

Datació de *Posidonia oceanica* mitjançant ^{210}Pb

Projecte Final de Carrera de Ciències Ambientals
(2011-2012)

Nil Alvarez Segura

Director: Dr. Jordi Garcia Orellana

Co-director: Dr. Pere Masqué Barri

Bellaterra, 3 de Setembre de 2012

A la gent que m'envolta

Taula de continguts

Taula de continguts	v
Llista de figures	vii
Llista de taules	viii
Agraïments	ix
Prefaci	xi
1.- INTRODUCCIÓ	15
1.1 POSIDONIA OCEANICA	17
1.1.1. MATTE	18
1.1.2. IMPORTÀNCIA COM A ECOSISTEMA	19
1.1.3. LA POSIDONIA OCEANICA COM A BIOINDICADOR	19
1.1.4. DEGRADACIÓ DELS ECOSISTEMES DE POSIDONIA OCEANICA	19
1.2 RADIOACTIVITAT NATURAL	21
1.2.1. FONTS DE RADIOACTIVITAT NATURAL	21
1.2.2. CADENES NATURALS DE DESINTEGRACIÓ RADIOACTIVA	22
• Equilibri secular i desequilibris radioactius	23
1.3 MÈTODES DE DATACIÓ MITJANÇANT RADIONÚCLIDS NATURALS I ARTIFICIALS	25
1.3.1. MÈTODE DEL ²¹⁰ Pb	26
• Cicle del ²¹⁰ Pb	26
• Models de datació amb ²¹⁰ Pb	28
i) CF:CS (Constant Flux: Constant Sedimentation)	30
ii) CIC (Constant Initial Concentration)	30
iii) CRS (Constant Rate of ²¹⁰ Pb Supply)	31
1.3.2. MÈTODE DEL ¹³⁷ Cs	33
2.- MATERIALS I MÈTODES	35
2.1 MOSTREIG	37
2.1.1. ZONA DE MOSTREIG	38
2.2 PRETRACTAMENT DE LES MOSTRES	39
2.3 MÈTODES ANALÍTICS	40
2.3.1. DETERMINACIÓ DE ²¹⁰ Pb	40
• Procediment analític	40
i) Testimoni	40
ii) Rizoma	41
	v

• Espectrometria alfa i quantificació d'activitat	42
2.3.2. DETERMINACIÓ GAMMA	44
• Pretractament de les mostres	44
• Espectrometria gamma	44
2.3.3. DETERMINACIÓ DEL CARBONI ORGÀNIC I INORGÀNIC	45
• Pretractament de les mostres	45
• Mètode analític	45
3.- RESULTATS I DISCUSSIÓ	47
3.1 RIZOMES DE POSIDONIA OCEANICA	49
3.1.1. RIZOMES 1 I 2	49
3.1.2. RIZOMA 3	51
3.2 TESTIMONI DE LA PRADERIA DE POLLENÇA	55
3.2.1. DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT DE ^{210}Pb I ^{226}Ra EN LA PRADERIA DE <i>POSIDONIA OCEANICA</i>	55
• ^{137}Cs	61
• ^{40}K	62
3.2.2. DETERMINACIÓ DEL CARBONI ORGÀNIC I INORGÀNIC	63
3.2.3. DETERMINACIÓ DEL MODEL D'EDAT A PARTIR DE LES CONCENTRACIONS DE $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$	65
3.2.4. VARIACIONS DELS RITMES DE SEDIMENTACIÓ A LA BADIA DE POLLENÇA	67
4.- CONCLUSIONS I PERSPECTIVES DE FUTUR	69
4.1 CONCLUSIONS	71
4.2 PERSPECTIVES DE FUTUR	72
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	73

Llista de figures

Figura 1.1: Distribució mundial de la <i>Posidonia oceanica</i>	17
Figura 1.2: Esquema del matte d'una pradera de <i>Posidonia oceanica</i>	18
Figura 1.3: Cadenes naturals de desintegració radioactiva	23
Figura 1.4: Mètodes de datació absoluts i relatius en funció de l'edat de la mostra	25
Figura 1.5: Cadena de desintegració natural del ^{238}U	27
Figura 1.6: Mecanismes pels quals el ^{210}Pb arriba als sediments	28
Figura 2.1: Testimoni del <i>matte</i> i rizoma de <i>Posidonia oceanica</i>	37
Figura 2.2: Zones de mostreig de les mostres analitzades en aquest estudi	38
Figura 2.3: Preparació de les seccions del testimoni amb un ganivet ceràmic	39
Figura 2.4: Típic espectre obtingut en mesures de Po.	42
Figura 2.5: Espectre gamma obtingut d'una mostra que conté diferents emissors gamma	45
Figura 3.1: Activitat de ^{210}Pb de les diferents seccions del rizoma 1.	51
Figura 3.2: Activitat de les diferents seccions del rizoma 3 de Pollença	52
Figura 3.3: Activitat de ^{210}Pb ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de les diferents seccions del testimoni	57
Figura 3.4: ^{210}Pb ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) en front a la massa seca acumulada.	58
Figura 3.5: Interpretació de la part més profunda del perfil	60
Figura 3.6: Activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de ^{40}K en funció de la profunditat (cm).	62
Figura 3.7: Percentatge, en relació al pes sec, de carboni orgànic i inorgànic	64
Figura 3.8: Relació entre l'activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) i el percentatge de carboni orgànic i inorgànic	64
Figura 3.9: Activitat del ^{210}Pb en excés en funció de la massa seca acumulada	65
Figura 3.10: Edat de formació de cada secció segons el model CF:CS.	66
Figura 3.11: Percentatge de carboni orgànic i inorgànic al llarg del temps.	67
Figura 3.12: Situació de la zona de mostreig en el golf de Pollença.	68

Llista de taules

Taula 2.1: Característiques dels detectors alfa utilitzats	42
Taula 2.2: Fons i eficiència dels detectors utilitzats en aquest treball.	43
Taula 3.1: Activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de les diferents seccions del rizoma 1	50
Taula 3.2: Activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de les diferents seccions del rizoma físic de Pollença	52
Taula 3.3: Activitat total ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de les diferents seccions del testimoni	56
Taula 3.4: Activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) obtinguda per espectrometria gamma	59
Taula 3.5: $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ tenint en compte el Pb de base calculat a partir d'espectrometria gamma	60
Taula 3.6: Percentatge de carboni orgànic i inorgànic present en cada mostra	63

Agraïments

En primer lloc voldria agrair al Jordi Garcia-Orellana l'esforç i dedicació que ha mostrat des del dia que vaig decidir tirar endavant aquest projecte, i donar-li les gràcies per haver-me donat la oportunitat de treballar amb el seu equip.

Per altre banda, agrair al Pere Masqué per haver-me introduït al món de la radioactivitat ambiental, i pel punt de vista aportat en certs aspectes del treball.

En general, voldria donar les gràcies també a tots els integrants que formen el grup de treball del Laboratori de Radioactivitat Ambiental, on he passat tantes hores en la seva companyia, i molt especialment al Joan Manel Bruach, qui ha tingut una paciència infinita i m'ha ajudat sempre que li he demanat.

Agrair també a l'Antonio Tovar per facilitar-nos part de les mostres que han fet possible aquest treball, i a la Núria Marbà, que ha participat activament tant en la recollida de mostres com en algunes de les anàlisis.

Voldria fer una menció especial també a tots els amics i amigues amb els que he compartit moments inoblidables al llarg de la carrera.

A la Marina, que ha estat el més gran suport aquest últim any, i que m'ha ajudat sempre que l'he necessitat.

Per últim, a la meua família, que fan possible tot això i que recolzen totes les decisions que prenc.

A tots, moltes gràcies.

Prefaci

Les fanerògames marines són organismes indispensables a les aigües poc profundes de gairebé totes les costes del món. La seva importància rau en la gran diversitat biològica que hostatgen i en la multitud de funcions que desenvolupen. En les darreres dècades s'ha anat afermant el reconeixement de l'impacte que les praderies de fanerògames marines tenen en l'estabilitat i en la morfologia de les zones costaneres (Scoffin, 1970; Harlin et al., 1982; Hemminga i Nieuwenhuize, 1990), i de la importància del seu paper ecològic en els ambients litorals com a protecció i font d'aliment per a una gran diversitat d'organismes (Howard et al., 1989; Bell i Pollard, 1989; Heck et al., 1995).

Actualment molts ecosistemes de fanerògames marines del món són sotmesos a situacions de gran pressió ambiental com a resultat de l'alteració del seu entorn (Pérès i Picard, 1975; Orth i Moore, 1983; Phillipart i Dijkema, 1995; Short i Burdick, 1996; Short et al., 1996; Short i Wyllie-Echevarria, 1996). A la Mediterrània, també s'han observat clars símptomes de regressió dels ecosistemes dominats per praderies de fanerògames marines (Marbà et al., 1996).

El problema bàsic que es presenta per a l'adiant interpretació de les causes de les variacions observades en l'actual distribució i abundància de fanerògames marines és l'absència d'informació respecte a la seva estabilitat natural i a les fluctuacions de les seves poblacions al llarg de períodes d'escala temporal mitjana (dècades) i gran (segles), així com respecte als factors que les governen (tant relacionats amb la biologia de la planta com amb el seu entorn).

Aquesta manca de coneixements és causada, en gran mesura, per l'escàs camí recorregut pels estudis centrats en sistemes de fanerògames marines (inexistents abans dels anys setanta); entre ells, són comptats els que han inclòs un programa de seguiment prolongat en el temps i, a més, la majoria han tingut d'objecte d'estudi zones on s'han apreciat o sospitat canvis ambientals causats per l'home.

El principal problema que es presenta alhora d'estudiar l'evolució de comunitats de fanerògames marines, és que totes aquelles que han desaparegut en el passat, ho han fet sense deixar cap rastre en el registre sedimentari, a diferència de moltes altres comunitats bentòniques (mol·luscs, foraminífers, etc.). Aquesta circumstància exclou la possibilitat d'obtenir informació sobre les causes de la desaparició a partir de registres paleoecològics.

Tanmateix, hi ha una notable excepció; les praderies de la fanerògama marina endèmica mediterrània *Posidonia oceanica*, les quals formen unes massives estructures rizomàtiques procedents del creixement dels seus òrgans hipogeus. Tant

els pecíols com els rizomes i arrels d'aquesta planta són altament resistents a la descomposició i donen lloc a la formació d'un dipòsit orgànic conegut com *matte* o mata (Boudouresque i Meinesz, 1982) que pot persistir en el sediment durant uns quants milers d'anys (Boudouresque et al., 1980; Romero et al., 1994; Mateo et al., 1997; Mateo et al., 2001). L'estratigrafia d'aquests dipòsits, el gruix dels quals pot arribar a mesurar diversos metres, reflexa de forma precisa la cronologia de la deposició de la *Posidonia oceanica* (Mateo et al., 1997; Mateo et al., 2001), fet que ens pot permetre l'estudi de l'evolució al llarg del temps de la praderia en qüestió.

La *Posidonia oceanica* ens hauria de permetre, per tant, realitzar estudis sobre l'evolució de comunitats al llarg del temps. La possibilitat de datar una comunitat d'organismes de *Posidonia oceanica* ens obriria les portes a un món de possibilitats; entendre el seu creixement o decreixement, relacionar-lo amb paràmetres fisicoquímics de l'ecosistema on habiten, crear models ecològics, aplicar mesures de prevenció a zones amb forta pressió antròpica, permetre comparar episodis històrics (industrials, demogràfics,...) amb ritmes de creixement més o menys accelerats de la praderia en un indret en particular...

Així doncs, l'objectiu d'aquest projecte serà el de determinar, de manera pionera, la viabilitat de la datació del creixement de la *Posidonia oceanica* a partir de mesures de ^{210}Pb en diferents fragments de tija i/o d'un testimoni del *matte* d'una praderia de *Posidonia oceanica*, oferint doncs una eina molt valuosa per a l'estudi de l'ecologia d'aquesta fanerògama marina.

A partir de la datació del rizoma, es vol donar també un mètode més acurat per a establir l'edat dels individus vius de *Posidonia oceanica* que el que s'utilitza clàssicament, que consisteix en el recompte d'anells del rizoma.

1.- INTRODUCCIÓ

L'eutrofització causada per la creixent càrrega de nutrients en el medi, s'accepta com a la causa principal per explicar la regressió de les praderies de fanerògames marines (Duarte, 1995). En molts altres casos, no obstant, les fluctuacions en l'abundància de fanerògames marines resta sense explicació i ha donat lloc a diverses hipòtesis alternatives (Nienhuis, 1983; Cambridge et al., 1986) algunes de les quals diuen que seria una excessiva simplificació atribuir sempre les actuals fluctuacions a pertorbacions relacionades amb l'activitat antròpica.

Investigacions recents suggereixen que moltes espècies marines poden presentar cicles naturals de llarg període en els seus patrons d'abundància. Tals fluctuacions romanen encara inexplicades, però se les relaciona amb cicles del nostre sistema planetari a través del seu impacte en la circulació atmosfèrica i oceànica (Lindeboom et al., 1995).

Sigui com sigui, sembla clar que les praderies de la fanerògama marina *Posidonia oceanica* han experimentat un retrocés al llarg de les últimes dècades (Pergent et al., 2009). És per això, que qualsevol eina que faciliti l'estudi del seu habitat i de la seva ecologia pot ser de gran ajuda per a entendre quins factors han portat a la recessió d'aquesta espècie.

1.1 POSIDONIA OCEANICA

La *Posidonia oceanica* és una espècie endèmica del Mediterrani, i es tracta de la fanerògama més estesa de la regió. Pertany a la família Posidoniaceae i les seves característiques son semblants a les



Figura 1.1: Distribució mundial de la *Posidonia oceanica* (Barba, 2011)

de les plantes terrestres.

Té una alçada de la volta foliar de 40-50 cm, però pot arribar a superar el metre, les fulles tenen forma de cinta i una amplada de 5 a 12 mm i ha colonitzat des d'aigües poc profundes fins a 30 o 40 m de profunditat (en funció de la llum que li arriba).

És una espècie de vida llarga, però que creix molt lentament. Els feixos poden viure fins a 30 anys i provenen del rizoma, que pot créixer horitzontalment ($1-5 \text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$) o bé verticalment (vora $1 \text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$) (Pergent et al., 2009).

La seva població està en regressió a prop de les zones urbanes, i s'estima que en els últims 100 anys la seva extensió ha disminuït en un 10% (Pergent et al., 2009), tot i que

la *International Union for Conservation of Nature* (IUCN) considera que no està amenaçada.

Aquesta fanerògama marina forma praderes submarines que tenen una notable importància ecològica, ja que serveixen tant de refugi com d'aliment de moltes espècies alhora que juguen un important paper en la protecció de la línia de costa en front a l'erosió.

1.1.1 Matte



Figura 1.2: Esquema del *matte* d'una pradera de *Posidonia oceanica* (Barba, 2011)

El creixement vertical dels rizomes dóna lloc a la formació d'una estructura anomenada *matte*, que està formada per un entramat d'arrels i rizomes morts entre els quals hi queden atrapats els sediments.

La part superior del *matte* està formada per individus vius, i per sota d'aquesta capa hi trobem un testimoni cronològic de l'evolució de la pradera ja que la velocitat de descomposició dels rizomes d'aquesta espècie de

fanerògama en concret és molt més lenta que la resta, fet que permet que es mantinguin a dins del *matte* durant mil·lennis.

La formació del *matte* està directament relacionada amb el creixement de la praderia; és així un testimoni de l'evolució històrica de la praderia de *Posidonia oceanica* que el forma. D'altra banda, el ritme de formació del *matte* està directament relacionat amb el ritme de sedimentació, ja que una velocitat de sedimentació alta pot arribar a asfixiar i matar la planta, mentre que una sedimentació excessivament lenta pot portar a que els rizomes es desprenguin per una falta de substrat, i per tant a una regressió de la pradera.

Per tant, els factors que defineixen el ritme de creixement del *matte* són tant la pròpia *Posidonia oceanica*, que al morir aporta matèria orgànica, com la sedimentació pròpia de la zona d'estudi, la qual pot estar causada per efectes naturals o antròpics (p.e. per la desembocadura d'un riu o per abocaments urbans).

1.1.2 Importància com a ecosistema

Les praderes de *Posidonia oceanica* son un dels ecosistemes més importants del Mediterrani ja que en l'ecosistema costaner, la *Posidonia oceanica* juga un paper fonamental degut a diverses raons:

- Degut al seu desenvolupament foliar allibera fins a 20 L·d⁻¹ d'oxigen per metre quadrat de praderia.
- Aporta biomassa tant als ecosistemes propers com a altres més profunds.
- És zona de refugi i de reproducció per a molts peixos, cefalòpodes, gasteròpodes, equinoderms,...
- Gràcies a les arrels dels rizomes consolida el fons marí de les costes i ajuda a reduir el transport de sediments deguts a les corrents. Alhora actua com a barrera, atenuant la força dels corrents marins i prevenint així l'erosió costera.
- Les fulles mortes que són arrossegades fins a la línia de costa disminueixen l'impacte de les onades i minimitzen així el seu efecte erosiu.

1.1.3 La *Posidonia oceanica* com a bioindicador

Aquesta espècie de fanerògama marina presenta moltes de les característiques pròpies d'un bon bioindicador; cicle de vida llarg, espècie bentònica, estesa per tota la regió, capacitat d'absorbir substàncies contaminants en el seu teixit i sensible als canvis ambientals.

Degut a això i a la facilitat que presenta a l'hora de ser mostrejada, la *Posidonia oceanica* s'ha utilitzat per a determinar la qualitat ambiental de les aigües que habita (Pergent-Martini et al., 2005)

1.1.4 Degradació dels ecosistemes de *Posidonia oceanica*

La franja costanera del mar és utilitzada des de l'antiguitat per l'ésser humà per a desenvolupar-hi les seves activitats: obtenció d'aliments i altres recursos, lloc d'esbarjo, abocador de residus, via de comunicació, etc. És evident que aquestes activitats i processos tenen conseqüències, les quals es veuen reflectides en la vida i l'estructura dels ecosistemes marins.

Els prats marins, no només els de *Posidonia oceanica*, són un clar exemple d'aquesta degradació; són un dels hàbitats més afectats per aquests impactes, ja que es troben molt propers a la costa i a més es caracteritzen per ser molt sensibles i fràgils.

Els danys observats en els prats de fanerògames marines en les últimes dècades ens indiquen que aquests ecosistemes s'estan enfrontant a una crisi causada principalment per dos aspectes: d'una banda, les pressions de les activitats antròpiques a les zones costaneres i, per l'altra, l'augment de la freqüència i la intensitat dels desastres naturals com ara huracans, tsunamis, etc. (Orth et al., 2006). Aquesta última causa però, no afecta l'àmbit de la Mediterrània, i per tant tampoc les seves praderies.

