

## CARACTERIZACIÓN BIOGEOQUÍMICA DEL LITORAL DEL ARCHIPIÉLAGO DE CABRERA

ANTONIO TOVAR-SÁNCHEZ<sup>1</sup>, GOTZON BASTERRETXE<sup>2</sup>, ESTHER GARCÉS<sup>3</sup>, PERE MASQUÉ<sup>4</sup>, ESTER GARCÍA-SOLSONA<sup>4</sup> Y NÚRIA MARBÀ<sup>1</sup>

### RESUMEN

La adecuada conservación y gestión de los parques nacionales precisa necesariamente de un conocimiento previo amplio y exhaustivo que sirva de base para cualquier estudio científico destinado a la búsqueda de soluciones de problemas ambientales, técnicos, sociales y/o económicos de estos singulares espacios protegidos. Este estudio presenta la primera caracterización química (basado principalmente en el análisis de metales y nutrientes) realizada en las aguas, sedimentos y praderas de *Posidonia* del Parque Nacional del Archipiélago de Cabrera. La información obtenida se presenta como una «línea de base» que permita evaluar la evolución del Parque desde el punto de vista de calidad ambiental y tener en cuenta el impacto de posibles actuaciones que se realicen tanto en el propio Parque como en zonas ajenas a él.

Los resultados derivados del análisis químico de los sedimentos, agua y *Posidonia oceanica* indican un buen estado de conservación de las aguas del Parque Nacional. Los principales problemas se detectan en la zona del puerto de Cabrera. En esta zona, núcleo de la actividad del Parque, se encuentran las mayores concentraciones de metales en sedimentos (ej. Pb: 7,9 mg/Kg y Cr: 16,9 mg/Kg) siendo además una zona de elevada biomasa fitoplanctónica (1,26 mg mg/m<sup>3</sup> en el puerto respecto a los 0,86 mg/m<sup>3</sup> de media en el resto de estaciones). El origen del deterioro de la calidad del agua y los sedimentos en esta zona se atribuye tanto a la actividad presente (aportes de aguas enriquecidas en nutrientes) como a los usos pasados (militar, y en menor medida, agrícola). Los experimentos de incubación realizados en esta zona sugieren que las comunidades planctónicas del Puerto son muy sensibles a los aportes de aguas enriquecidas por lo que se recomienda el control de las fuentes de nutrientes y otros oligoelementos, particularmente durante el verano.

Las concentraciones de metales (Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V, Zn) y nutrientes (PO<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub>, TDP, TDN) disueltos en las aguas costeras del archipiélago varían de manera significativa entre diferentes épocas estacionales, encontrándose las mayores concentraciones en la época estival. La aparente ausencia de descargas de aguas subterráneas y las marcadas diferencias en las concentraciones estacionales de las deposiciones atmosféricas, apuntan a los aerosoles como la principal fuente de entrada de elementos traza al Parque.

**Palabras clave:** Archipiélago de Cabrera, metales traza, nutrientes, aguas costeras, aguas subterráneas, sedimentos, fitoplancton, aerosoles, *Posidonia oceanica*.

<sup>1</sup> Departamento de Investigación del Cambio Global. Instituto Mediterráneo de Estudios Avanzados (CSIC-UIB). Miguel Marqués 21, 07190, Esporles, Mallorca.

<sup>2</sup> Departamento de Ecología y Recursos Marinos. Instituto Mediterráneo de Estudios Avanzados (CSIC-UIB). Miguel Marqués 21, 07190, Esporles, Mallorca.

<sup>3</sup> Departament de Biologia Marina i Oceanografia, Institut de Ciències del Mar, ICM – CSIC. Pg. Marítim de la Barceloneta 37-49, 08003, Barcelona.

<sup>4</sup> Departament de Física. Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals -Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona.

## SUMMARY

The design and implementation of successful conservation and management policies in Natural Parks require ample knowledge on the characteristics and functioning of the systems within. Moreover, baseline studies are extremely crucial to later assess the effectiveness of conservation measures as well as to solve environmental, technical, social and/or economic questions related with these unique and protected environments.

