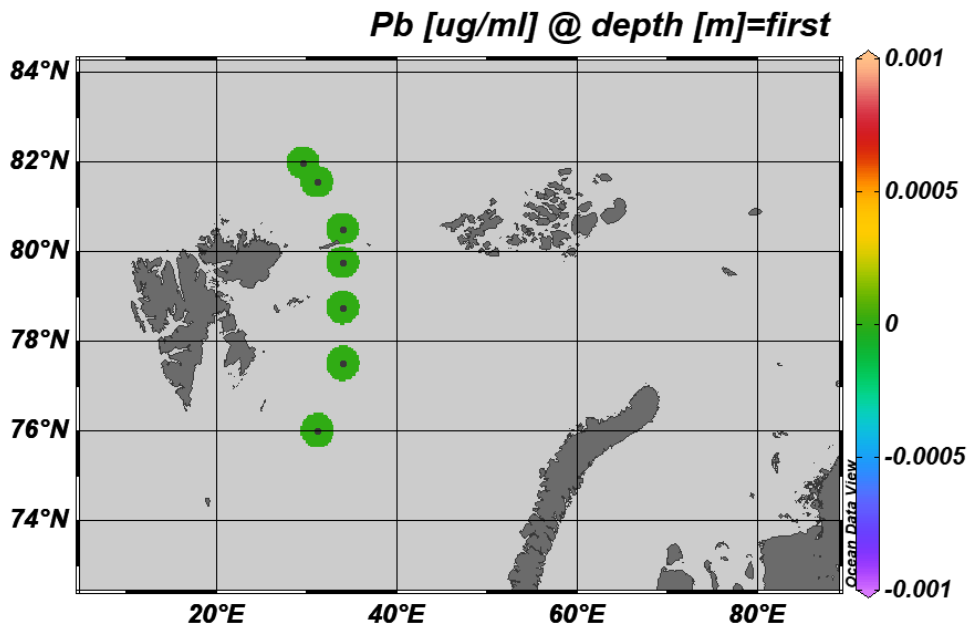


Figura 34. Mapa de concentración a nivel partículas del Pb de las estaciones P1-P7.

## COCLUSIONES

---

- 1) Se ha participado en un trabajo de investigación interdisciplinar entre varios estados, sobre la presencia de metales pesados en zonas marítimas vinculadas a aguas continentales de Noruega y Rusia. En la que mi principal aportación se ha reflejado en el tratamiento de muestra y en análisis de las medidas obtenidas.
- 2) Se ha determinado la contaminación de mercurio y plomo en 113 muestras entre sedimentos marinos y partículas en suspensión en aguas del océano Ártico, habiéndose encontrado un máximo de Hg total en sedimentos  $76,8\mu\text{g/Kg}$  y de Pb de  $26,6\ \mu\text{g/Kg}$  en el mar Kara, costa de Noruega, lo cual en el caso del mercurio, se encuentra por encima de los mínimos que establece la legislación de este país, hasta  $50\ \mu\text{g/Kg}$  y por debajo en el caso del Pb  $55\ \text{mg/Kg}$ .
- 3) No se han detectado cantidades significativas de Pb en las partículas en suspensión de dichas aguas, el análisis de mercurio en este tipo de muestras estaba vinculado a otro grupo investigador por su interés con sistemas bioacumulativos.



## Listado de figuras y tablas

---

### 8. Tablas

Tabla 1. Valores estadísticos de las muestras años 2020 y 2021 .....	31
Tabla 2. Valores estadísticos de muestras superficiales de los años 2020 y 2021.....	32
Tabla 3. Valores estadísticos de las muestras de sedimento, mar de Kara. ....	37
Tabla 4. Valores estadísticos de los sedimentos superficiales correspondientes al plomo. ....	42
Tabla 5. Valores estadísticos de los sedimentos superficiales correspondientes al plomo en el mar de Kara. ....	43