Si no es canvien certs comportaments, la perspectiva no és optimista, ja que la capacitat de resposta d'aquests ecosistemes és lenta degut al seu lent creixement.

Tot i que l'objectiu principal d'aquest projecte no és analitzar les diferents causes que generen el deteriorament dels prats, és important recalcar-ne l'origen per a no oblidar que les activitats de l'home són, en la majoria de casos, les responsables de l'empobriment del medi, i que en conseqüència l'home és qui pot posar-hi remei o mirar d'alleujar els impactes que crea.

1.2 RADIOACTIVITAT NATURAL

1.2.1 Fonts de radioactivitat natural

La radioactivitat natural engloba aquelles fonts radioactives que no han estat originades a causa de cap activitat humana (Ortega i Jorba, 1994). La radioactivitat natural, doncs, comprèn la radiació derivada de la desintegració dels radionúclids originats en l'escorça terrestre i els productes d'espall·lació. Aquesta darrera prové de radionúclids generats contínuament per mitjà de la interacció de raigs còsmics amb núclids estables presents a l'atmosfera (Eisenbud i Gesell, 1997). En aquest treball es tractarà la radioactivitat natural provinent de l'escorça terrestre ja que és la que juga un paper més rellevant en els ecosistemes terrestres i aquàtics.

Dels radionúclids presents a la Terra, cal diferenciar els radionúclids primordials dels secundaris, originats a partir de la desintegració dels primers. Els radionúclids primordials tenen períodes de semidesintegració comparables a l'edat de la Terra, el que ha permès la seva presència des de la formació del planeta (Eisenbud i Gesell, 1997). D'aquests, tots els radionúclids amb períodes de semidesintegració relativament petits ($T_{1/2} < 10^8$ anys), ja han desaparegut de la terra (Eisenbud i Gesell, 1997). Els radionúclids primordials es classifiquen en aquells que donen lloc a una cadena de desintegració com el ^{232}Th , ^{235}U i ^{238}U , i els que es presenten individualment com el cas del ^{40}K . Tot i així, la majoria de radionúclids d'origen terrestre formen part d'una cadena natural de desintegració.

La distribució dels radionúclids a la geosfera depèn tant de la distribució del medi geològic que n'és la font, com dels processos que concentren o eliminen els radionúclids en un lloc específic i/o en una fase concreta. Per entendre la seva distribució doncs, cal localitzar-ne les possibles fonts i estudiar els processos físics i geoquímics que poden modificar les seves concentracions sota condicions específiques (IAEA, 2003).

Generalment, els materials geològics, com ara les roques ígnies, acumulen altes concentracions de radionúclids naturals, mentre que les roques sedimentàries acostumen a presentar baixos nivells de radioactivitat (EPA, 1999). De tota manera, les condicions ambientals combinades amb les propietats geoquímiques dels radionúclids en controlen la seva dispersió o concentració. (IAEA, 2003).

A vegades però, l'activitat humana pot ser la responsable de canvis en les condicions ambientals, provocant una acumulació de radionúclids per sobre dels nivells naturals o bé una redistribució d'aquests (EPA, 1999); en determinades ocasions es poden produir canvis fisicoquímics involuntaris a l'ambient derivats del desenvolupament d'una altra activitat. Un bon exemple n'és l'extracció d'aigua subterrània (amb

propòsits domèstics o industrials), que pot provocar un seguit de canvis fisicoquímics (pH, potencial redox, salinitat...) que trenquin l'equilibri químic de l'aquífer i desencadenin un cúmul de processos que variaran la distribució natural dels radionúclids (IAEA, 2003).

1.2.2 Cadenes naturals de desintegració radioactiva

En les cadenes o sèries naturals de desintegració, el radionúclid producte de la desintegració és també radioactiu, dina arribar al darrer que és estable. El fill, doncs, es desintegrarà produint un nou radionúclid, que al seu temps donarà lloc a un nou isòtop radioactiu, i així successivament fins arribar al final de la cadena, en la que trobem un isòtop estable del Pb. Aquest seguit de desintegracions dóna lloc a les anomenades cadenes de desintegració radioactiva (Ivanovich, 1992).

Com s'ha comentat anteriorment, la gran part dels radionúclids presents a la Terra formen part d'alguna sèrie de desintegració. Podem classificar doncs la gran majoria de radionúclids dins d'una de les quatre cadenes naturals de desintegració diferents i independents entre elles que existeixen. Cada grup presenta en comú un número màssic múltiple de 4 ($4n$; $4n+1$; $4n+2$; $4n+3$), ja que l'única desintegració que implica una reducció del número màssic és la desintegració α (pèrdua de 2 neutrons i 2 protons). Les cadenes s'anomenen atenent al núclid amb el període de semidesintegració més llarg de la cadena, que al mateix temps és el precursor de la sèrie i, per tant, el radionúclid amb el número màssic més elevat, així doncs trobem; les sèries de l'urani (^{238}U), del neptuni (^{237}Np), de l'actini (^{235}U) i del tori (^{232}Th) (Ivanovich, 1992).

La sèrie del neptuni (^{237}Np) ha desaparegut de l'escorça terrestre degut al seu reduït període de desintegració ($T_{1/2} = 2 \cdot 10^6$ anys) en comparació a l'edat de la Terra (tres ordres de magnitud superior) (Ivanovich, 1992). Actualment doncs, només els radionúclids de tres cadenes naturals de desintegració (^{232}Th , ^{238}U i ^{235}U) continuen presents a la Terra i, especialment els núclids de les sèries del ^{232}Th i del ^{238}U , poden ser detectats amb facilitat a l'escorça terrestre (Eikenberg, 2002).

Cadascun dels precursors de les cadenes esmentades genera diferents radionúclids a través de successives desintegracions (principalment isòtops de U, Th, Pa, Ra, Rn, Pb i Po), que finalment es desintegren en un isòtop estable de Pb. Tots els radionúclids intermitjos entre el precursor de la cadena i l'isòtop de Pb són els anomenats radionúclids secundaris (Eisenbud i Gesell, 1997).

Tots els elements de les cadenes presenten unes característiques geoquímiques diferents i els seus períodes de semidesintegració oscil·len entre milisegons fins als 10^{10} anys (Bourdon et al., 2003).

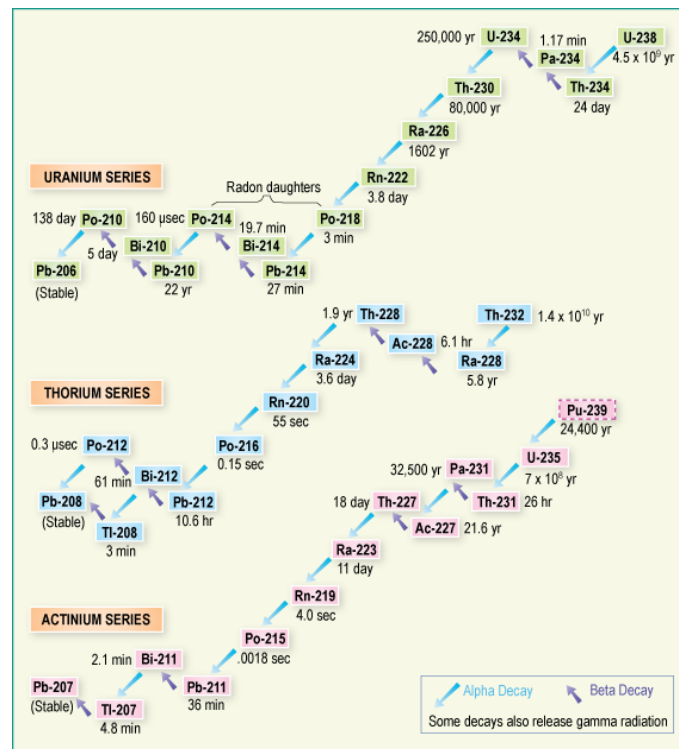


Figura 1.3: Cadenes naturals de desintegració radioactiva (World Nuclear Association)

A la Figura 1.3 es mostren les tres cadenes naturals de desintegració, indicant-se el tipus de desintegració i el període de semidesintegració del radionúclid en qüestió.

- **Equilibri secular i disequilibris radioactius**

En sistemes aïllats, i tenint en compte que les cadenes naturals s'inicien amb pares amb període de semidesintegració llargs, és comú que al cap d'un cert temps l'activitat del fill, amb un període de semidesintegració més curt vingui únicament determinada per l'activitat del pare, ja que el fill es desintegra a una velocitat superior a la de la seva formació (Bourdon et al., 2003). En aquest punt, al qual s'hi arriba passades unes set vegades el període de semidesintegració del fill ($7 \cdot T_{1/2}$), l'activitat del radionúclid descendent serà igual a l'activitat del seu pare, assolint d'aquesta manera el que es coneix com a l'equilibri secular (Ivanovich, 1992). Quan les cadenes radioactives es troben en equilibri secular, tots els radionúclids presenten la mateixa activitat; per tant, els radionúclids amb una constant de semidesintegració més gran presentaran una menor acumulació (Bourdon et al., 2003).

En sistemes naturals, però, tenen lloc diferents processos físics, químics, geològics o fins i tot biològics que causen un fraccionament entre els diferents elements de les cadenes, provocant que els radionúclids es trobin dividits en diferents fases (atmosfera, litosfera o hidrosfera) originant els anomenats desequilibris radioactius (Bourdon et al., 2003).

Es poden distingir dos casos de desequilibri a les cadenes de desintegració: quan un pare radioactiu és eliminat del sistema, i quan el radionúclid eliminat és el fill. Si un pare radioactiu és eliminat de la cadena, el fill radioactiu començarà a desintegrar-se (seguint la seva pròpia constant de desintegració) fins a desaparèixer, ja que no està regenerat pel progenitor. Si un fill radioactiu és eliminat del sistema, començarà a generar-se de nou degut a la producció del seu pare radioactiu (Eikenberg, 2002).

La utilitat de les cadenes de desintegració per a l'estudi de processos ambientals és precisament el fet que l'observació dels desequilibris permet estudiar els processos que els han produït (Bourdon et al., 2003).

1.3 MÈTODES DE DATAció MITJANÇANT RADIONÚCLIDS NATURALS I ARTIFICIALS

La possibilitat de datar amb valors absoluts unitats litològiques o biològiques i formacions geològiques, per exemple, és de vital importància per conèixer com ha evolucionat el nostre planeta al llarg del temps, ja que d'aquesta manera podem assignar una edat als grans sismes que han ocorregut al llarg de la vida del planeta, que ens permetrà conèixer; el seu període de recurrència, el temps que ha passat des de l'últim moviment i les taxes de lliscament de les falles que els provoquen. Altres exemples de la importància d'establir una correcta cronologia són: conèixer els ritmes de sedimentació en ambients costaners o abissals o l'edat d'un organisme fossilitzat, entre d'altres. Aquestes cronologies es duen a terme tant a escales de dècades com de mil·lennis, en funció del que es vulgui estudiar i del mètode escollit.

Les tècniques geocronològiques aplicables en aquest camp estan en constant evolució. Per tant, la tècnica que caldrà escollir per a obtenir l'edat d'un material dependrà de la composició fisicoquímica i del rang d'edat en el que esperem obtenir un valor.

A la Figura 1.4 es mostren diferents mètodes de datació absoluts i relatius en funció de l'edat presumible de la mostra analitzada. Disposem, per tant, d'eines per datar materials amb un rang d'edats molt elevat, des d'uns pocs dies fins a milers de milions d'anys, abastant així la formació de la Terra.

Així doncs, podem afirmar que la datació radiomètrica és una eina increïblement útil a l'hora d'estudiar tot tipus de mecanismes del medi on vivim, ja sigui a escala local, global o fins i tot universal.

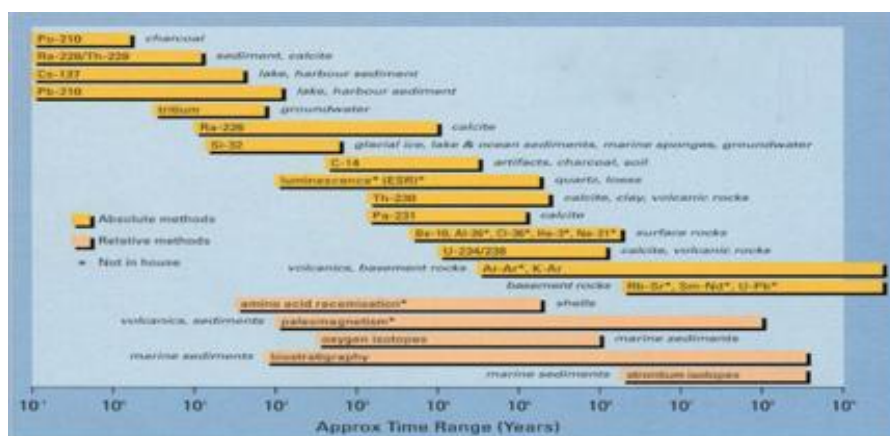


Figura 1.4: Mètodes de datació absoluts i relatius en funció de l'edat de la mostra (Institute of Geological & Nuclear Sciences Limited)

En aquest estudi es vol datar per un costat un organisme viu, i per altre el sediment que aquest organisme genera.

Alguns dels mètodes de datació que s'utilitzen per a l'estudi de sediments parteixen de certs supòsits com ara; concentració i deposició constant des de l'atmosfera, ritme de sedimentació constant en el temps, concentració inicial constant al sediment,... és per això que seria interessant fer servir més d'un mètode de datació per tal d'afinar el resultat i obtenir així una dada menys condicionada pel supòsit inicial del mètode en qüestió.

Com es pot observar a la Figura 1.4, la datació de sediments es pot abordar a partir de moltes tècniques: ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{32}Si , ^{230}Th , paleomagnetisme, isòtops d'oxigen i isòtops d'estronci.

Per a l'estudi que es vol dur a terme, interessa escollir tècniques que ens permetin treballar en una escala temporal relativament petita (10^2 anys), rang d'edat comparable a la vida de la *Posidonia oceanica*, i que alhora ens permetrà observar l'efecte antròpic sobre el sediment. És per això que ens hem centrat principalment en dues tècniques, la del ^{210}Pb i la del ^{137}Cs , complementant una amb l'altre.

1.3.1 Mètode del ^{210}Pb

Aquesta tècnica de datació és una de les més utilitzades per a la datació de sediments relativament joves, alhora que permet datar teixits vius que hagin acumulat ^{210}Pb al llarg de la seva vida. El període de desintegració del ^{210}Pb ($T_{1/2}=22,3$ anys) el converteix en el radionúclid ideal per a dur a terme la nostra datació.

El fet de que hi hagi una aportació continua des de l'atmosfera i la columna d'aigua, ens permet fer-lo servir per a datar sediments lacustres i marins, ja que també sedimentarà a través de la columna d'aigua.

- **Cicle del ^{210}Pb**

El radionúclid natural de ^{210}Pb ($T_{1/2}=22,3$ anys) pertany a la cadena de desintegració natural del ^{238}U (Figura 1.5).

El ^{210}Pb es produeix contínuament a l'atmosfera a través de la desintegració del gas ^{222}Rn , el qual ha estat exhalat de l'escorça terrestre després de la desintegració del ^{226}Ra ($T_{1/2}=1600$ anys). Una part del ^{222}Rn format s'escapa a l'atmosfera ja sigui per difusió o per retrocés alfa en la desintegració del ^{226}Ra (Tanner, 1968). Un cop a l'atmosfera, el ^{222}Rn es desintegra a ^{218}Po ($T_{1/2}=3$ min), el qual en qüestió de segons s'uneix als aerosols i després acaba desintegrant-se a ^{210}Pb passant per radionúclids entremitjos de vida curta (Turekian et al., 1977; Whittlestone, 1990). Per tant la producció atmosfèrica de ^{210}Pb depèn del flux de ^{222}Rn que s'escapi de l'escorça, i

conseqüentment hi influirà la geologia de l'àrea on ens trobem (Turekian et al., 1977; Appleby and Oldfield, 1992; Preiss et al., 1996).

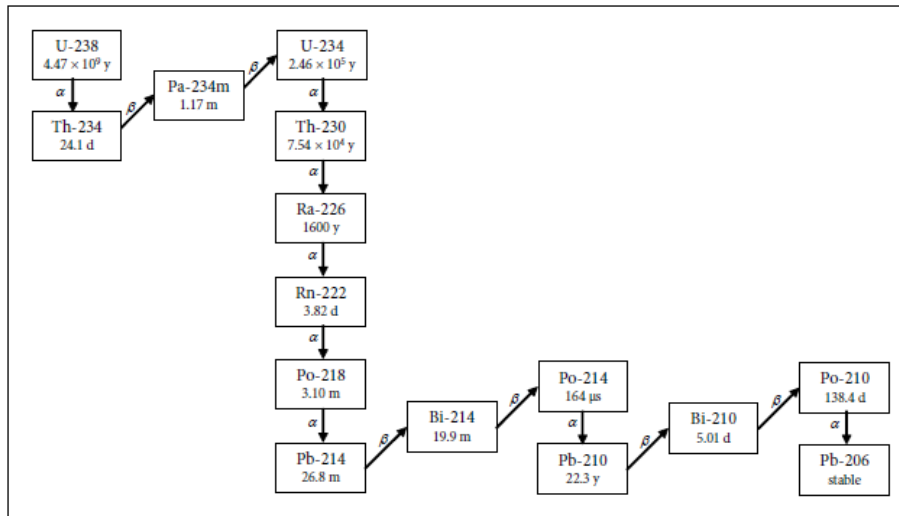


Figura 1.5: Cadena de desintegració natural del ^{238}U (Browne i Firestone 1986)

El ^{210}Pb atmosfèric s'uneix a aerosols de l'ordre de micròmetres (Junge, 1963), els quals son eliminats de l'atmosfera en un temps entre 5 i 50 dies a través de deposicions seques i/o humides (Turekian et al., 1977; Bleichrodt, 1978; Appleby i Oldfield, 1992; Gaffney et al., 1994).

Per tant, el flux de ^{210}Pb atmosfèric en una indret no depèn només dels factors geogràfics, sinó que dependrà també de les condicions meteorològiques de la zona (Garcia-Orellana et al., 2006). Estimacions basades en la recoll·lecta de les deposicions totals demostren que la deposició humida és el mecanisme principal de neteja del ^{210}Pb atmosfèric (Turekian et al., 1977; 1983; Baskaran et al., 1993; Caillet et al., 2001; Garcia-Orellana et al., 2006).

Tot i que la forta influència de les condicions meteorològiques en el flux de ^{210}Pb dona lloc a diferències en les deposicions en funció de la temporada, s'ha vist que a escales temporals de l'ordre d'alguns anys aquest flux de ^{210}Pb és uniforme (Turekian et al., 1977; Tsungoai et al., 1988; Baskaran et al., 1993).