This study presents the first chemical characterization (mainly metals and nutrients) of coastal waters, groundwater, sediments and *Posidonia oceanica* in the National Park of Cabrera Archipelago. The results obtained can be used as a «baseline» to assess the development of the Park and the impact on the system that actions performed both, inside or outside of the park, may have in the future. The chemical characterization of sediments, coastal water, groundwater and *Posidonia oceanica* in the Cabrera Archipelago confirm the good conservation status of most of the National Park. Most notable water quality problems were observed in the Port of Cabrera where highest concentrations of anthropogenic metals (ej. Pb: 7.9 mg/Kg and Cr: 16.9 mg/Kg) and phytoplankton biomass measured as chlorophyll *a* were measured (during Cabiarcá I, chlorophyll at the port was 1.26 mg/m<sup>3</sup> and the average in the rest of stations was 0.86 mg/m<sup>3</sup>). This area also presents the highest primary production of phytoplankton. The deterioration of the water quality and sediments in this area is attributed to the current uses in the Port (contributions of nutrient-enriched water) and past activities (military and agriculture activities). The incubation experiments suggest that the plankton communities of the Port are very sensitive to the inputs of enriched water. Therefore, control of sources of nutrients and other trace elements are recommended, particularly during the summer season.

Dissolved trace metals (Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V, Zn) and nutrients (PO<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub>, TDP, TDN) in surface water along the National Park varied significantly among seasons, with the highest concentration measured during the summer. The lack of groundwater discharges and the seasonal variations of metal composition in the aerosols deposition suggest that aerosols are the main entrance of trace metals in the National Park.

**Key words:** Archipelago of Cabrera, trace metals, nutrients, coastal waters, groundwater, sediments, phytoplankton, aerosols, *Posidonia oceanica*

## INTRODUCCIÓN

El Parque Nacional Marítimo-Terrestre del Archipiélago de Cabrera pertenece al archipiélago Balear y está formado por un conjunto de islotes calcáreos (constituido por una isla principal, Cabrera, seis islas menores y una docena de pequeños islotes) declarado Parque Nacional Marítimo Terrestre en 1991 (B.O.E., nº 103, de 30 de abril de 1991). De las 10.021 ha. de superficie protegida más del 85% pertenecen al medio marino (8.703 ha.) lo cual denota la importancia de la protección del ecosistema acuático en el conjunto del Parque. El Archipiélago de Cabrera posee uno de los fondos acuáticos mejor conservados del litoral Mediterráneo,

destacando la presencia de praderas de *Posidonia oceanica* de conocido valor ecológico (MARBÀ *et al.*, 2002). Pese a que en la actualidad la actividad humana está restringida, a lo largo de la historia del Parque su uso ha sido diverso incluyendo la presencia de pequeñas explotaciones agrícolas y, de forma más importante, su uso militar. El impacto sobre la composición química de los diferentes compartimentos ambientales de estas actividades pasadas y de las que hoy en día se realizan en el parque (principalmente recreativas) no había sido hasta la fecha caracterizado.

De forma general, para dar respuesta científica a los problemas de gestión medioambiental resulta

relevante (especialmente en el medio marino donde los cambios estacionales son más frecuentes e intensos) disponer de una caracterización biogeoquímica (principalmente metales y nutrientes) previa de los diferentes compartimentos ambientales (agua, biota, aerosoles y sedimentos). Sin embargo, la gran mayoría de estudios costeros destinados a caracterizar y/o determinar la calidad ambiental del litoral basan sus conclusiones en resultados obtenidos mayoritariamente del análisis de nutrientes y parámetros microbiológicos, sin tener en cuenta la composición metálica y las interacciones de estos elementos entre los diferentes compartimentos ambientales (SAÑUDO-WILHELMY *et al.*, 2004). Los metales traza juegan un papel crítico en todos los ecosistemas. Según las características particulares del medio y de las concentraciones en las que se encuentran, los metales pueden jugar diferentes papeles. Así por ejemplo, pueden llegar a ser elementos esenciales y limitantes para el funcionamiento biológico del medio (DUARTE *et al.*, 1995), pueden ejercer un efecto contaminante (especial atención reciben por su toxicidad el mercurio, el cadmio y el arsénico entre otros), o pueden actuar como trazadores ambientales o de contaminación, como por ejemplo la plata usada como trazador de aguas residuales (SAÑUDO-WILHELMY Y FLEGAL, 1992; TOVAR-SANCHEZ *et al.*, 2004).