### 9. Figuras

Figura 1. Bioacumulación y Biomagnificación en los animales .....	9
Figura 2. Mapa de todas las zonas estudiadas .....	13
Figura 3. Esquema de Espectrómetro de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado, ICP-MS. ....	15
Figura 4. Esquema del DMA-80 evo.....	19
Figura 5. Imagen de uno de los tubos con sedimentos. La imagen está tomada en la estación de muestreo 7198 el 10 de octubre de 2021.....	22
Figura 6. Imagen del muestreador bajando al océano. La imagen está tomada desde la estación de muestreo 7192 el 7 de octubre de 2021.....	22
Figura 7. Mapa de las zonas de muestreo del mar de Kara.....	23
Figura 8. Mapa de las zonas de muestreo de Siberia Oriental.....	23
Figura 9. Mapa de las zonas de muestreo del mar de Laptev.....	24
Figura 10. Sistema de filtrado. ....	25
Figura 11. Etiquetado y empaquetado de los filtros.....	25
Figura 12. Pretratamiento de las muestras de sedimentos.....	27
Figura 13. Ultraclave y sus diferentes partes.....	28
Figura 14. Comparación concentración Hg año 2020 y 2021 mar de Kara. ....	32
Figura 15. Mapa de concentración del Hg a nivel superficial en el mar de Siberia Oriental .....	33
Figura 16. Mapa de concentración del Hg a nivel superficial en el mar de Kara.....	34
Figura 17. Mapa de concentración del Hg a nivel superficial en el mar de Laptev .....	34
Figura 18. Mapa de dispersión del mar Laptev. ....	35
Figura 19. Mapa de dispersión del mar de Siberia Oriental .....	35
Figura 20. Mapa de dispersión del mar Kara. ....	36
Figura 21. Concentración de Hg diferentes estaciones, año 2021 .....	36
Figura 22. Distribución de las concentraciones de Hg frente la profundidad de la muestra. ....	37

Figura 23. Gráficas comparativas de diferentes estaciones .....	38
Figura 24. Gráficas comparativas de diferentes estaciones .....	39
Figura 25. Mapa del perfil de profundidad del Kara sea del Hg. ....	40
Figura 26. Comparación de la concentración de plomo en los sedimentos en los tres mares de muestreo. .....	41
Figura 27. Concentraciones de plomo en el mar de Kara años 2020 y 2021. ....	42
Figura 28. Mapa concentración del Pb en sedimentos superficiales en el mar de Siberia Oriental. ....	43
Figura 29. Mapa de concentración del Pb en sedimentos superficiales en el Mar de Kara. ....	44
Figura 30. Mapa de concentración del Pb en sedimentos superficiales en el mar de Laptev. ....	44
Figura 31. Mapa de dispersión del mar de Siberia Oriental. ....	45
Figura 32. Mapa de dispersión del mar Laptev .....	46
Figura 33. Mapa de dispersión del mar Kara. ....	46
Figura 34. Mapa de concentración a nivel partículas del Pb de las estaciones P1-P7. ....	47

## Bibliografía

---

1. Moskovchenko, D. v., Kurchatova, A. N., Fefilov, N. N., & Yurtaev, A. A. (2017). Concentrations of trace elements and iron in the Arctic soils of Belyi Island (the Kara Sea, Russia): patterns of variation across landscapes. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(5). <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5928-0>
2. Perryman, C. R., Wirsing, J., Bennett, K. A., Brennick, O., Perry, A. L., Williamson, N., & Ernakovich, J. G. (2020). Heavy metals in the Arctic: Distribution and enrichment of five metals in Alaskan soils. *PLoS ONE*, 15(6). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0233297>
3. Barrie, L. A., Gregor, D., Hargrave, B., Lake, R., Muir, D., Shearer, R., Tracey, B., & Bidleman, T. (1992 Jul 15;122(1-2):1-74). *Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways*.
4. Zaborska, A., Strzelewicz, A., Rudnicka, P., & Moskalik, M. (2020). Processes driving heavy metal distribution in the seawater of an Arctic fjord (Hornsund, southern Spitsbergen). *Marine Pollution Bulletin*, 161. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111719>
5. Muir, D. C. G., Wagemann, R., Hargrave, B. T., Thomas, D. J., Peakall, D. B., & Norstrom, R. J. (1992 Jul 15;122(1-2):75-134). *Arctic marine ecosystem contamination*.
6. McConnell, J. R., & Edwards, R. (2008). *Coal burning leaves toxic heavy metal legacy in the Arctic*. <https://www.pnas.org>
7. Definición.de definición de bioacumulación (consultado el 11 de mayo de 2022) <https://definicion.de/bioacumulacion/>
8. Divulgazeral definición de biomagnificación (consultado el 11 de mayo de 2022) <http://www.azeral.es/divulgazeral/ecotoxicologia/que-es-la-biomagnificacion>
9. Chaulk, A., Stern, G. A., Armstrong, D., Barber, D. G., & Wang, F. (2011). Mercury distribution and transport across the ocean-sea-ice-atmosphere interface in the arctic ocean. *Environmental Science and Technology*, 45(5), 1866–1872. <https://doi.org/10.1021/es103434c>
10. Becker, A., Ng, A. K. Y., McEvoy, D., & Mullett, J. (2018). Implications of climate change for shipping: Ports and supply chains. In *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change* (Vol. 9, Issue 2). Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/wcc.508>