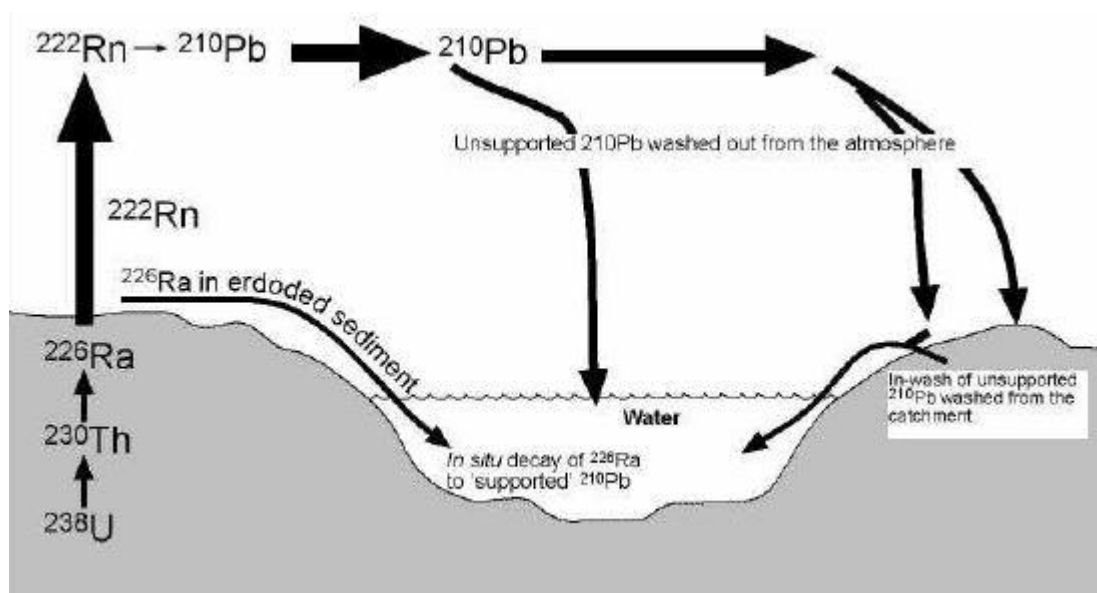


Figura 1.6: Mecanismes pels quals el ^{210}Pb arriba als sediments (després d'Oldfield i Appleby, 1984)

En qualsevol material, doncs, l'activitat total de ^{210}Pb obtinguda tindrà dues components; per una banda el ^{210}Pb de base, que és el que es produeix de forma continuada *in situ* a través de la desintegració del radionúclid de ^{226}Ra , i per altre banda el ^{210}Pb en excés, que prové del flux atmosfèric i de la producció a la columna d'aigua explicades anteriorment, i que es calcularà restant el ^{210}Pb de base a l'activitat total obtinguda.

- **Models de datació amb ^{210}Pb**

La datació per ^{210}Pb es basa en la modelització de l'acumulació de ^{210}Pb en excés en dipòsits naturals (sediments per exemple) per tal de trobar una metodologia que ens permeti establir cronologies amb una resolució temporal d'alguns anys (Goldberg, 1963, Appleby i Oldfield, 1992).

La metodologia bàsica utilitzada en els models de datació per ^{210}Pb va ser desenvolupada per Goldberg (1963), el qual va calcular taxes d'acumulació en testimonis de gel a Groenlandia. Més tard, Krishnaswamy et al. (1971) i Koide et al. (1973) van aplicar les mateixes tècniques en sediments de llacs i sediments marins respectivament.

El punt més crític a l'hora de datar sediments a partir de ^{210}Pb , és la capacitat d'avaluar el flux de ^{210}Pb en excés i el grau d'acumulació d'aquest en les diferents capes del sediment.

Si definim ϕ [$\text{Bq m}^{-2} \text{a}^{-1}$] com a l'aportació atmosfèrica i marina de ^{210}Pb , l'aportació total al medi d'acumulació es pot definir tal que:

$$F = R\phi \quad (1.1)$$

on R és una funció de transferència que té en compte els processos geogràfics i físics que podrien augmentar o reduir el flux total de ^{210}Pb , tenint així no només en compte l'aportació atmosfèrica.

Llavors, si no hi ha migració del radionúclid a través del testimoni després de la deposició d'aquest, l'activitat inicial C_o [Bq kg^{-1}] de ^{210}Pb es pot escriure com:

$$C_o = \frac{F}{r} = \frac{R\phi}{r} \quad (1.2)$$

on r representa la massa acumulada [$\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$] del depòsit. Assumint, per tant, un aport constant de ^{210}Pb i una no-mobilitat del radionúclid a través del testimoni; l'activitat de ^{210}Pb disminueix exponencialment amb la profunditat seguint la llei de desintegració radioactiva:

$$C(x) = C_o e^{-\lambda x} \quad (1.3)$$

on λ és la constant de semidesintegració del ^{210}Pb ($\lambda = 0,0311 \text{ a}^{-1}$). Per tant, l'edat t de les diferents capes del testimoni a una profunditat x pot ser calculada quan C_o està ben estimat.

Utilitzar la equació 1.3 per obtenir edats dels sediments del perfil estudiat requereix un coneixement dels processos de sedimentació que controlen la variació de l'activitat de ^{210}Pb en funció de la profunditat.

Els models de datació per ^{210}Pb es basen en aquests mecanismes d'enterrament (Robbins i Herche, 1993), obtenint les relacions entre edat i profunditat a través de la relació entre els canvis temporals d'activitat del ^{210}Pb $C(t)$ [Bq kg^{-1}], el flux de ^{210}Pb $F(t)$ [$\text{Bq m}^{-2} \text{a}^{-1}$] i el grau de sedimentació $r(t)$ [$\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$]:

$$C(t) = \frac{F(t)}{r(t)} \quad (1.4)$$

Estem suposant, per tant, que el testimoni que es vol datar és un sistema tancat, en el qual no es dona cap moviment de ^{210}Pb després de la deposició d'aquest i que, per tant, la pèrdua d'activitat d'aquest radionúclid només es pot explicar a través de la desintegració radioactiva.

Depenent dels supòsits inicials que acceptem escollirem un dels següents models de datació a partir del ^{210}Pb :

i) CF:CS (Constant Flux: Constant Sedimentation)

Aquest model va ser desenvolupat per Krishnaswami et al. (1971) per descriure els perfils de ^{210}Pb als sediments lacustres. Aquest model assumeix que tant el flux de ^{210}Pb com els ritmes d'acumulació del depòsit són constants. Per tant, si el grau d'acumulació de ^{210}Pb és constant, l'activitat de ^{210}Pb inicial serà la mateixa per a totes les capes del testimoni:

$$C_0 = C(0) \quad (1.5)$$

on $C(0)$ és l'activitat de ^{210}Pb [Bq kg^{-1}] en la capa més superficial.

Com que podem representar la profunditat com a massa seca acumulada m [g cm^{-2}] i per tant el temps en funció d'aquesta massa i el ritme de sedimentació ($t = m/r$), podem expressar l'equació 1.3 de manera que:

$$C(m) = C(0) \cdot e^{-\lambda \frac{m}{r}} \quad (1.6)$$

on la r representa la velocitat de sedimentació en massa seca [$\text{g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$]. Així, si la concentració de ^{210}Pb en excés $C(m)$ es dibuixa en una escala logarítmica respecte la massa seca acumulada (m), la corba resultant és una recta de pendent $-\lambda/r$. Llavors, el ritme de sedimentació es pot determinar a partir del valor mig de la pendent o bé amb una regressió lineal per mínims quadrats.

Els fenòmens físics (barreja) i biològics (barreja de sediments per part d'organismes vius) i els canvis ambientals que han ocorregut en els darrers 150 anys han causat canvis significants en la massa seca acumulada dels sediments (Appleby et al., 1997). Per tant, el supòsit d'un ritme de sedimentació constant al llarg d'aquest període imposat per el model CF:CS sembla massa restrictiu. No obstant, el model CF:CS es pot utilitzar independentment en parts del perfil on s'observi un ritme de sedimentació diferent, els qual s'identifiquen per una diferència en el pendent del perfil de ^{210}Pb obtingut, adjudicant així en cada part del perfil un ritme de sedimentació diferent però constant durant un període de temps determinat.

ii) CIC (Constant Initial Concentration)

Aquest model va ser proposat per Pennington et al. (1976), i assumeix que cada capa de sediment ha tingut una concentració inicial constant de ^{210}Pb en excés, independentment de que durant la seva formació el ritme de sedimentació hagi variat o no. Així, el flux net de ^{210}Pb al sediment és proporcional al ritme de sedimentació.

Aquesta hipòtesi fa que la concentració de ^{210}Pb en excés C d'una capa de sediment presenti un comportament exponencial en funció del temps t a la columna del sediment, el qual es pot descriure amb l'expressió:

$$C = C(o)e^{-\lambda t} \quad (1.7)$$

on tant C com $C(o)$ s'obtenen directament de la mesura de ^{210}Pb . L'edat t de cada capa de sediment és fàcilment calculable a partir de l'equació (1.8):

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C(o)}{C} \quad (1.8)$$

Llavors, el pendent de l'activitat específica de ^{210}Pb en funció de la fondària (en termes logarítmics) ve donat per:

$$\frac{d}{dm} \ln(C) = \frac{-\lambda}{r} \quad (1.9)$$

on r és el ritme de sedimentació.

iii) CRS (Constant Rate of ^{210}Pb Supply)

La hipòtesi bàsica d'un flux constant de ^{210}Pb en excés al sediment no exclou que el model pugui contemplar l'aplicació a casos en què el ritme de sedimentació hagi variat en el decurs del temps. Amb aquest criteri, la concentració inicial de ^{210}Pb varia inversament amb el ritme de sedimentació. Això va portar a proposar un nou model, conegut com CRS, que amb el temps ha esdevingut un dels de més àmplia acceptació. Aquest model va ser desenvolupat per Appleby i Oldfield (1978).

La hipòtesi de constància del flux de ^{210}Pb en excés al sediment amb independència de quin sigui el ritme de sedimentació es pot expressar com:

$$C_o(t) \times r(t) = \text{constant} \quad (1.10)$$

on $C_o(t)$ és la concentració de ^{210}Pb en excés a la capa d'edat t , i $r(t)$ és el flux de sediment en el moment de formació de la capa, expressat en unitats de massa seca per unitat d'àrea i de temps.

Llavors, si x és la fondària en la qual es troba la capa de sediment considerada, es complirà que:

$$A = \int_m^\infty C dm = \int_x^\infty \rho C dx \quad (1.11)$$

definint A com el ^{210}Pb en excés acumulat en el sediment per sota d'una fondària x , i que també es pot associar a la massa seca acumulada m (on ρ és la densitat).

De la integració de l'expressió anterior s'obté que l'edat t d'una capa de sediment satisfà que:

$$A = A(o)e^{-\lambda t} \quad (1.12)$$

on $A(o)$ és el ^{210}Pb en excés acumulat a tot el sediment, i es calcula, així com $A(x)$, per la suma de l'activitat de ^{210}Pb en el sediment. Llavors, per a la capa de sediment de fondària x , l'edat t ve donada per:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(o)}{A(x)} \quad (1.13)$$

Així mateix, el ritme de sedimentació per a cada capa del sediment s'obté de:

$$r = \frac{\lambda A(x)}{C(x)} \quad (1.14)$$

Com a resultat afegit de l'aplicació d'aquest mètode es pot calcular el ritme mitjà d'incorporació de ^{210}Pb en excés al sediment, expressat per:

$$P = \lambda A(o) \quad (1.15)$$

1.3.2 Mètode del ^{137}Cs

El radionúclid de ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,2$ anys) és d'origen artificial, i es va començar a detectar al medi ambient a partir del 1954 com a conseqüència de les detonacions atmosfèriques d'armament nuclear, augmentant la seva concentració fins arribar als nivells màxims entre els anys 1962 i 1963. Posteriorment, gràcies a la moratòria nuclear, l'activitat dels registres de ^{137}Cs va anar disminuint fins l'any 1986 en que hi va haver un altre augment puntual ocasionat per l'accident nuclear de Chernobyl, fet que es va repetir (a menor escala) el 2011 en la catàstrofe natural que va afectar a la central nuclear de Fukushima-Daiichi

Així doncs, el ^{137}Cs és el contaminant radioactiu més important del planeta, i la seva distribució depèn de la latitud, obtenint valors màxims a les latituds mitjanes i mínims a l'Equador i als pols (Holm et al., 1996), amb variacions entre l'hemisferi Nord, on la concentració és major, i l'hemisferi Sud.

Aquest radionúclid es manté a l'atmosfera durant un cert temps (dies), dipositant-se posteriorment sobre la superfície de la Terra a través de la deposició seca (per gravetat associat a aerosols o partícules en suspensió) o per deposició humida (arrossegat per la pluja, creant l'anomenada "pluja radioactiva"), incorporant-se així als diferents ecosistemes.

Els ecosistemes aquàtics costers són especialment sensibles en front aquesta contaminació, ja que a part de l'aportació atmosfèrica que reben, són receptors del ^{137}Cs que transporten els rius i les rieres, i a través de la làmina d'aigua, el radionúclid de ^{137}Cs s'acaba fixant en els sediments.

Aquesta incorporació als sediments té un especial interès des d'un punt de vista econòmic i mediambiental (Sánchez et al., 1992). El ^{137}Cs acumulat a les diferents capes del sediment correspon als nivells presents en l'atmosfera en el moment de la sedimentació, la seva quantificació pot ser un excel·lent auxiliar d'altres tècniques de datació de sediments, o es pot fer servir com a traçador per determinar, per exemple, la velocitat de sedimentació d'una regió concreta (Komer, 1998).

2.- MATERIALS I MÈTODES

S'han analitzat tres rizomes de *Posidonia oceanica* d'entre 20 i 30 cm, i un testimoni mostrejat al *matte* d'una pradera de *Posidonia oceanica* de 20 cm de llarg i amb un diàmetre de 4,5 cm.

2.1 MOSTREIG

Per aquest projecte s'han analitzat tres rizomes i un testimoni, tots ells a les Illes Balears. A les Illes Balears, els inputs de caràcter industrial i fluvial no són importants, per tant la principal pressió humana sobre les aigües costaneres prové de les activitats de les zones urbanes. Gran part de la zona costanera de les Illes està protegida; l'illa de Menorca va ser declarada Reserva de la Biosfera l'any 1993, i Cabrera i els illots que l'envolten van ser declarats Parc Nacional Espanyol l'any 1991. És per això que aquestes aigües costaneres són l'hàbitat d'una extensa població de *Posidonia oceanica*.

Els dos primers rizomes, que van ser mostrejats el 28 de Setembre de 2005 i el 28 d'Agost de 2006, han estat cedits per els autors Tovar-Sanchez et al., 2010, i en aquest cas s'ha treballat a partir de la digestió que es va fer per als anàlisis duts a terme en la investigació citada anteriorment.

El tercer rizoma, que va ser mostrejat a la mateixa praderia de *Posidonia oceanica* d'on més tard es va obtenir el testimoni del *matte*, va ser cedit per la doctora Núria Marbà.

Finalment, el testimoni de 20cm del *matte* d'una praderia de Pollença (Mallorca) de *Posidonia oceanica*, va ser obtingut per l'equip de la doctora Núria Marbà el 30 de Novembre del 2011.



Figura 2.1: Testimoni del *matte* i rizoma de *Posidonia oceanica*, tots dos d'una praderia de Pollença

2.1.1 Zona de mostreig

Els rizomes 1 i 2 es van mostrejar entre 2005 i 2006 a Eivissa i a Mallorca respectivament, mentre que el tercer rizoma es va mostrejar l'Octubre de 2011 també a Mallorca. En els tres casos, els submarinistes encarregats de recollir les mostres, van agafar rizomes ortotròpics (creixement vertical) que tenien fulles de peu. Les mostres es van rentar a fons amb aigua de mar *in situ* i van ser guardades en bosses de polietilè per a ser congelades. En el laboratori es van eliminar les fulles, les beines i les epífites dels rizomes i es va prosseguir amb el pretractament de les mostres (veure pretractament de les mostres).

El testimoni de 20 cm del *matte* de la pradera de *Posidonia oceanica* es va mostrejar al golfet de Pollença (Mallorca) amb un tub de metacrilat de 4,5 cm de diàmetre intern. Un cop obtingut el testimoni va ser serrat per les dues bandes i congelat fins al moment de l'anàlisi al laboratori.

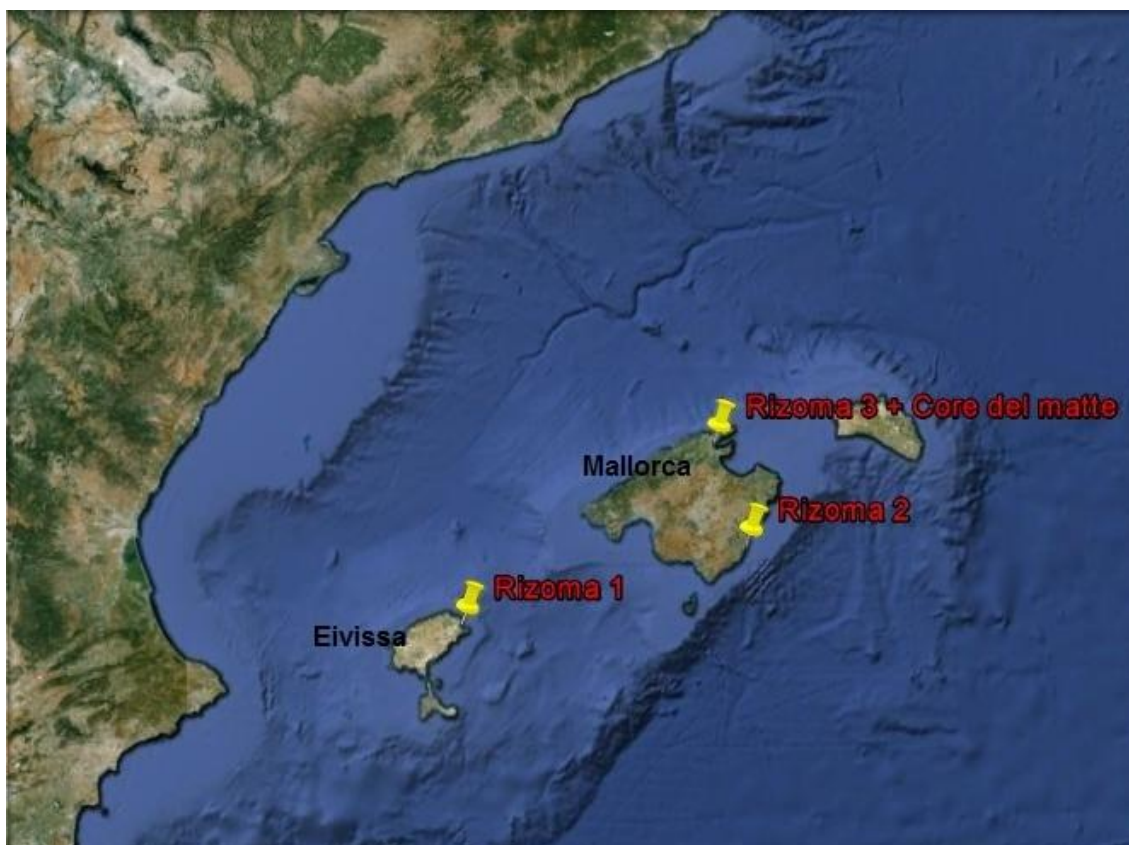


Figura 2.2: Zones de mostreig de les mostres analitzades en aquest estudi. (Google Earth)

2.2 PRETRACTAMENT DE LES MOSTRES

Les mostres dels rizomes 1 i 2 van ser digerides segons Tovar-Sanchez et al., 2010, i una fracció de la digestió va ser cedida al laboratori per a l'anàlisi del ^{210}Pb .

Pel que fa al tercer rizoma i al testimoni de 20 cm del *matte* de la pradera de *Posidonia oceanica* de Pollença, tots dos van ser seccionats en porcions d'un centímetre amb un ganivet de ceràmica, per tal d'evitar una possible contaminació per contacte amb la fulla metàl·lica d'un ganivet convencional.

Cada segment d'un centímetre va ser pesat i portat a 80°C en una estufa fins a pes constant (entre 48 i 72 hores) per tal d'eliminar l'aigua de la mostra.

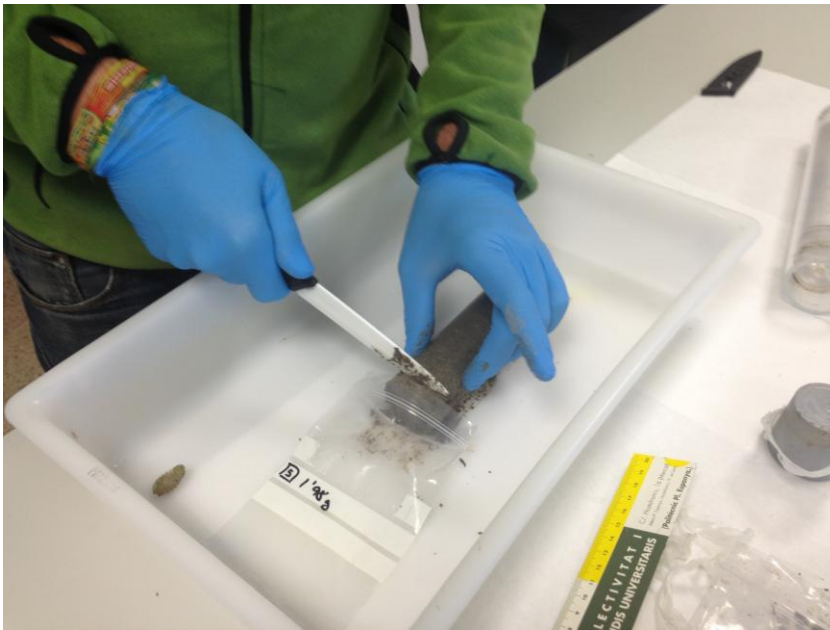


Figura 2.3: Preparació de les seccions del testimoni amb un ganivet ceràmic

Un cop secs, els segments del testimoni van ser homogeneïtzats amb un morter de ceràmica, mentre que els del rizoma es van portar a analitzar directament.

Per als segments Poll 3, Poll 6, Poll 8, Poll 11 i Poll 13 (corresponents al testimoni), a banda de la homogeneïtzació de la meitat de la mostra, es van separar amb un tamís la part orgànica i sorrenca de la part argilosa i de llims, amb la finalitat d'establir a quina fracció s'acumulava més ^{210}Pb .

2.3 MÈTODES ANALÍTICS

Les mostres han estat analitzades per radionúclids (^{210}Pb , ^{226}Ra i ^{137}Cs) al Laboratori de Radioactivitat Ambiental de la Universitat Autònoma de Barcelona, mentre que la determinació del carboni orgànic i del carboni inorgànic l'ha dut a terme la doctora Núria Marbà a l'Institut Mediterrani d'Estudis Avançats, IMEDEA (CSIC-UIB).

2.3.1 Determinació de ^{210}Pb

- **Procediment analític**

Les activitats de ^{210}Pb es van determinar per espectrometria alfa, mesurant l'activitat del ^{210}Po i assumint que es trobava en equilibri secular amb el seu progenitor en les mostres analitzades.

L'anàlisi de ^{210}Po es van dur a terme seguint el mètode descrit per Sanchez-Cabeza et al (1998), el qual consisteix en la dissolució total de la mostra, un preconditionament d'aquesta i finalment la autodeposició del ^{210}Po a uns discs de plata per tal de ser mesurats.

Aquest mètode garanteix una digestió completa de la mostra, obtenint valors de recuperació química superiors al 90%.

i) Testimoni

Per l'anàlisi del testimoni, es van transferir entre 150 i 300 mg d'aliquota de cada mostra als tubs digestius de tefló (*liners*), es van dissoldre amb 9 mL HNO_3 65% i 3mL HF i es van digerir per microones a alta pressió i temperatura.

L'àcid nítric es va utilitzar per arrossegar les partícules de sobre dels grans de sorra, i el fluorhídric per a destruir els silicats, que són la base de qualsevol sediment.

Abans de la digestió, es va afegir una quantitat coneguda de ^{209}Po a cada *liner* (100 mL, $A=0,703\pm 0,0015$ Bq mL⁻¹ a dia 04/11/2009) com a traçador intern per tal d'avaluar les possibles pèrdues de Po durant la preparació de les mostres i el procés analític. També es va portar a terme una calibració de la pipeta utilitzada per al traçador.

Les mostres es van escalfar al microones a una pressió de 100 psi durant 5 minuts i seguidament de 130 psi durant 30 minuts més.

Un cop refredats els *liners*, es van afegir 15mL H_3BO_3 per tal de dissoldre els compostos de fluor amb el microones a 50 psi durant 45 minuts.

Després de la segona digestió, les mostres van ser transvasades a vasos de precipitats (*beakers*), fent tres neteges amb HCl 1M per tal de recuperar el màxim de mostra.

Un cop als *beakers*, les mostres es van evaporar totalment a 80°C (evitant l'ebullició), i posteriorment es va dur a terme una segona digestió afegint 1mL HCl al 37% i evaporant totalment de nou, procés que es va repetir fins a tres vegades per mostra.

Seguidament es van afegir 100mL 1M HCl a cada *beaker* i es van cobrir els *beakers* amb vidres de rellotge, afegint si era necessari una punta d'àcid ascòrbic ($C_6H_8O_6$) per a complexar el Fe, el qual podia interferir en la qualitat de la posterior deposició. Es va afegir àcid ascòrbic fins a observar transparència de la mostra.

Seguidament es va procedir a la auto-deposició del Po a partir de l'absorció espontània als discs de plata. Aquests discs de plata van ser prèviament lacats per una cara, fent que els isòtops de Po es fixessin només a la cara no lacada del disc i millorant així les estadístiques de recompte de les mostres, ja que el detector alfa només és capaç de mesurar una cara del disc alhora. Els discs de plata es van introduir a les diferents mostres (degudament lligats amb fil de niló per tal de recuperar-los posteriorment) quedant totalment submergits, i es van deixar a 80°C i amb moviment (per magnetisme) aproximadament 6 hores.

Després d'aquest temps, els discs es van netejar amb aigua desionitzada i es van deixar assecar a l'aire lliure. Un cop secs, el contingut de Po estava llest per a ser comptat.

ii) Rizoma

Per als dos primers rizomes analitzats el procediment que es va seguir va ser el mateix que per a les mostres del testimoni, però sense fer la digestió al microones, ja que en aquest cas ja estava feta (el traçador de ^{209}Po va ser introduït un cop la mostra estava digerida). Així doncs, en aquest cas només es va dur a terme la segona digestió amb HCl 37%, el preconditionament i la deposició del Po als discs de plata, com s'ha explicat abans.

El tercer rizoma que es va digerir al microones. En aquest cas només va ser necessària una digestió amb 9 mL HNO_3 65% i 3mL HCl 37%, ja que al ser una mostra biològica no hi havia presència de silicats, per tant el HF i el posterior H_3BO_3 no van ser necessaris.

En aquest cas es van afegir 50 μL de ^{209}Po ($A=0,703\pm 0,0015 \text{ Bq mL}^{-1}$ a dia 04/11/2009) com a traçador.

Després de la digestió al microones a una pressió de 100 psi durant 5 minuts i seguidament de 130 psi durant 30 minuts més, el procediment dut a terme va ser el mateix que per a les mostres del testimoni.

- **Espectrometria alfa i quantificació d'activitat**

Els isòtops de Po van ser mesurats utilitzant espectròmetres alfa PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*) (CANBERRA, model PD-450.18 A.M) i *Silicon Surface Barrier* (EG&G Ortec, model SSB 450R).

Aquests detectors es caracteritzen per tenir una excel·lent resolució energètica, un baix fons, una estabilitat excel·lent i una sensibilitat baixa a la radiació gamma (veure Taula 2.1). Els discs van ser comptats fins a obtenir menys d'un 5% d'incertesa en la taxa de recompte del ^{210}Po o fins a un màxim de 400000 segons.

Taula 2.1: Característiques dels detectors alfa utilitzats

Detector	Àrea activa (mm ²)	Gruix sensible (µm)	Resolució energètica (keV)	Soroll electrònic (keV)	Corrent de fuga (nA)	Voltatge (V)	Fons (cps·d ⁻¹)
A-450-18-AM (Camberra)	450	275/315	18	7,8-9,2	4	80	6
SSB 450R (EG&G Ortec)	450	100	21	14	0,4	-100	3

A la Figura 2.4 s'observa el típic espectre obtingut de la mesura dels discs de plata. Com es veu, es donen dos pics, corresponents a les emissions alfa del ^{209}Po ($E_{\alpha}= 4882$ keV) i del ^{210}Po ($E_{\alpha}= 5304$ keV). Degut a la separació entre els pics d'energia ($\Delta E= 439$ keV) no és necessària una correcció per interferències. El programa Genie 2000 ens permet definir les regions d'interès i obtenir les dades de recompte de cada pic.

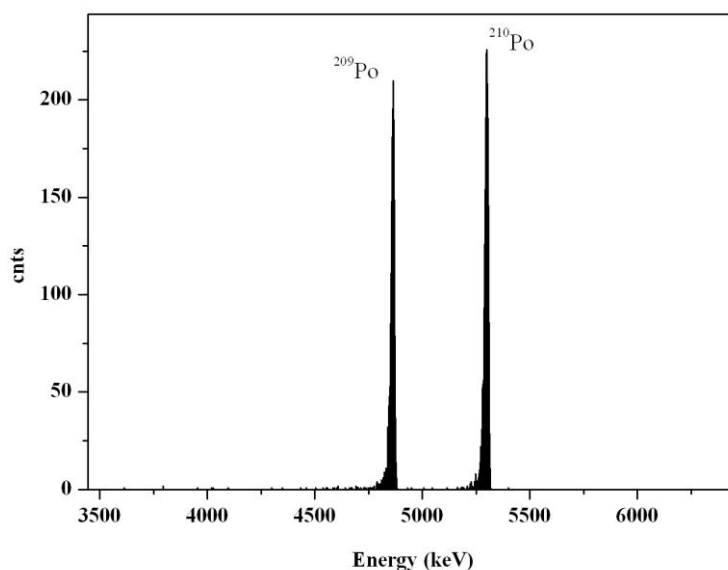


Figura 2.4: Típic espectre obtingut en mesures de Po. El pic de l'esquerra correspon al traçador intern de ^{209}Po (4882 keV) i el pic de la dreta correspon al ^{210}Po (5304 keV). (Casacuberta, 2011)

L'activitat del ^{210}Po (Bq), que serà la mateixa que la del ^{210}Pb , s'obté a partir de l'expressió (2.1)

$$A_{^{210}\text{Po}} = A_{^{209}\text{Po}} \frac{N_{^{210}\text{Po}}}{N_{^{209}\text{Po}}} \quad (2.1)$$

on $A_{^{209}\text{Po}}$ és l'activitat (Bq) del ^{209}Po que s'ha afegit com a traçador intern, $N_{^{210}\text{Po}}$ i $N_{^{209}\text{Po}}$ són l'àrea neta (en comptes) dels pics de ^{210}Po i ^{209}Po respectivament. Els comptes nets s'obtenen de restar el fons (Taula 2.2) i el corresponent blanc del total de comptes.

L'activitat específica de ^{210}Po (Bq kg^{-1}) l'obtenim dividint l'activitat total per la massa de la mostra analitzada. L'activitat obtinguda, s'ha de corregir a partir de les lleis de desintegració per tal d'obtenir l'activitat en el moment de la deposició, que serà igual a l'activitat de ^{210}Pb en aquell moment. Finalment, corregim l'activitat del ^{210}Pb per desintegració fins al dia de mostreig, i obtenim així l'activitat específica del sediment.

Taula 2.2: Fons i eficiència dels detectors utilitzats en aquest treball.

Detector	Fons (cpm)				Eficiència(%)
	^{209}Po		^{210}Po		
ORTEC					
1F(5)	0,0027	± 0,0006	0,0009	± 0,0004	27,41
2F	0,0028	± 0,0007	0,0003	± 0,0002	28,47
3F(6)	0,0017	± 0,0004	0,0003	± 0,0002	27,75
4F	0,0044	± 0,0007	0,0007	± 0,0003	29,56
7F	0,004	± 0,0006	0,0005	± 0,0002	27,65
8F	0,0037	± 0,0007	0,0004	± 0,0003	27,14
9F	0,0031	± 0,0007	0,0003	± 0,0002	27,61
10F	0,0018	± 0,0005	0,0003	± 0,0002	28,5
11F	0,0034	± 0,0007	0,0001	± 0,0001	27,66
12F	0,0029	± 0,0005	0,0011	± 0,0003	28,42
13F	0,0042	± 0,0006	0,0004	± 0,0002	28,2
14F	0,0035	± 0,0006	0,003	± 0,0005	28,45
15F	0,0008	± 0,0003	0,0007	± 0,0002	29,94
16F	0,0035	± 0,0006	0,001	± 0,0003	28,35
CANBERRA					
3a	0,0028	± 0,0005	0,0002	± 0,0001	34,31
3b	0,0022	± 0,0005	0,0002	± 0,0002	36,65
4a	0,0061	± 0,0009	0,0004	± 0,0002	36,4
4b	0,0061	± 0,0009	0,0004	± 0,0002	36,37
5a	0,0067	± 0,0008	0,0004	± 0,0002	34,9
5b	0,0049	± 0,0007	0,0002	± 0,0002	36,47
6a	0,0034	± 0,0006	0,0001	± 0,0001	34,6
6b	0,0045	± 0,0007	0,0002	± 0,0002	35,2

La recuperació química del procés analític és una eina important que ens permet fer un auto-control del procés. Per tant ha de ser estudiada, i s'obté a partir de:

$$\rho(\%) = \frac{N_{^{209}\text{Po}}}{N_{^{210}\text{Po}} \cdot t \cdot \varepsilon} \cdot 100 \quad (2.2)$$

on t és el temps de mesura al detector i ε és l'eficiència del detector per el ^{209}Po (Taula 2.2).

2.3.2 Determinació gamma

Es van determinar les concentracions de ^{137}Cs , ^{226}Ra i ^{40}K a partir d'espectrometria gamma utilitzant geometries calibrades. L'espectrometria gamma és una tècnica no-destructiva que permet identificar i mesurar al mateix temps tots els emissors gamma que es trobin entre els rangs d'energies en que treballa el detector.

- **Pretractament de les mostres**

Aquest anàlisi va ser portat a terme només per al testimoni del *matte* de la pradera de *Posidonia oceanica*. Es van agafar les mostres que ja s'havien homogeneïtzat i es van utilitzar per omplir uns cilindres de polietilè (PerkinElmer) de $5,65 \text{ cm}^3$. El detector està calibrat per a diferents volums de mostra: $V_1=5,65\text{cm}^3$, $V_2=4,94\text{cm}^3$, $V_3=4,24\text{cm}^3$, $V_4=3,53\text{cm}^3$, $V_5=2,83\text{cm}^3$, $V_6=2,12\text{cm}^3$, $V_7=1,41\text{cm}^3$ i $V_8=0,71\text{cm}^3$. En aquest cas, es va fer servir en V_6 per a totes les mostres.

Per tal d'evitar la difusió del ^{222}Rn procedent de la desintegració del ^{226}Ra , els vials es van segellar amb parafilm. Després es va esperar un mínim de 21 dies abans de ser portats al detector per tal de que el ^{226}Ra i els seus fills radioactius estiguessin en equilibri.

- **Espectrometria gamma**

Les activitats de ^{137}Cs , ^{226}Ra i ^{40}K han estat determinades per espectrometria gamma directa, amb un detector de cristall de Ge ultra pur (CANBERRA, model GCW3523). Les mostres van ser contades entre 2 i 3 dies, fins a obtenir incerteses menors al 5%.

A la Figura 2.5 es mostra un espectre típic obtingut de la mesura d'una mostra. El ^{226}Ra es va obtenir a partir de les emissions del seu fill ^{214}Pb a 295 i 351 keV, mentre que el ^{137}Cs i el ^{40}K es van mesurar mitjançant la seva pròpia emissió gamma a 662 keV i 1460 keV respectivament.

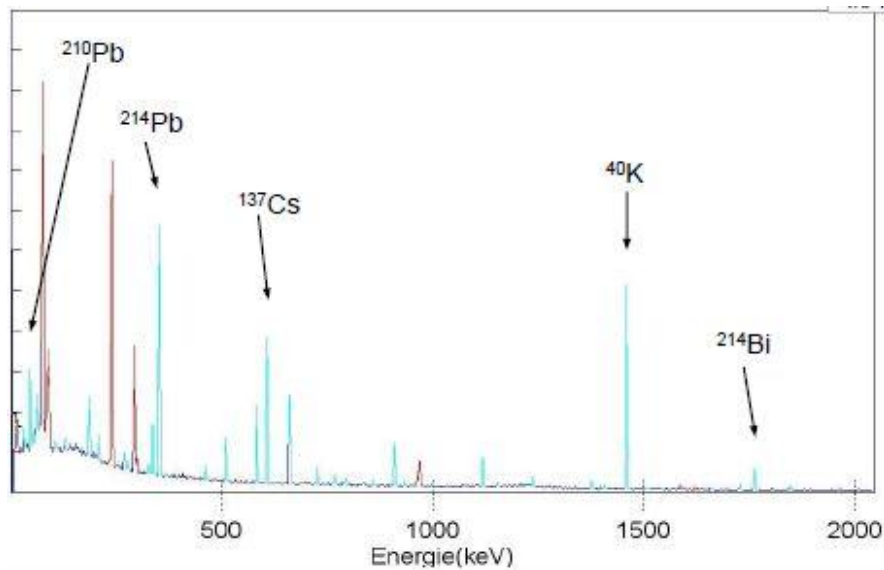


Figura 2.5: Espectre gamma obtingut d'una mostra que conté diferents emissors gamma (Casacuberta, 2011)

L'anàlisi de l'espectre obtingut es va dur a terme amb el programa informàtic *Genie 2000 Gamma Analysis*, obtenint l'activitat final dels radionúclids d'interès.