11. Organización Mundial de la Salud. Intoxicación por plomo (consultado el 11 de Julio de 2022)  
[who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health#:~:text=Si%20el%20grado%20de%20exposición,intelectual%20o%20trastornos%20del%20comportamiento.](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health#:~:text=Si%20el%20grado%20de%20exposición,intelectual%20o%20trastornos%20del%20comportamiento.)
12. Charles Gobeil, Robie W. Macdonald, John N. Smith, Luc Beaudin (2001) Atlantic Water Flow Pathways Revealed by Lead Contamination in Arctic Basin Sediments. *Science* Vol. 293, No. 5533. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1062167>
13. Macdonald, R. W., Barrie, L. A., Bidleman, T. F., Diamond, M. L., Gregor, D. J., Semkin, R. G., Strachan, W. M. J., Li, Y. F., Wania, F., Alae, M., Alexeeva, L. B., Backus, S. M., Bailey, R., Bowers, J. M., Gobeil, C., Halsall, C. J., Harner, T., Hoff, J. T., Jantunen, L. M. M., ... Yunker, M. B. (2000). Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. In *The Science of the Total Environment* (Vol. 254).
14. Siegel, F. R., Kravitz, J. H., Galasso, J. J., Siegel, F. R., Kravitz, J. H., & Galasso, J. J. (2001). Arsenic and mercury contamination in 31 cores taken in 1965, St. Anna Trough, Kara Sea, Arctic Ocean. In *Environmental Geology* (Vol. 40). Springer-Verlag.
15. Universidad Autónoma de Madrid. Unidad de Análisis Elemental. Laboratorio de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS). (Consultado el día 1 de julio de 2022)  
<https://www.uam.es/uam/sidi/unidades-de-análisis/unidad-análisis-elemental/icp-ms>
16. Universidad de Burgos. Espectrometría de Masas de Plasma (ICP-MS). (consulta el 1 de julio de 2022)  
<https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/espectrometria/espectrometria-de-masas-de-plasma-icp-ms>
17. Rodolfo, I., & Zamora, D. (2017). VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL ANÁLISIS POR ICP-MS DE METALES PESADOS EN MUESTRAS BIOLÓGICAS. In *BOLETÍN INSTITUCIONAL Bol Inst Nac Salud* (Vol. 23, Issue 8).
18. EPA., U. S. (1998) Method 7473 *Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry*. Washington DC.
19. Gueu, A., Ouffoué, S. K. and Digbéhi, B. Z. (2021) Mercury Concentration profile in sediment cores of a tropical lagoon under high anthropogenic activities around an

Urban City—Abidjan, Côte d'Ivoire, *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 9(5), pp. 83-94.

20. ISO (2004) ISO 5667-19:2004, Water quality - Sampling - Part 19: Guidance on sampling in marine sediments Available at:

<https://www.standard.no/no/Nettbutikk/produktkatalogen/Produktpresentasjon/?ProductID=145057>.

21. Schlitzer, R. (2002). Interactive analysis and visualization of geoscience data with Ocean Data View \$. In *Computers & Geosciences* (Vol. 28). <http://whpo.ucsd.edu/>

22. Gobeil, C., Macdonald, R. W. and Smith, J. N. (1999) Mercury profiles in sediments of the Arctic Ocean basins, *Environmental science & technology*, 33(23), pp. 4194-4198.