2.3.3 Determinació del carboni orgànic i inorgànic

Per al testimoni del sediment es va dur a terme la quantificació de la relació entre C_{org}/C_{inorg} per a cada secció. La tècnica utilitzada va ser la de combustió de la mostra a diferents temperatures, i es va dur a terme a l'IMEDEA (Institut Mediterrani d'Estudis Avançats, CSIC-UIB) per l'equip de la doctora Núria Marbà.

- **Pretractament de les mostres**

Es van utilitzar les restes de les homogeneïtzacions de cada secció que es van dur a terme en el pretractament de les mostres del testimoni abans de ser digerides.

- **Mètode analític**

Es va prendre una quantitat coneguda de mostra assecada a 80°C de cada secció i es va cremar a 550°C durant 5 hores; a aquesta temperatura, la matèria orgànica combustiona i ens permet determinar quin percentatge en pes representava de la mostra, i com que el 40% de la MO està formada per C (Nelson i Sommers, 1996; Soil Survey Laboratory Methods Manual, 1992) podem definir quina quantitat de C_{org} hi ha present en cada secció.

Posteriorment, la mostra ja sense MO va ser cremada a 1000°C durant 2 hores, temperatura a la qual els carbonats presents combustionen. Amb aquest segon pas podem establir la quantitat de C_{inorg} que hi ha en cada secció.

3.- RESULTATS I DISCUSSIÓ

Per a presentar els resultats obtinguts, s'ha cregut oportú separar els rizomes del testimoni de sediments analitzats, ja que la informació que esperem obtenir d'un i l'altre anàlisi s'haurà de tractar primer de manera independent per posteriorment, i si es dóna el cas, relacionar-la.

Amb la datació dels rizomes es vol provar de manera pionera d'establir un mètode per a l'estudi dels contaminants presents als ecosistemes de *Posidonia oceanica*, utilitzant-la com a arxiu històric d'aquests contaminants. D'altra banda, l'anàlisi del testimoni de sediments obtingut a una pradera de *Posidonia oceanica* ens permetrà estudiar el ritme de creixement de la praderia a partir de la datació de les diferents seccions del testimoni.

3.1 RIZOMES DE POSIDONIA OCEANICA

En el present treball s'ha treballat amb dos rizomes (Rizomes 1 i 2) analítics (provinents de l'estudi realitzat per Tovar-Sanchez et al., 2010) i un rizoma físic (Rizoma 3) d'una pradera de *Posidonia oceanica* situada a 500m de la costa de Pollença (Mallorca).

Tovar-Sanchez et al., (2010) van descriure en el seu estudi sobre l'acumulació de metalls en rizomes de *Posidonia oceanica* que era factible determinar la quantitat de metalls pesants que hi ha en una secció d'un rizoma. Sota aquesta premissa i considerant que cada anell del rizoma de *Posidonia oceanica* correspon a un any natural es va establir que hi havia una relació entre la concentració de metalls en les aigües i la concentració de metalls que hi havia en cada anell del rizoma, de forma que el rizoma de *Posidonia oceanica* representa un arxiu històric dels contaminants presents a la columna d'aigua al llarg de la vida de l'organisme.

El fet de que en l'estudi de Tovar-Sanchez et al., (2010) s'hagi pogut detectar la presència de Pb entre d'altres metalls (Al, Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni i Zn) als teixits de la *Posidonia oceanica* va fer suposar que de la mateixa manera que el rizoma fixa Pb estable també fixaria el ^{210}Pb present a la columna d'aigua. Així, el fet de fixar ^{210}Pb en cadascun dels rizomes i considerant que cada anell de rizoma correspon a un any natural hauria de permetre la datació de l'organisme, i les posteriors interpretacions en quant a increments en les concentracions de certs metalls en certes èpoques, etc.

3.1.1 Rizomes 1 i 2

Les activitats de ^{210}Pb de la mostra del rizoma 1 es mostren a la Taula 3.1 i a la Figura 3.1. En forma general, les activitats de ^{210}Pb de les mostres del rizoma 1 són baixes, sent en alguns casos inferiors al límit de detecció (L_D) dels detectors utilitzats, que es calcula amb la següent expressió:

$$L_D = 2,71 + 4,65\sqrt{B} \quad (3.1)$$

On B és el fons per a cada detector. En la quantificació del ^{210}Pb d'aquest primer rizoma els valors obtinguts han estat molt pròxims als L_D dels detectors.

Les activitats de ^{210}Pb en el rizoma 1 oscil·len entre $17 \pm 5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $1 \pm 3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, amb una mitjana de concentració de $9 \pm 1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Taula 3.1: Activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de les diferents seccions del rizoma 1, sent Riz 1 la part més propera al substrat i Riz 22 l'extrem aeri de la planta.

Identificació de la mostra	Profunditat del centre de la secció (cm)	^{210}Pb ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
Riz 1	0,5	17	±	5
Riz 2	1,5	17	±	4
Riz 3	2,5	12	±	3
Riz 4	3,5	6	±	2
Riz 5	4,5	9	±	3
Riz 6	5,5	13	±	6
Riz 7	6,5	6	±	3
Riz 8	7,5	4	±	1
Riz 9	8,5	8	±	3
Riz 10	9,5	16	±	3
Riz 11	10,5	6	±	2
Riz 12	11,5	1	±	3
Riz 13	12,5	3	±	2
Riz 14	13,5	6	±	3
Riz 15	14,5	5	±	2
Riz 16	15,5	11	±	2
Riz 17	16,5	6	±	1
Riz 18	17,5	7	±	1
Riz 19	18,5	11	±	2
Riz 20	19,5	12	±	2
Riz 21	20,5	10	±	2
Riz 22	21,5	9	±	2

Els valors que s'observen a la Taula 3.1 i a la Figura 3.1 permeten observar que no existeix una tendència clara per a poder aplicar algun model de datació que permeti determinar amb certesa l'edat de les mostres.

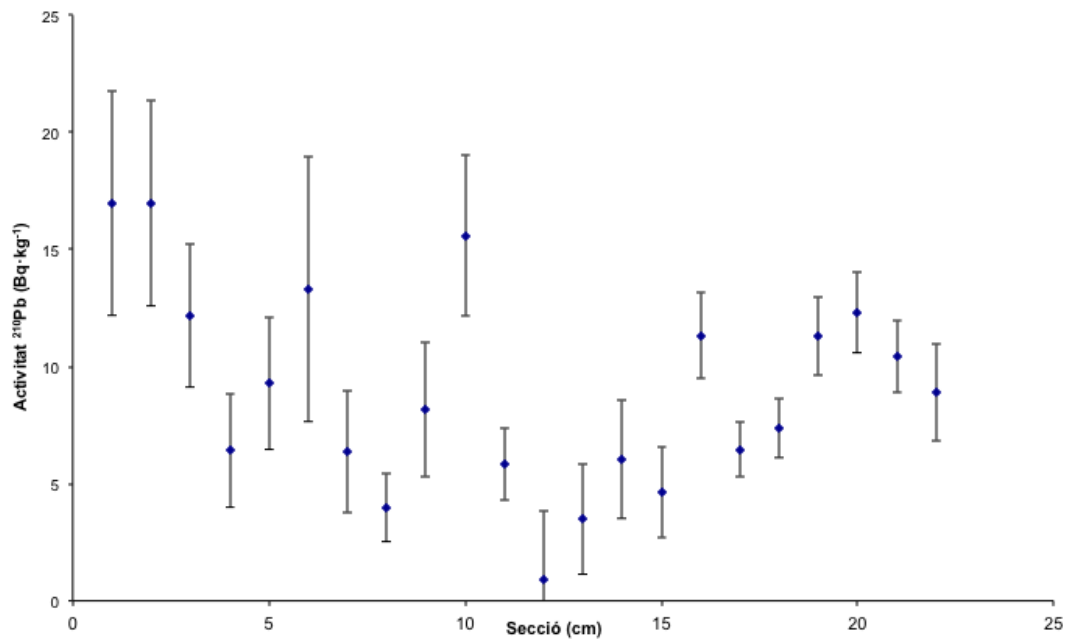


Figura 3.1: Activitat de ^{210}Pb de les diferents seccions del rizoma 1.

El segon rizoma analític, es va analitzar únicament per verificar els resultats del primer anàlisi. Les activitats que es van obtenir van ser igual de baixes que per al primer rizoma sense cap tendència clara. Així doncs no es va acabar de quantificar sencer i es va donar pas a la datació del rizoma físic, per tal de descartar possibles contaminacions o pèrdues de mostra en els rizomes analítics que s'havien analitzat l'any 2006.

3.1.2 Rizoma 3

Els resultats de l'anàlisi per ^{210}Pb del rizoma 3 es mostren a la Taula 3.2 i a la Figura 3.2. En elles s'observa que els resultats van ser similars a les de les anàlisis dels rizomes 1 i 2. Les activitats de ^{210}Pb en el rizoma 3 són menors que les activitats obtingudes en el rizoma 1, oscil·lant entre $7,6 \pm 1,1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $1,1 \pm 0,4 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, amb una mitjana de concentració de $2,8 \pm 0,5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Taula 3.2: Activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de les diferents seccions del rizoma físic de Pollença, sent la secció Riz_Poll 1 la més propera al substrat i la Riz_Poll 14 l'extrem aeri de la planta

Identificació de la mostra	Centre de la secció (cm)	^{210}Pb ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
Riz_Poll 1	0,5	3,9	±	0,8
Riz_Poll 2	1,5	1,6	±	0,5
Riz_Poll 3	2,5	1,9	±	0,5
Riz_Poll 4	3,5	3,5	±	0,6
Riz_Poll 5	4,5	1,1	±	0,4
Riz_Poll 6	5,5	2,0	±	0,4
Riz_Poll 7	6,5	1,8	±	0,4
Riz_Poll 8	7,5	2,6	±	0,5
Riz_Poll 9	8,5	1,9	±	0,3
Riz_Poll 10	9,5	6,3	±	0,7
Riz_Poll 11	10,5	3,3	±	0,5
Riz_Poll 12	11,5	3,0	±	0,8
Riz_Poll 13	12,5	3,2	±	0,9
Riz_Poll 14	13,5	7,6	±	1,1

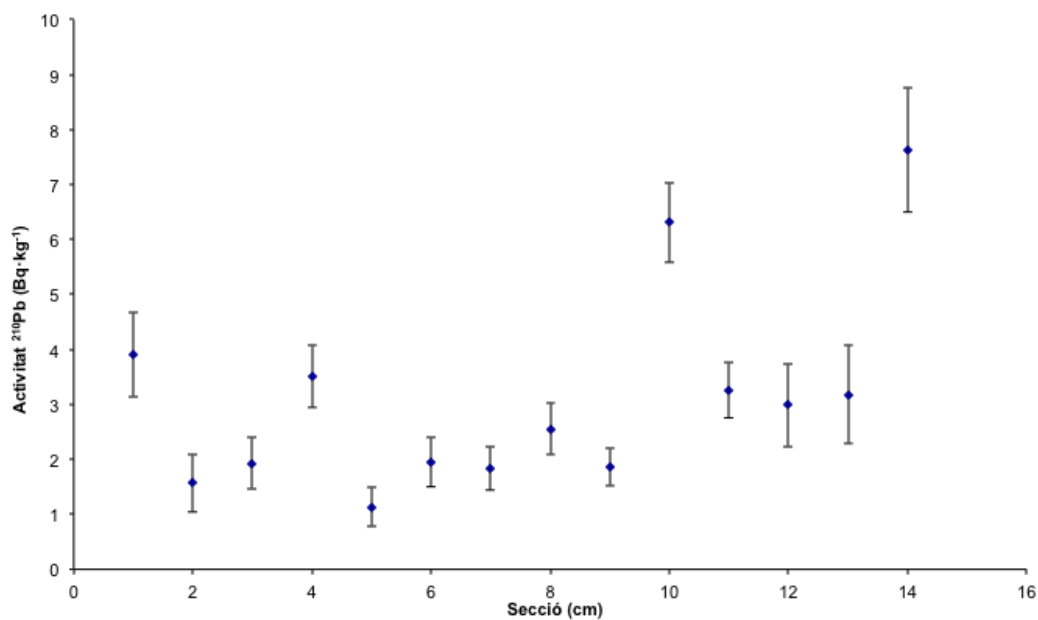


Figura 3.2: Activitat de les diferents seccions del rizoma 3 de Pollença

Les activitats obtingudes per al ^{210}Pb en els tres rizomes analitzats no han permès observar cap tendència clara, ja que no hi havia una disminució de l'activitat amb l'edat com caldria esperar.

El fet de que no s'observi una tendència decreixent seguint la llei exponencial de la desintegració en cap dels 3 rizomes de la *Posidonia oceanica* indicaria que l'ús d'aquesta planta costanera no permet l'obtenció d'un model d'edat a partir de l'anàlisi de ^{210}Pb de cadascun dels seus anells. Considerant que la *Posidonia oceanica* incorpora a la seva estructura diversos tipus de metalls, els motius pels quals el ^{210}Pb no s'incorpora de forma regular a la *Posidonia oceanica* poden ser diversos:

- La concentració de ^{210}Pb en la columna d'aigua varia sensiblement al llarg del temps.
- El rang d'edat del model basat en la disminució de la concentració de ^{210}Pb en la planta és massa llarg considerant el temps de vida de la *Posidonia oceànica*.
- La *Posidonia oceanica* no traça la concentració de metalls a la columna d'aigua o la seva fixació en els rizomes no és permanent.

En el primer cas, la presència de ^{210}Pb a la columna d'aigua és relativament constant en el Mediterrani occidental amb un valor de $2 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ (Masqué et al., 2002), tot i que caldria mesurar en detall la concentració de ^{210}Pb en aigües poc profundes com és el cas de la badia de Pollença i determinar la seva variabilitat. De totes maneres el fet de que no s'observin concentracions significatives i cap tendència decreixent en els anells del rizoma implicaria que aquesta no hauria de ser la causa per el que no sigui viable la utilització dels rizomes de *Posidonia oceanica* per a la reconstrucció de la concentració de metalls en zones costaneres.

En el segon cas, realment existeix un rang d'edats molt diferent entre el mètode del ^{210}Pb , uns 150 anys, i l'edat dels rizomes mostrejats. Segons Tovar-Sanchez et al., (2010) l'edat màxima dels rizomes analitzats (rizoma 1 i 2) seria de 30 anys, un temps una mica superior al període de semidesintegració del ^{210}Pb (22,3 anys). Això implicaria, que en el millor dels casos, la concentració de ^{210}Pb en els rizomes analitzats hauria pogut disminuir en un període de semidesintegració. De totes maneres, com en el cas anterior, el fet de que no s'observi una clara tendència exponencial i que les concentracions siguin tant petites implicaria que realment la *Posidonia oceanica* no incorpora ^{210}Pb a la seva estructura.

Finalment, hi ha nombrosos estudis en els que afirmen que la *Posidonia oceanica* és capaç de fixar metalls, entre ells el Pb, presents a la columna d'aigua (Pergent-Martini i Pergent, 2000; Roméo et al., 1995; Tovar-Sanchez et al., 2010). No obstant, no s'han observat relacions positives en quan a la relació entre el Pb present al sediment i el fixat en els teixits de la *Posidonia oceanica*, mentre que si que s'ha demostrat aquesta relació per a altres metalls com el Co, el Cr, el Hg i el Ni (Lafabrie et al., 2007), fet que

suggereix que el Pb present als teixits de la *Posidonia oceanica* reflecteix la concentració de Pb present a la columna d'aigua (Axtell et al., 2003; Bond et al., 1988). Pel que fa a aquesta bioacumulació del Pb present a la columna d'aigua, s'ha vist que es dur a terme majoritàriament a través de les fulles i no pas del rizoma (Campanella et al., 2001; Lafabrie et al., 2008; Sanchiz et al., 1990).

Així doncs, el fet de no observar unes concentracions altes de ^{210}Pb en els rizomes analitzats pot haver estat causat pel fet de que s'ha analitzat els segments del rizoma complet i no només de les fulles. De totes maneres, els resultats ens indiquen que, en qualsevol cas, la presència de ^{210}Pb en els teixits de *Posidonia oceanica* és molt baixa, fent inviable la datació d'aquest organisme a partir d'aquest mètode.

3.2 TESTIMONI DE LA PRADERIA DE POLLENÇA

Un cop analitzada la viabilitat de la datació de rizomes mitjançant la tècnica del ^{210}Pb i observar que els resultats no són satisfactoris per assolir aquest objectiu, es presenten els resultats de l'anàlisi de ^{210}Pb en un testimoni d'una praderia de *Posidonia oceanica* pres a la badia de Pollença.

Anteriorment s'ha obtingut satisfactòriament el model geocronològic en testimonis del *matte* de les praderies de *Posidonia oceanica* amb la finalitat de crear arxius històrics de contaminants metalls a partir de la tècnica del ^{14}C (Serrano et al., 2011). En aquest projecte, s'ha volgut utilitzar també un testimoni d'una praderia de *Posidonia oceanica* per a estudiar-ne el ritme de sedimentació a la praderia, els quals poden estar directament associats tant a diferents ritmes de creixement de la praderia com a canvis en l'entorn de l'ecosistema.

El fet d'utilitzar el ^{210}Pb per a datar el testimoni, limitarà el rang d'edats de l'estudi a un màxim de 150 anys, mentre que els estudis que s'han realitzat a partir de ^{14}C poden obtenir edats en una escala de temps d'uns 40.000 anys. Així, el mètode del ^{210}Pb permet establir les variacions dels ritmes de sedimentació o variacions dels ritmes de creixement des de finals de segle XIX fins a començaments del segle XXI. Durant aquest període de temps s'han succeït moltes de les actuacions de l'home sobre l'entorn que han fet variar les morfologia de les costes, les seves dinàmiques i fins i tot els seus ecosistemes.

3.2.1 Determinació del contingut de ^{210}Pb i ^{226}Ra en la praderia de *Posidonia oceanica*

A la Taula 3.3 i la Figura 3.3 es mostren les concentracions de ^{210}Pb en funció de la profunditat del testimoni. Les activitats mesurades en el testimoni del *matte* de la praderia de *Posidonia oceanica* del Port de Pollença oscil·len entre $234 \pm 15 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $62 \pm 3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aquests valors permeten observar que hi ha una clara tendència de decreixement de l'activitat en funció de la profunditat. Les mostres més profundes són les que es van formar fa més temps, i per tant l'activitat del ^{210}Pb ha disminuït segons el seu ritme de desintegració.

Taula 3.3: Activitat total ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de les diferents seccions del testimoni de la praderia de *Posidonia oceanica* de Pollença. A les seccions 3, 6, 8, 11 i 13 s'ha separat la fracció argilosa de la sorrenca.

Codi	Centre de la secció (cm)	Densitat ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	^{210}Pb Total ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
Poll 1	0,50	0,21	200	±	12
Poll 2	1,50	0,24	196	±	10
Poll 3	2,50	0,39	214	±	10
Poll 3 arg	2,50		211	±	11
Poll 3 sor	2,50		197	±	11
Poll 4	3,50	0,45	234	±	15
Poll 5	4,50	0,45	223	±	14
Poll 6	5,50	0,44	201	±	10
Poll 6 arg	5,50		253	±	13
Poll 6 sor	5,50		160	±	9
Poll 7	6,50	0,39	196	±	10
Poll 8	7,50	0,38	182	±	10
Poll 8 arg	7,50		172	±	9
Poll 8 sor	7,50		148	±	7
Poll 9	8,50	0,38	179	±	7
Poll 10	9,50	0,42	176	±	8
Poll 11	10,50	0,38	160	±	7
Poll 11 arg	10,50		160	±	9
Poll 11 sor	10,50		134	±	8
Poll 12	11,50	0,44	146	±	7
Poll 13	12,50	0,42	124	±	6
Poll 13 arg	12,50		140	±	8
Poll 13 sor	12,50		132	±	6
Poll 14	13,50	0,50	114	±	5
Poll 15	14,50	0,50	89	±	4
Poll 16	15,50	0,48	76	±	4
Poll 17	16,50	0,46	77	±	4
Poll 18	17,50	0,41	78	±	4
Poll 19	18,50	0,51	62	±	3
Poll 20	19,50	0,42	73	±	4

Per a les seccions Poll 3, Poll 6, Poll 8, Poll 11 i Poll 13 es va analitzar la secció de tal manera que, a part de la quantificació total de ^{210}Pb , es va quantificar el ^{210}Pb associat a la fracció total, a la fracció argilosa (representada amb un quadrat) i la fracció sorrenca (representada amb un triangle) la qual inclou la matèria orgànica. Es pot observar que l'activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de la fracció argilosa és major que les altres dues. Això és degut a la major superfície específica de les argiles en front a les sorres, fent possible que es fixi més ^{210}Pb per unitat de massa en les argiles que en les sorres. Tot i

això, els resultats no aporten prou informació per afirmar que l'activitat de ^{210}Pb provingui únicament de la fracció argilosa de la mostra.

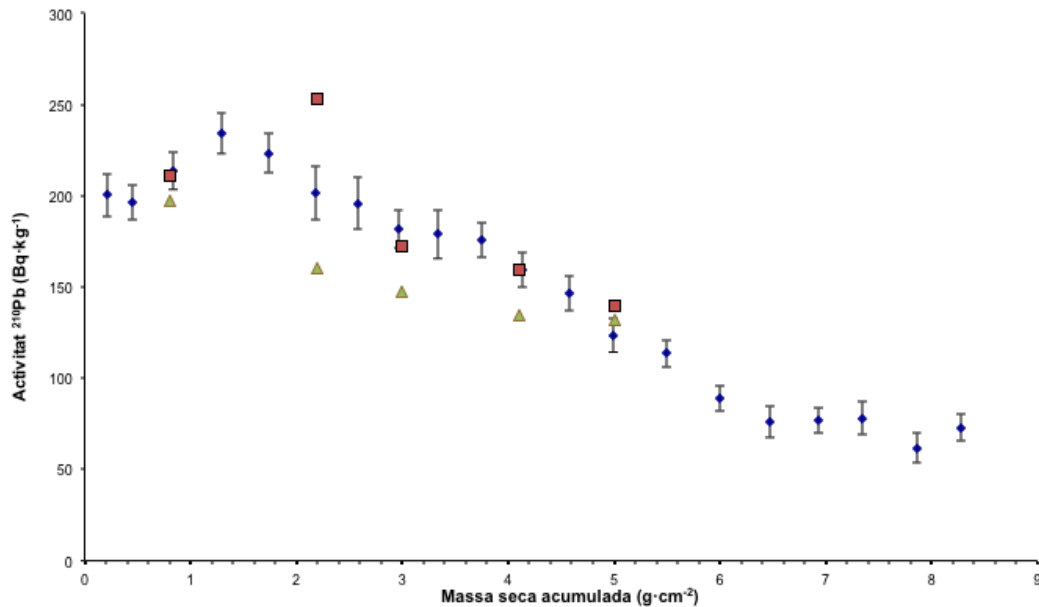


Figura 3.3: Activitat de ^{210}Pb ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de les diferents seccions del testimoni de la praderia de Pollença

En la representació gràfica de l'activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) en front a la massa seca acumulada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) de cada secció (Figura 3.4) es pot observar un primer estadi de barreja (*mixing*) degut a moviments verticals provocats per microorganismes o provocats per efectes físics, i posteriorment, a partir del quart centímetre, s'observa una clara tendència de disminució de l'activitat a mesura que augmenta la profunditat, fins a una profunditat de 16 centímetres, on es pot observar, també, que a les últimes cinc seccions l'activitat és manté "constant". Això ens indica que en aquestes seccions l'activitat detectada provindria únicament del ^{210}Pb de base, que és el que es genera *in situ* per la desintegració del ^{226}Ra , i que és el mateix per a totes les seccions.

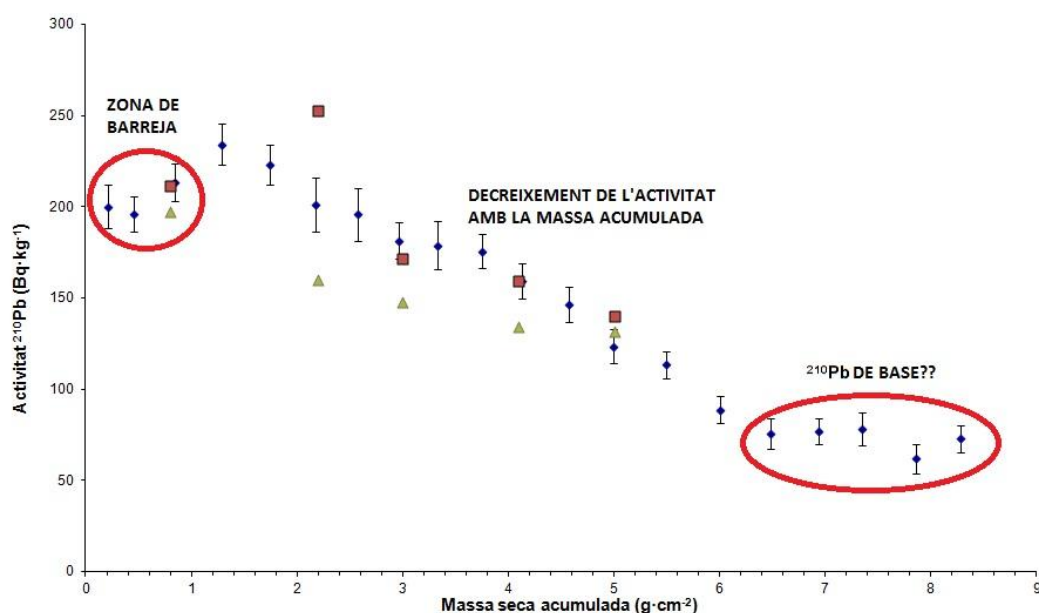


Figura 3.4: ^{210}Pb ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) en front a la massa seca acumulada, s'observen les zones de barreja i d'estabilització, així com la tendència de les seccions centrals del testimoni.

Com s'ha comentat anteriorment, l'estabilització de l'activitat de ^{210}Pb en les seccions més profundes del testimoni ens permeten obtenir el valor del ^{210}Pb de base, que en aquest cas és de $73 \pm 7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aquesta activitat del ^{210}Pb de base és més alta que la observada en aquest tipus de sediments en altres estudis (els valors del ^{210}Pb de base acostumen a ser entre $20\text{-}30 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ depenent força de la situació, de la profunditat a la que es troba i de les característiques de la matriu geològica).

El fet d'haver trobat un Pb de base tant elevat requereix de la verificació d'aquesta concentració mitjançant la determinació del ^{226}Ra per espectrometria gamma, de les quals obtindrem el ^{210}Pb de base.

La mesura per espectrometria gamma es va dur a terme per a les seccions que van de la secció Poll 5 a la secció Poll 17. A la Taula 3.5 es mostren els resultats de la determinació de les concentracions de ^{226}Ra , ^{137}Cs i ^{40}K .

Taula 3.4: Activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) obtinguda per espectrometria gamma de diversos radionúclids.

Identificació de la mostra	Profunditat del centre de la secció (cm)	^{226}Ra ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)	^{137}Cs ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)	MDA ^{137}Cs ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)	^{40}K ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Poll 5	4,5	17,1 ± 5,8	2,52 ± 2,38	3,50	321 ± 80
Poll 6	5,5	29,9 ± 4,6	2,90 ± 0,60	2,70	324 ± 69
Poll 7	6,5	19,2 ± 1,9	2,30 ± 0,80	2,90	278 ± 37
Poll 8	7,5	16,1 ± 6,9	0,98 ± 1,39	4,70	231 ± 51
Poll 9	8,5	12,3 ± 5,4	0,70 ± 0,74	2,50	264 ± 32
Poll 10	9,5	13,1 ± 1,4			302 ± 55
Poll 11	10,5	23 ± 2			313 ± 83
Poll 12	11,5	21,7 ± 5,2			286 ± 33
Poll 13	12,5	19,4 ± 1,5	1,35 ± 0,80	2,60	291 ± 60
Poll 14	13,5	16 ± 1,8			259 ± 72
Poll 15	14,5	27,3 ± 4,9			333 ± 33
Poll 16	16,5	18,2 ± 1,8	2,40 ± 0,60	3,20	418 ± 7
Poll 17	17,5	22,9 ± 5,5			341 ± 70

El ^{214}Pb , en equilibri secular amb el ^{226}Ra , és indicador de quin és el ^{210}Pb de base dels sediments que s'estan estudiant. L'activitat mitjana obtinguda és de $19,7 \pm 5,2 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, valor significativament menor que el que s'ha observat a partir de l'estabilització del ^{210}Pb ($73 \pm 7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$).

En quedar descartat que l'estabilització de l'activitat de ^{210}Pb fos deguda al ^{210}Pb de base, el que sembla més provable és que es tracti d'una altre zona de barreja (*mixing*) i que degut a les limitacions físiques del testimoni estudiat (20 cm) no s'hagi observat un decreixement de l'activitat del ^{210}Pb en seccions més profundes fins assolir el ^{210}Pb de base.

Per exemplificar la diferència entre el ^{210}Pb de base obtingut mitjançant l'espectrometria gamma i el suposat ^{210}Pb de base obtingut per la estabilització del ^{210}Pb total, s'han interpretat els resultats que probablement s'haurien observat en les seccions més profundes en el cas que el testimoni amb el que s'ha treballat fos més profund (Figura 3.5)

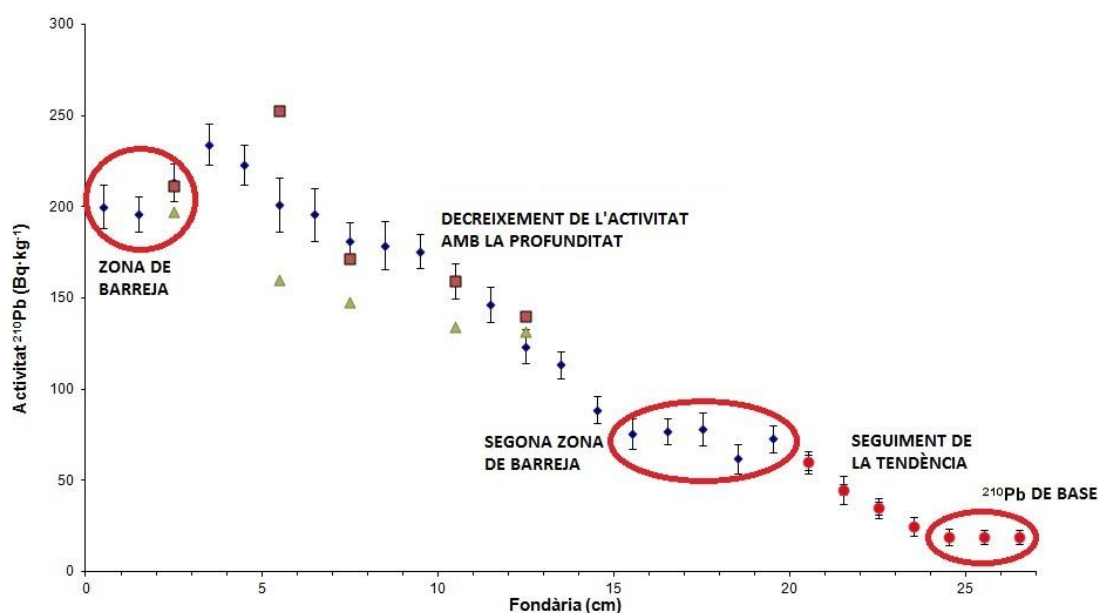


Figura 3.5: Interpretació de la part més profunda del perfil un cop observat que el ^{210}Pb de base és de $19 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i no de $73 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ com s'havia cregut anteriorment.

De no ser per les mesures de ^{214}Pb s'hauria comés un error significatiu a l'hora d'estudiar les edats de cada secció, ja que per a utilitzar els models de datació es treballa amb el ^{210}Pb en excés ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$), el qual s'obté de restar el ^{210}Pb de base al total.

Taula 3.5: $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ tenint en compte el Pb de base calculat a partir d'espectrometria gamma

Identificació de la mostra	Profunditat del centre de la secció (cm)	Massa seca acumulada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Poll 1	0,5	0,21	181 ± 13
Poll 2	1,5	0,45	176 ± 12
Poll 3	2,5	0,84	194 ± 12
Poll 4	3,5	1,29	215 ± 16
Poll 5	4,5	1,74	204 ± 16
Poll 6	5,5	2,18	182 ± 12
Poll 7	6,5	2,57	176 ± 12
Poll 8	7,5	2,96	162 ± 12
Poll 9	8,5	3,33	159 ± 10
Poll 10	9,5	3,75	156 ± 11
Poll 11	10,5	4,13	140 ± 9
Poll 12	11,5	4,57	127 ± 9
Poll 13	12,5	5,00	104 ± 8
Poll 14	13,5	5,49	94 ± 7
Poll 15	14,5	6,00	69 ± 7
Poll 16	15,5	6,48	56 ± 7
Poll 17	16,5	6,93	57 ± 7
Poll 18	17,5	7,35	58 ± 7
Poll 19	18,5	7,86	42 ± 6
Poll 20	19,5	8,28	53 ± 6

- ^{137}Cs

Un dels motius principals per als que es va dur a terme l'espectrometria gamma va ser el de complementar la datació que s'havia obtingut a partir de la determinació del ^{210}Pb .

Al ser un radionúclid artificial, les concentracions de ^{137}Cs a l'atmosfera al llarg del temps estan ben documentades; la primera aparició a la natura d'aquest radionúclid va ser a mitjans del anys 50 amb un pic a l'any 1963, moment en el que es va arribar al màxim de proves d'armament nuclear fetes a l'atmosfera, així doncs, si una secció del testimoni és presumiblement de l'any 1940 i s'hi observa presència de ^{137}Cs sabrem que la datació que s'ha realitzat és incorrecte.

D'altre banda, hauríem de ser capaços de trobar en una de les seccions del testimoni una activitat elevada de ^{137}Cs que correspondria a les fuites que es van donar d'aquest radionúclid a l'accident de Chernobyl, en el que es van dispersar grans quantitats de ^{137}Cs entre d'altres radionúclids per Europa. Aquesta activitat puntualment elevada ens serveix com a traçador, i permet afirmar que la secció en la que es troba és de l'any 1986, any en el que es va produir l'accident.

Per tant, si hi ha presència de ^{137}Cs a les diferents seccions podrem concloure si la datació realitzada és correcta o no.

Malauradament, les activitats (Bq kg^{-1}) que es van observar en les seccions van resultar nul·les en alguns casos i excessivament baixes en altres com per ser tingudes en compte.

El fet de no observar activitats altes de ^{137}Cs en les capes esperades no significa que la datació sigui errònia, sinó que la deposició de ^{137}Cs en aquest tipus de sediment no és tant efectiva com en altres materials.

Les dificultats per mesurar el ^{137}Cs en algunes seccions es deuen a la predominança de sorres en el testimoni, les quals no permeten adherir grans quantitats de ^{137}Cs . Per altre banda, el ^{137}Cs és soluble en aigua, fet que dificulta encara més la detecció d'aquest radionúclid en el testimoni estudiat.

Les activitats de ^{137}Cs es troben recollides a la Taula 3.4. En ella podem observar la presència de ^{137}Cs fins a la secció Poll 16 amb valors que oscil·len entre $1,35 \pm 0,8 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $2,9 \pm 0,6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (els valors que es mostren per a les seccions Poll 8 i Poll 9 són despreciables, ja que l'error que porten associat és major que l'activitat detectada). Per altre banda, els valors de MDA (de les sigles en anglès de Mínima Activitat Detectable), indiquen que no ens podem fiar dels resultats, però tot i que no podem afirmar la quantitat de ^{137}Cs que hi ha a les diferents seccions, el fet és que se n'ha

detectat en algunes, i això pot ser suficient com per reafirmar o posar en dubte la datació que es vol realitzar.

Altres autors que han treballat amb testimonis marins a profunditats semblants han reportat concentracions de ^{137}Cs d'entre 3 i 9 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Garcia-Orellana et al., 2011). Les baixes concentracions observades en el nostre cas poden estar associades no només a la composició sorrenca del testimoni, sinó també al fet de que es tracti d'un testimoni pres al *matte* d'una praderia de *Posidonia oceanica*, la composició del qual no és comparable a estudis previs en aquest camp.

- ^{40}K

El ^{40}K és un radionúclid característic de la matriu geològica del sediment que s'estudia. Les variacions significatives d'aquest radionúclid poden indicar la sedimentació d'algun material al·lòcton no característic de la sedimentació dels materials característics de la zona (p.e. materials abocats per l'home, riuades,...). Les activitats de ^{40}K es troben recollides a la Taula 3.4 i a la Figura 3.6.