### 10. Anexo 1: Protocolo de Freeze-dryer SOP.

#### Freeze-dryer SOP

1. Fetch the rack from freeze-dryer and place in freezer room with your samples on it for at least 24 hours. Samples must be completely frozen prior to freeze drying.
2. Warm up the vacuum pump (~20 minutes before freeze drying):
  - a. Isolate the vacuum pump by closing the valve to freeze-dryer.
  - b. Use the gas ballast control at position 'I'.
  - c. Switch on the freeze-dryer.
  - d. Use "Mode" button on the freeze-dryer screen.
  - e. Select "Warm up vacuum pump" and enter – hear the vacuum pump start.
3. Wait for "Warm up vacuum pump" phase finish.
4. Place the rack with your samples with slightly open lids (to let sublimating water escape) in the freeze-dryer.
5. Close the lid and aeration/drain valve of freeze-dryer.
6. Select "Main Drying" phase.
7. Set the gas ballast control at position 'I' on the vacuum pump during the first 25% of the time that the freeze-drying process takes. If your samples have a lot of water set the gas ballast control at position 'II'. This will minimize water condensation inside the pump.
8. After 25% of freeze-drying time has passed set the gas ballast at position '0' on the vacuum pump.
9. At the end of the "Main Drying" phase switch to "Final Drying" phase.
10. "Final Drying" phase is used to check if your samples are dry. Vacuum reading should be stable for ~30 sec during "Final Drying" phase.
11. At the end of "Final Drying" phase select "Standby" to finish the freeze-drying process.
12. Open aeration/drain valve to vent the system and place a syringe filter over the hose during venting stage. When the filter falls off take off your samples and close the vacuum valve.

13. Operate the vacuum pump for 15 minutes with the gas ballast control at position 'I' and vacuum valve closed.
14. Select "Defrosting ice condenser" to melt the ice that built up on the ice condenser.
15. Defrosting should be performed without a lid on the chamber.
16. After completion of defrosting process, the condensate must be drained off through the aeration/drain valve and any residual water must be removed from the ice condenser chamber with wipes.
17. Leave the system without a lid on the chamber when not in use. Lid should be stored upside down to minimize cracks that could lead to poor vacuum.

## 11. Anexo 2: Protocolo de homogenización de sedimentos

### Sediment Grinding Procedure

#### MATERIALS:

PEEK mortar and pestles (3 each)

5% HNO<sub>3</sub> solution

MilliQ water

Plastic spoon/tool

Small plastic vials, acid washed – storage

Waste container

Weighing paper

Before Use / Cleaning procedure:

- 1) In fumehood (because of HNO<sub>3</sub>)
- 2) Rinse thoroughly w/MQ water
- 3) Squirt w/ 5% HNO<sub>3</sub> solution into the mortar getting all sides by using the pestle
- 4) Rinse the pestles w/ 5% HNO<sub>3</sub> solution
- 5) Discard HNO<sub>3</sub> into waste container
- 6) Rinse both mortar and pestle thoroughly and at least 3 times w/ MQ.
- 7) Set to dry, covered

- 1) Acid wash small plastic vials, in 1.2M HCl overnight, rinse thoroughly w/MQ and dry

For each freeze-dried sample:

- 1) Using the pestle, scrape the sides of the 15mL falcon tube to dislodge sediment from sides.
- 2) Attempt to grind slightly inside the 15mL tube to loosen sediment and avoid sediment flying out.
- 3) Pour enough sample into the mortar – do not pour too much to overflow the mortar.
- 4) Grind the sample – being careful of larger pieces that may cause sediment to fly out of the mortar
- 5) When finished, pour sample onto weighing paper and weigh
- 6) Record weight for sample
- 7) Quantitatively transfer to small plastic vial for storage.



- a. If more sample in 15mL tube, continue grinding procedure
  - b. Sum up weights of sample for total sample weight if pt. a was done again
- 8) Repeat cleaning procedure of mortar and pestle before next sample

**NB: Be careful not to contaminate the MQ or HNO<sub>3</sub> solution! Keep covered w/ plastic bag. There may be sediment on gloves, surfaces, and tool.**

## 12. Anexo 3: Protocolo de lavado de los tubos de teflón.

### Washing protocol tubes:

1. Washing with MQ Water
2. 1M HCL for one day
3. Wash with MQ Water
4. HNO<sub>3</sub> 1M for one day
5. Oven 50°C for one day
6. Washing with MQ Water