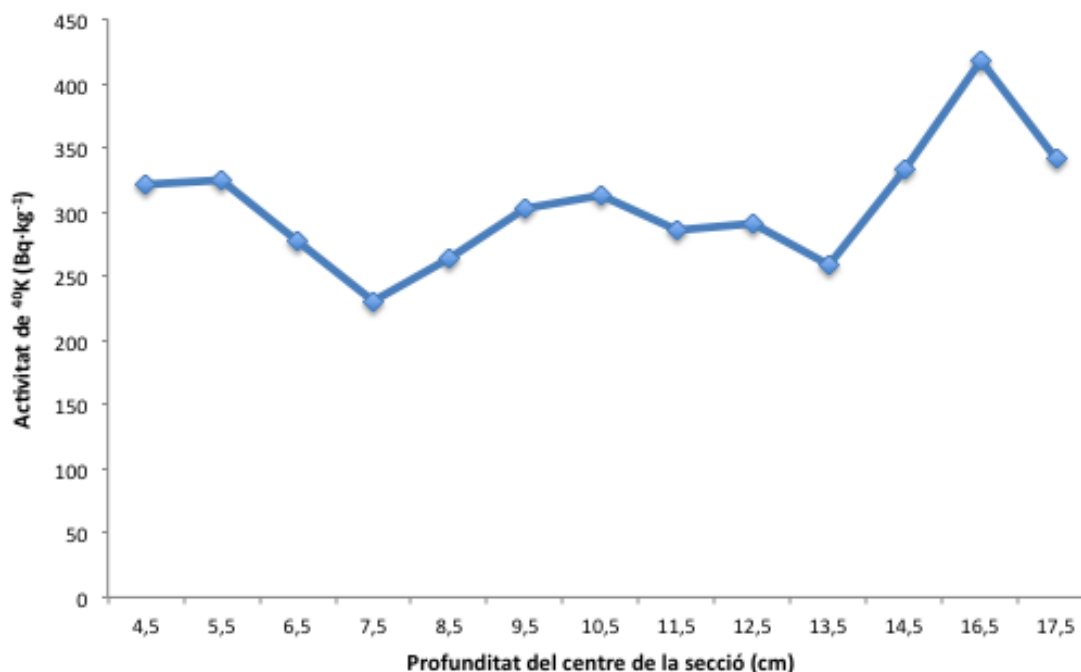


Figura 3.6: Activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de ^{40}K en funció de la profunditat (cm).

En ella s'observa que el ^{40}K oscil·la entre $231 \pm 51 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $418 \pm 7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ amb una mitjana de $296 \pm 23 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aquests valors són relativament baixos comparat amb un sediment argilós que solen oscil·lar entre 600 i $1000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aquest confirmaria el baix contingut en argiles dels sediments analitzats i el seu alt contingut en matèria orgànica i sorres.

3.2.2 Determinació del carboni orgànic i inorgànic

S'ha dut a terme la quantificació de la relació entre carboni orgànic i carboni inorgànic per tal d'establir relacions entre els ritmes de sedimentació observats amb els mètodes radiomètrics, amb aportacions puntuals de material des del continent (carboni inorgànic) o augments de la producció de biomassa de la praderia (carboni orgànic). Els resultats de la determinació del carboni orgànic i inorgànic es mostren a la Taula 3.7 i la Figura 3.7.

Taula 3.6: Percentatge, en relació al pes sec, de carboni orgànic i inorgànic present en cada mostra

Identificació de la mostra	Profunditat del centre de la secció	Carboni orgànic (%)	Carboni inorgànic (%)
Poll 1	0,5	10,38	26,88
Poll 2	1,5	7,71	28,60
Poll 3	2,5	7,05	27,32
Poll 4	3,5	7,49	26,13
Poll 5	4,5	7,00	25,98
Poll 6	5,5	6,70	26,81
Poll 7	6,5	9,20	25,95
Poll 8	7,5	8,92	25,20
Poll 9	8,5	9,27	26,15
Poll 10	9,5	8,09	25,80
Poll 11	10,5	7,53	26,73
Poll 12	11,5	3,82	33,79
Poll 13	12,5	7,31	26,23
Poll 14	13,5	7,04	25,60
Poll 15	14,5	6,98	24,41
Poll 16	15,5	7,40	23,81
Poll 17	16,5	7,50	24,00
Poll 18	17,5	6,10	26,77
Poll 19	18,5	8,07	22,97
Poll 20	19,5	7,98	24,04

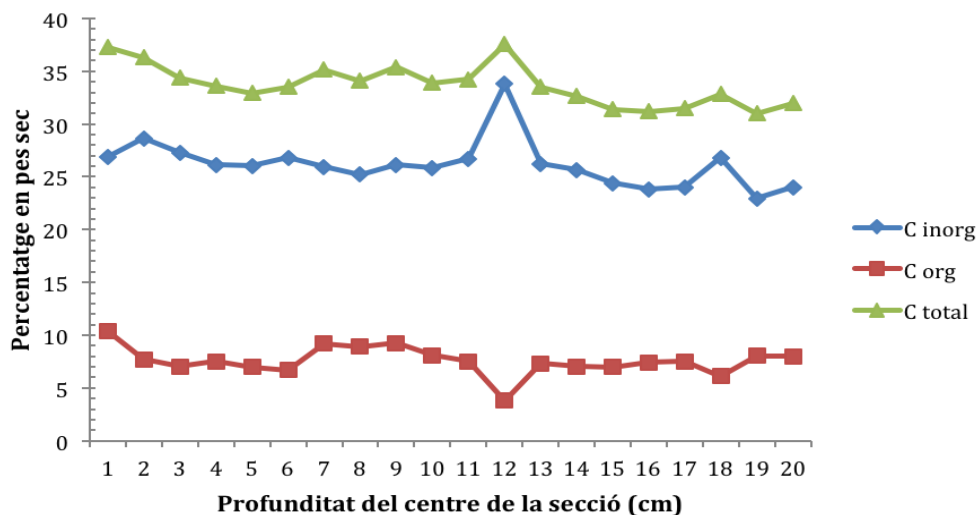


Figura 3.7: Percentatge, en relació al pes sec, de carboni orgànic i inorgànic per a cada secció.

Pel que fa a la fracció de carboni orgànic, les concentracions en percentatge varien entre el 10,38 i el 3,82 % del total amb una mitjana del 7,50 % en pes sec, mentre que la proporció de carboni inorgànic varia entre el 33,79 i el 22,97 %, amb una mitjana del 26,06 % del total del pes sec.

La presència de carboni orgànic és molt més petita que la de carboni inorgànic; això fa que les variacions en la concentració de carboni orgànic no es vegin reflectides en variacions al carboni total, de fet, el carboni orgànic representa el 22,4% del carboni total present al testimoni, mentre que el 77,6% és carboni inorgànic.

Es pot representar simultàniament l'activitat de cada secció i el percentatge de carboni orgànic i inorgànic d'aquestes seccions per tal d'intentar establir relacions entre les aportacions i les variacions en els ritmes de sedimentació:

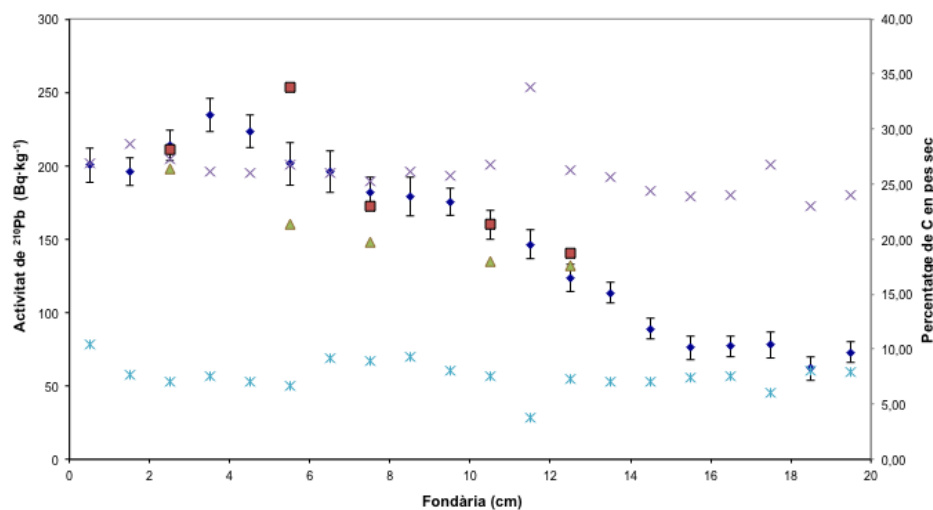


Figura 3.8: Relació entre l'activitat ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) i el percentatge de carboni orgànic i inorgànic de cada secció del testimoni.

3.2.3 Determinació del model d'edat a partir de les concentracions de $^{210}\text{Pb}_{xs}$

Com s'ha explicat al llarg del treball, hi ha diferents models que ens permeten establir l'edat d'un material a partir del ^{210}Pb present a la mostra; aquests models són el CIC, el CRS, i el CF:CS (veure "Models de datació amb ^{210}Pb ").

Per a realitzar la cronologia del testimoni amb el que s'ha treballat, s'ha utilitzat el model CF:CS, ja que la descomposició de la matèria orgànica altera l'activitat específica de ^{210}Pb a les capes superficials i fa que el model CIC sigui inapropiat per a datar testimonis recents (Appleby i Oldfield, 1992), mentre que la utilització del model CRS implica conèixer tot l'inventari de ^{210}Pb del testimoni, i com hem vist no disposem de les últimes seccions abans d'arribar al ^{210}Pb de base. Així doncs, apliquem el model CF:CS, el qual assumeix que tant el flux de ^{210}Pb com els ritmes d'acumulació del depòsit son constants.

Al representar les concentracions de ^{210}Pb en excés (Taula 3.5) en front a la massa seca acumulada de cada secció (Figura 3.9) podem observar que hi ha dos pendents diferenciats, la qual cosa ens indica que hi ha dos ritmes de sedimentació.

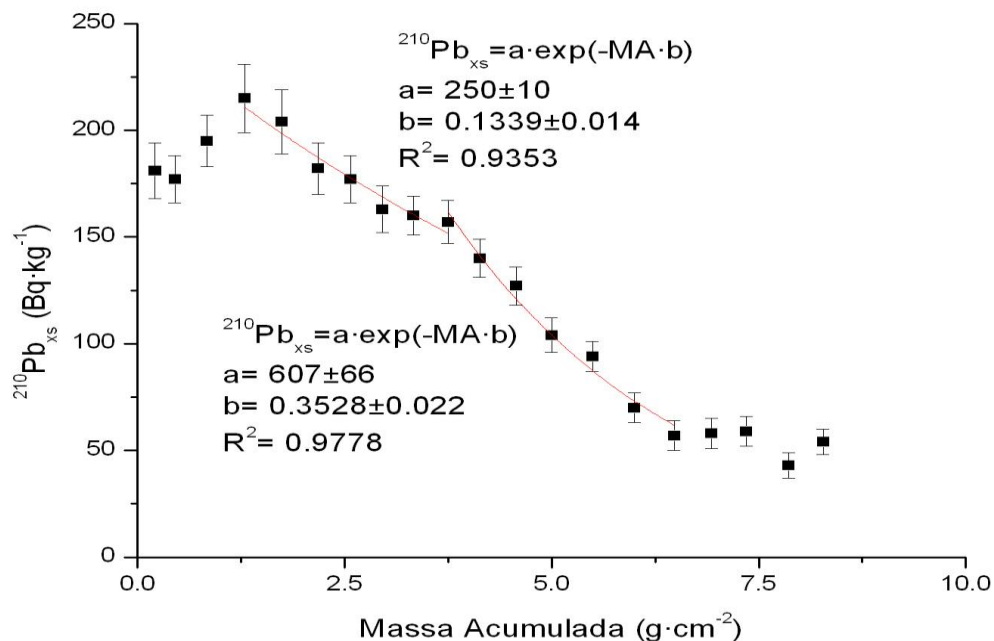


Figura 3.9: Activitat del ^{210}Pb en excés en funció de la massa seca acumulada de cada secció.

Com s'ha comentat anteriorment, les primeres i les últimes seccions del testimoni representen una zona de perturbacions tant físiques com biològiques (*mixing*). El que s'ha fet, és tractar les seccions centrals i extrapolar els resultats a la totalitat del testimoni.

Pel que fa a aquestes seccions centrals, s'ha vist oportú diferenciar entre una primera zona amb un ritme de sedimentació més elevat i una segona on el ritme és una mica més suau. El fet de tractar per separat les dues parts del gràfic ens permet obtenir una correlació (R^2) molt més elevada de la que s'obté de tractar-lo com a un sol ritme.

Els valors dels ritmes de sedimentació són de $0,232 \pm 0,024 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ per al primer tram, i de $0,088 \pm 0,006 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ per a les seccions més profundes del testimoni. Això implica un ritme de sedimentació que varia de $0,195 \pm 0,012 \text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$ entre mitjans del segle XIX fins als 90' on s'observa una increment de la taxa de sedimentació de $0,558 \pm 0,058 \text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$, que és la velocitat de creixement actual del *matte*.

Així doncs, al calcular l'edat de cada secció del sediment amb el mètode CF:CS, s'observa que el canvi en el ritme de sedimentació es va donar en els anys 90' (Figura 3.10).

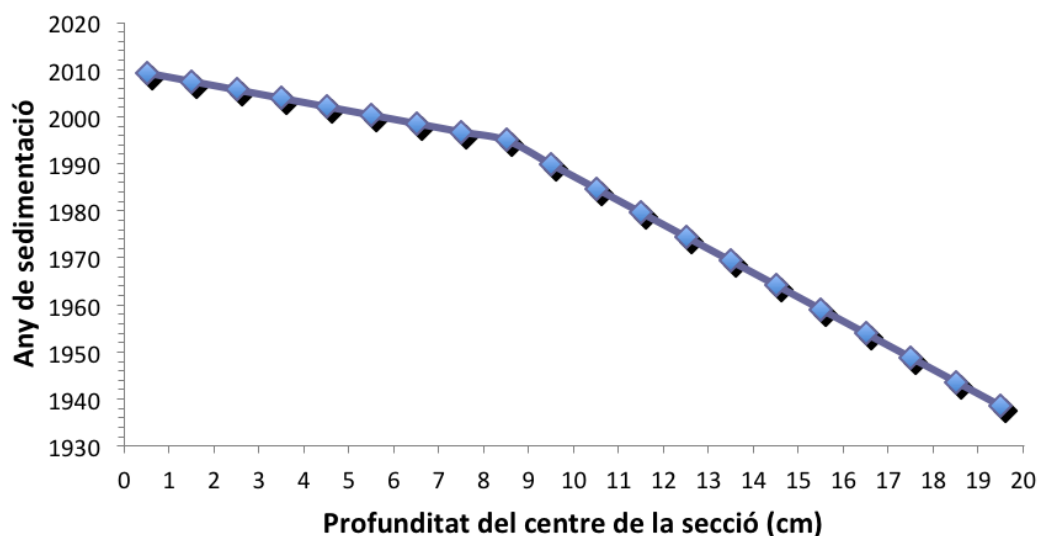


Figura 3.10: Edat de formació de cada secció segons el model CF:CS.

Tot i que els valors obtinguts en la quantificació del ^{137}Cs no han aportat molta informació, el que sí que s'ha vist és que la última secció amb presència de ^{137}Cs és la Poll 16 (que correspon a la profunditat de 15,5 centímetres), i que s'ha datat de l'any 1959 segons el model CF:CS. Tenint en compte que les primeres deteccions de ^{137}Cs al medi corresponen a mitjans de la dècada dels 50', la presència de ^{137}Cs en la secció Poll 16 ens afirma que la datació realitzada a partir del ^{210}Pb és correcta, ja que a partir d'aquesta profunditat no s'ha detectat més presència de ^{137}Cs .

3.2.4 Variacions dels ritmes de sedimentació a la badia de Pollença

Els resultats de la datació del testimoni ens ha permès observar que en el procés de formació del *matte* hi ha hagut dos ritmes de sedimentació, el qual va augmentar a la dècada des 90'.

Per altre banda, l'estudi de la proporció de carboni orgànic i inorgànic en cada secció del testimoni ens va permetre observar si hi havia hagut algun canvi al llarg del temps en aquesta relació, associant-la, si fos el cas, a episodis de construcció accentuada, cimentació, canalització de rieres, etc. de la zona d'on prové el testimoni.

El fet de que la proporció de carboni inorgànic (que s'ha calculat a partir de la quantitat de carbonats presents a cada secció) augmenti en una secció en relació a les altres, pot voler dir que durant la època en que s'estava formant hi va haver una aportació extra de materials carbonatats, els quals probablement vinguessin d'una obra, o d'un procés d'urbanització important a la zona.

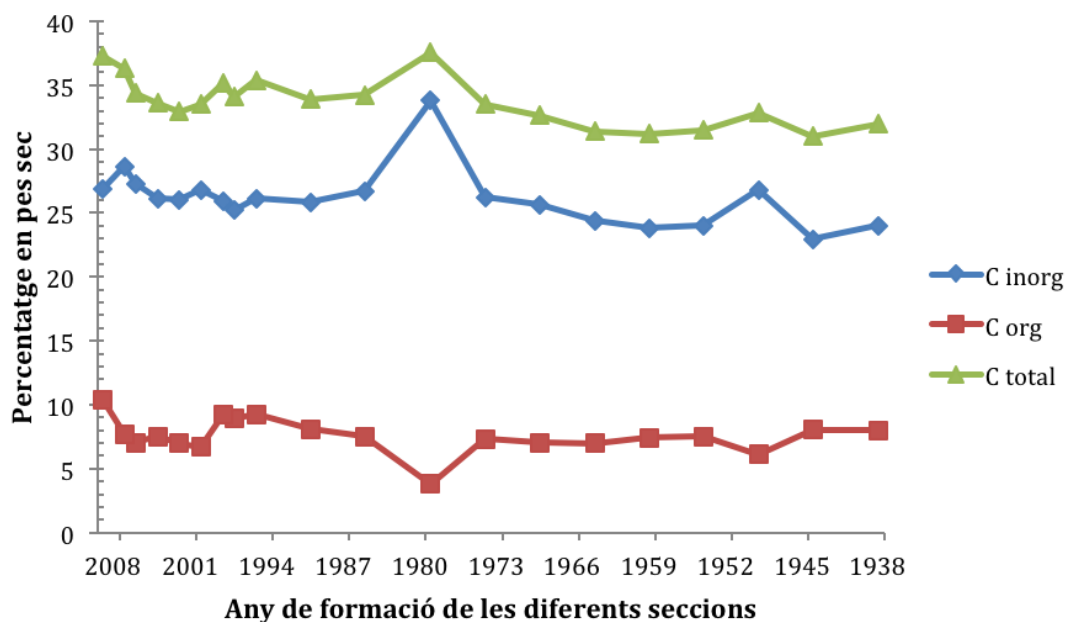


Figura 3.11: Percentatge de carboni orgànic i inorgànic en el testimoni estudiat al llarg del temps.

Segons veiem en la Figura 3.11, la secció Poll 12 mostra una proporció significativament superior de carboni inorgànic respecte de les altres seccions;

Segons les datacions realitzades, la formació d'aquesta secció es va donar al voltant de l'any 1979. Aquest canvi en la proporció de carboni inorgànic coincideix amb la darrera ampliació del Port de Pollença (comentaris personals del Departament de Medi Ambient de l'Ajuntament de Pollença i Autoritat Portuàries de les Illes Balears).

Sembla clar, doncs, que les obres en el port del Port de Pollença van causar l'augment de carboni inorgànic que s'ha observat, ja que una obra d'aquest tipus augmenta la quantitat de material en suspensió de l'aigua i per tant la sedimentació és major.



Figura 3.12: Situació de la zona de mostreig en el golf de Pollença. S'observa també el port que va ser ampliat l'any 1979. (Google Earth)

La pertorbació causada per les obres al port, van causar no només un augment en la proporció de carboni inorgànic del sediment, sinó també un augment en el ritme de sedimentació, ja que si hi ha més material en suspensió, el ritme de sedimentació, i per tant el ritme de creixement del *matte* que s'està estudiant, es veuen accelerats.

El fet de que el canvi en el ritme de sedimentació s'observi a partir de la secció Poll 10 en comptes de la secció Poll 12, pot ser degut a que no és fins al cap d'uns anys que una obra de la magnitud d'un port canvia la dinàmica de la zona. Molt probablement, l'ampliació del port ha portat associat un canvi en la dinàmica litoral, creant en aquest cas un augment en la acumulació de sediments a la zona Sud d'aquest.

4.- CONCLUSIONS I PERSPECTIVES DE

FUTUR

4.1 CONCLUSIONS

Aquest treball mostra per primer cop l'estudi de l'ús de *Posidonia oceanica* com a arxiu cronològic de la contaminació per metalls d'aigües costaneres.

Al llarg de l'estudi s'ha demostrat la impossibilitat de datar la *Posidonia oceanica* com a organisme a partir de mètodes de ^{210}Pb , ja que aquesta espècie no fixa el ^{210}Pb del medi on es troba.

La impossibilitat de datar els organismes de *Posidonia oceanica* a partir de ^{210}Pb , no implica que aquesta espècie no sigui capaç de fixar altres contaminants, per tant segueix sent un potencial arxiu històric de contaminants; faltaria trobar la tècnica adequada per a datar els teixits vius de la planta.

Per altre banda, s'ha vist que l'estudi del *matte* d'una praderia de *Posidonia oceanica* en permet estudiar els seus ritmes de creixement. La datació d'aquests *mattes* per tècniques de ^{210}Pb s'ha demostrat factible i fiable, i ens proporciona informació sobre ritmes de creixement i sobre canvis en l'entorn de la praderia al llarg del temps. Al quedar demostrada la possibilitat de datar el *matte* d'una praderia de *Posidonia oceanica*, aquest passa a ser automàticament un potencial arxiu històric de contaminants, el qual proporcionaria informació sobre esdeveniments de fins a 150 anys d'edat.

En aquest estudi s'ha observat també que el ^{137}Cs presenta una baixa afinitat amb els materials que confeccionen el *matte* (principalment matèria orgànica, sorres i argiles).

Per últim, s'ha vist que l'estudi de la relació entre carboni orgànic i inorgànic del *matte* d'una praderia de *Posidonia oceanica* combinat amb la datació d'aquest, permet establir relacions directes entre la època de formació d'una capa de sediment i el seu entorn.

4.2 PERSPECTIVES DE FUTUR

Arribats a aquest punt final del projecte, és moment de plantejar-se no només què s'hagués pogut fer de manera diferent per tal de millorar certs aspectes de la feina feta, sinó també què se'n podria treure del teu esforç i dedicació per tal de que el treball tingui continuïtat i la possibilitat d'ajudar en investigacions futures.

Pel que fa a millores en l'estudi, caldria realitzar una última datació d'un rizoma de *Posidonia oceanica*, però en aquest cas convindria analitzar només la base de les fulles ja mortes que queden enganxades al rizoma quan moren, ja que és possible que el ^{210}Pb quedi fixat en aquestes, i si fos així s'hauria vist molt reduïda la quantitat de ^{210}Pb que s'ha detectat en funció de la massa total al haver analitzat la totalitat del rizoma.

En quan a la continuïtat del treball, crec que seria bo que es seguís amb la línia de recerca i es definís si efectivament es pot utilitzar el *matte* d'una praderia de *Posidonia oceanica* com a arxiu de contaminants, per tal de disposar d'una eina que ens permetria avaluar l'evolució de comunitats de *Posidonia oceanica*, associant episodis de disminució en la producció biològica amb possibles pertorbacions antròpiques com serien les contaminacions de les aigües amb metalls pesants.

BIBLIOGRAFIA

- Alcoverro, T., Duarte, C.M., Romero, J. (1995) Annual growth dynamics of *Posidonia oceánica*: contribution of large-scale versus local factors to seasonality. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **120**, 203-210.
- Appleby, P.G. and Oldfield, F. (1978) The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena* **5**, 1-8.
- Appleby, P.G. and Oldfield, F. (1992) Application of lead-210 to sedimentation studies. In: Uranium- series disequilibria: Application to earth, marine and environmental science. Clarendon press, Oxford.
- Appleby, P.G., Shotyk, W., Fankhauser, A. (1997) Lead-210 age dating of three peat cores in the Jura Mountains, Switzerland. *Water Air Soil Poll.* **100**, 223-231.
- Axtell, N.R., Sternberg, S.P.K., Claussen, K., 2003. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*. *Bioresource Technol.* **89**, 41–48.
- Baskaran, M., Coleman, C.H., Santschi, P.H. (1993) Atmospheric depositional fluxes of ^{7}Be and ^{210}Pb at Galveston and College Station, Texas. *J. Geophys. Res.* **98**, 20555-20572.
- Bell J. D. and Pollard D. A. (1989) Ecology of fish assemblages and fisheries associated with seagrasses. In *Biology of seagrasses* (ed. A. W. D. Larkum, A. J. McComb, and S. A. Shepherd), pp. 565-597. Elsevier.
- Bleichrodt, J.F. (1978) Mean tropospheric residence time of cosmic-ray-produced beryllium ^{7}Be at North temperate latitudes. *J. Geophys. Res.* **83**, C6, doi:10.1029/JC083iC06p03058
- Bond, A.M., Reust, V., Hudson, H.A., Arnup, K.R., Hanna, P.J., Strother, S., 1988. The effects of temperature, salinity and seagrass species on the uptake of lead (II) from seawater by excised leaves. *Mar. Chem.* **24**, 253–260.
- Boudouresque C. F. and Meinesz A. (1982) Découverte de l'herbier de Posidonie. Parc National de Port-Cros.
- Boudouresque C.-F., Giraud G., Thommeret J., and Thommeret Y. (1980) First attempt at dating by ^{14}C the undersea beds of dead *Posidonia oceanica* in the bay of Port-Man (Port-Cros, Var, France). *Tav. sci. Par nation. Port-Cros, Fr.* **6**, 239-242.
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G. i Lundstrom, C. (2003). Introduction to U-series Geochemistry *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**, 1-23

- Caillet, S., Arpagaus, P., Monna, F., Dominik, J. (2001) Factors controlling ^7Be and ^{210}Pb atmospheric deposition as revealed by sampling individual rain events in the region of Geneva, Switzerland. *J. Environ. Radioactiv.* 53, 241-256.
- Cambridge M. L., Chiffings A. W., Brittan C., Moore L., and McComb A. J. (1986) The loss of seagrass in Cockburn Sound, Western Australia. II. Possible causes of seagrass decline. *Aquat. Bot.* 24, 269-285.
- Campanella, L., Conti, M.E., Cubadda, F., Sucapane, C., 2001. Trace metals in seagrass, algae and molluscs from an uncontaminated area in the Mediterranean. *Environmental Pollution* 111, 117-126.
- Cebrián, J., Marbà, N., Duarte, C.M., (1994) Estimating leaf age of seagrass *Posidonia oceanica* (L.) Delile using the plastochrone interval index. *Aquatic Botany* 49, 59-65.
- Duarte C. M. (1995) Submerged aquatic vegetation in relation to different nutrient regimes. *Ophelia* 41, 87-112.
- Eikenberg, J. (2002). Radium isotope Systematics in Nature: Applications in Geochronology and Hydrogeochemistry. Tesis doctoral. Earth Science Department Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zürich
- Eisenbud, M. and Gesell, T. (1997). Environmental Radioactivity. From Natural, Industrial, and Military Sources. Quarta edició. Academic Press.
- Fisher, N.S., Burns, K.A., Cherry, R.D., Heyraud, M. (1983) Accumulation and cellular Distribution of ^{241}Am , ^{210}Po , and ^{210}Pb in two marine algae. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 11, 233-237.
- Gaffney, J.S., Orlandini, K.A., Marley, N.A. (1994) Measurements of ^7Be and ^{210}Pb in rain, snow, and hail. *J. Appl. Meteorol.* 33, 869-873.
- Garcia-Orellana J., Cañas L., Masqué P., Obrador B., Olid C., Pretus J., (2011) Chronological reconstruction of metal contamination in the Port of Maó (Minorca, Spain). *Marine Pollution Bulletin* 62, 1632-1640.
- Goldberg, E.D. (1963) Geochronology with ^{210}Pb in radioactive dating. IAEA, Vienna, 121-131.
- Harlin M. M., Thorne-Miller B., and Boothroyd J. C. (1982) Seagrass-sediment dynamics of a flood-tidal delta in Rhode Island (U.S.A.). *Aquat. Bot* 14, 127-138.
- Heck Jr. K. L., Able K. W., Roman C. T., and Fahay M. P. (1995) Composition, abundance, biomass, and production of macrofauna in a New England estuary: comparisons among eelgrass meadows and other nursery habitats. *Estuaries* 18(2), 379-389.

- Hemminga M. A. and Nieuwenhuize J. (1990) Seagrass wrack-induced dune formation on a tropical coast (banc d'Arguin, Mauritania). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 31, 499-502.
- Howard R. K., Edgar G. J., and Hutchings P. A. (1989) Faunal assemblages of seagrass beds. In *Biology of seagrasses* (ed. A. W. D. Larkum, A. J. McComb, and S. A. Shepherd), pp. 536-564. Elsevier.
- Ivanovich M (1992) The phenomenon of radioactivity. In: *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. Ivanovich, M. i Harmon, R.(eds) Clarendon Press, Oxford, 1-33.
- Junge, C.E. (1963) *Air chemistry and radioactivity*. New York and London. Academic Press. 382 pp.
- Koide, M., Bruland, K.W., Golberg, E.D. (1973) Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **37**, 1171-1187.
- Krishnaswamy, S., Lal, D., Martin, J.M., Meybeck, M. (1971) Geochronology of lake sediments. *Earth Planet. Sc. Lett.* **11**, 407-414.
- Lafabrie C, Pergent G, Kantin R, Pergent-Martini C, Gonzalez JL. Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species – Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere* 2007;68:2033–9.
- Lafabrie C, Pergent-Martini C, Pergent G. Metal contamination of *Posidonia oceanica* meadows along the Corsican coastline (Mediterranean). *Environ Pollut* 2008;151:262–8.
- Lindeboom H. J., Van Raaphorst W., Beukema J. J., Cadée G. C., and Swennen C. (1995) Sudden changes in the North Sea and Wadden Sea: oceanic influences underestimated? *Dt. Hydrogr. Z. Suppl.* 2, 87-100.
- Marbà N., Duarte C. M., Cebrian J., Gallegos M. E., Olsen B., and Sand-Jensen K. (1996) Growth and population dynamics of *Posidonia oceanica* on the Spanish Mediterranean coast: elucidating seagrass decline. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 137(1-3), 203-213.
- Marbà N., Santiago R., Díaz-Almela E., Álvarez E., Duarte C.M., (2006) Seagrass (*Posidonia oceanica*) vertical growth as an early indicator of fish farm-derived stress. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **67**, 475-483.
- Mateo M. A., Renom P., Julià R., Romero J., and Michener R. (2001) An unexplored sedimentary record for the study of environmental change in Mediterranean coastal environments: *Posidonia oceanica* (L.) Delile peats. *The Study of Environmental Change*

- Using Isotope Techniques. IAEA C&S Papers Series, International Atomic Energy Agency, 16P, 163-173.
- Mateo M. A., Romero J., Pérez M., Littler M., and Littler D. (1997) Dynamics of millenary organic deposits resulting from the growth of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 44, 103-110.
- Molenaar H., Barthélémy D., Raffye P., Meinesz A., Mialet I., (2000) Modelling architecture and growth patterns of *Posidonia oceanica*. *Aquatic Botany*, 66, 85-99.
- Nelson, D.W. and L.E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: *Methods of Soil Analysis, Part 2, 2nd ed.*, A.L. Page et al., Ed. Agronomy. 9:961-1010. Am. Soc. of Agron., Inc. Madison, WI.
- Nienhuis P. H. (1983) Temporal and spatial patterns of eelgrass (*Zostera marina* L.) in a former estuary in The Netherlands, dominated by human activities. *MTS Journal* 17, 69-77.
- Olid, C., Garcia-Orellana, J., Martínez-Cortizas, A., Masqué, P., Peiteado, E., Sanchez-Cabeza, J.A. (2008) Role of surface vegetation in ^{210}Pb -dating of peat cores. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8858-8864.
- Ortega, X. i Jorba, J.(1994). Radiaciones ionizantes: Utilitzación y riesgos. Segona edició. Edicions UPC.
- Orth RJ, Carruthers TJB, Dennison WC, Duarte CM, Fourqurean JW, Keck Jr KL, HughesAR, Kendrick GA, Kenworthy WH, Olyarnik S, Short FT, Waycott M, Williams SL. (2006) Aglobal crisis for seagrass ecosystems. *Bioscience*; 56:987–96.
- Orth R. J. and Moore K. A. (1983) Submerged vascular plants: techniques for analyzing their distribution and abundance. *Mar. Technol. Soc. J.* 17, 38-52.
- Pennington, W., Cambray, R.S., Eakins, J.D., Harkness, D.D. (1976) Radionuclide dating of the recent sediments of Belkham Tarn. *Freshwater Biol.* 6, 317-331.
- Pérès J. M. and Picard J. (1975) Causes de la raréfaction et de la disparition des herbiers de *Posidonia oceanica* sur les côtes françaises de la Méditerranée. *Aquatic Botany* 1, 133-139.
- Pergent-Martini, C., Pergent, G., 2000. Marine phanerogams as a tool in the evaluation of marine trace-metal contamination: An example from the Mediterranean. *Int. J. Environ. Pollut.* 13, 1–6.
- Phillipart C. J. M. and Dijkema K. S. (1995) Wax and wane of *Zostera noltii* Hornem. in the Dutch Wadden Sea. *Aquatic Botany* 49(4), 255-268.

- Preiss, N., Mélières, M.-A., Pourchet, M. (1996) A compilation of data on lead-210 concentration in surface air and fluxes at the air-surface and water-sediment interfaces. *J. Geophys. Res.* 101/D22, **28**, 847-28, 862, doi:10.1029/96JD01836.
- Robbins, J.A. and Herche, L.R. (1993) Models and uncertainty in ²¹⁰Pb dating of sediments. *Verh. Int. Ver. Limnol.* **25**, 217-222.
- Roméo, M., Gnassia-Barelli, M., Juhel, T., Meinesz, A., (1995). Memorization of heavy metals by scales of the seagrass *Posidonia oceanica*, collected in the NW Mediterranean. *Mar. Ecol. – Prog. Ser.* 120, 211– 218.
- Romero J., Pérez M., Mateo M.-A., and Sala E. (1994) The belowground organs of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica* as a biogeochemical sink. *Aquatic Botany* 47, 13-19.
- Sanchez-Cabeza J.A., Masqué P., Ani-Ragolta I., (1998). ²¹⁰ Pb and ²¹⁰ Po analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **227**, 19-22.
- Sanchiz, C., Benedito, V., Pastor, V., Garcia-Carrascosa, A.M., 1990. Bioaccumulation of heavy metals in *Posidonia oceanica* (L.) Delile and *Cymodocea nodosa* (Ucria) Aschers. at an uncontaminated station in the east coast of Spain. *Rapport Communauté Internationale Mer Méditerrané e* 32, 13.
- Scoffin T. P. (1970) The trapping and binding of subtidal carbonate sediments by marine vegetation in Bimini Lagoon, Bahama's. *J. Sedim. Petrol.* 40, 249-273.
- Serrano o., Mateo M.A., Dueñas-Bohórquez A., Renom P., López-Sáez J.A., Martínez Cortizas A., (2011) The *Posidonia oceanica* marine sedimentary record: A Holocene archive of heavy metal pollution. *Science of the Total Environment*, **409**, 4831-4840.
- Short F. T. and Burdick D. M. (1996) Quantifying eelgrass habitat loss in relation to housing development and nitrogen loading in Waquoit Bay, Massachusetts. *Estuaries* 19(3), 730-739.
- Short F. T. and Wyllie-Echevarria S. (1996) Natural and human-induced disturbance of seagrasses. *Environmental Conservation* 23(1), 17-27.
- Short F. T., Burdick D. M., Granger S., and Scott W. N. (1996) Long-term decline in eelgrass, *Zostera marina* L., linked to increased housing development. *International Seagrass Biology Workshop*, 291-298.
- Soil Survey Laboratory Methods Manual. 1992. Soil Survey Investigations Report No. 42. U.S. Department of Agriculture, Washington, DC.

- Tanner, A.B. (1968) Radon migration in the ground: a review. In: Natural Radiation Environment. Adams, John A.S. Lowder, Wayne M. (eds.). Chicago, University of Chicago Press, 1964.
- Tovar-Sánchez, A., J. Serón, N. Marbà, J. M. Arrieta, and C. M. Duarte (2010), Long-term records of trace metal content of western Mediterranean seagrass (*Posidonia oceanica*) meadows: Natural and anthropogenic contributions, *J. Geophys. Res.*, 115, G02006, doi:10.1029/2009JG001076.
- Tsunogai, S., Kurata, T., Suzuki, T., Yokota, K. (1988) Seasonal variation of atmospheric ^{210}Pb and Al in the western North Pacific region. *J. Atmos. Chem.* 7, 389-407.
- Turekian, K.K., Nozaki, Y., Benninger, L.K. (1977) Geochemistry of atmospheric radon and radon products. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5, 227-255.
- Whittlestone, S. (1990) Radon daughter disequilibria in the lower marine boundary layer. *J. Atmos. Chem.* 11, 27-42.