A pesar de su importancia, el análisis de los metales traza (especialmente en aguas costeras no contaminadas) es excluido de la gran mayoría de estudios enfocados a caracterizar y/o determinar la calidad ambiental del litoral (SAÑUDO-WILHELMY *et al.*, 2004). Una de las principales causas por la que los laboratorios o grupos de investigación no incluyen el tratamiento y análisis de metales en los diferentes tipos de muestras medioambientales, especialmente en agua de mar, es la carencia de metodología de muestreo e infraestructura adecuada. El estudio de elementos traza en el medio marino precisa de la aplicación de técnicas de muestreo específicas y de un laboratorio o área «limpia» donde se mantenga un ambiente con niveles o concentraciones de la mayoría de los elementos traza de interés medioambiental por debajo de ciertos límites, no ha-

bituales en laboratorios convencionales. Ello comporta que los estudios en aguas costeras a nivel nacional e internacional en zonas no contaminadas por metales traza sean muy escasos (SAÑUDO-WILHELMY *et al.*, 2004) y para el caso concreto del archipiélago Balear inexistente.

Puesto que el Parque Nacional Marítimo-Terrestre del Archipiélago de Cabrera se encuentra en una zona del Mediterráneo occidental libre de contaminación directa, carece de ríos y de vertidos industriales, una caracterización amplia del sistema precisa abarcar el mayor número de compartimentos ambientales posibles. En este estudio hemos tratado de estudiar cinco compartimentos claramente diferenciados: aguas costeras, sedimentos, aguas subterráneas, aerosoles y biota (centrado en las praderas de *Posidonia oceanica*).

Las características físico-químicas de la masa de agua marina determina la calidad ecológica de la zona costera, condicionando el tipo y abundancia de especies animales y vegetales acuáticos. La composición química del agua costera puede variar significativamente en función de los cambios estacionales naturales o por actividades humanas, y ello conlleva la necesidad de que los estudios de calidad ecológica se realicen de forma sistemática y periódica, incluyendo el monitoreo. El estudio químico de sedimentos y de *Posidonia* proporciona gran información sobre el ecosistema, ya que estos actúan como registro histórico de las características ambientales (TOVAR-SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

Las aguas subterráneas que afloran en las zonas costeras constituyen en muchas ocasiones una de las principales fuentes de nutrientes, contaminantes y elementos traza que llegan al mar. En zonas como bahías y calas, en las que la renovación de las aguas es más lenta, los efectos de estas sustancias sobre los ecosistemas costeros son aún más evidentes y a menudo provocan desequilibrios que se traducen en proliferaciones masivas de microalgas, anoxias, pérdida de biodiversidad, etc. (véase por ejemplo VILA *et al.* 2001).

El transporte atmosférico representa una de las principales entradas de metales en el Mediterrá-

neo, siendo particularmente importante los episodios de polvo provenientes del Sahara (véase RIDAME Y GUIEU, 2002; GUERZONI Y MOLINAROLI, 2005). Estos episodios son cada vez más frecuentes en el Mediterráneo occidental provocando una intensificación en la entrada de metales (GUIEU *et al.*, 1997, 2002).

Las praderas de *Posidonia oceanica* representan el ecosistema dominante del litoral balear, extendiéndose sobre unos 1200 km<sup>2</sup> del fondo marino entre el medio metro y los 46 metros de profundidad. Se estima que Baleares alberga aproximadamente el 40% de la extensión total de las praderas de *P. oceanica* del litoral mediterráneo español. Esta angiosperma marina desempeña importantes funciones en la zona litoral, entre ellas facilita la biodiversidad marina, mejora la calidad del agua atrapando partículas en suspensión, almacena carbono y evita la erosión costera reteniendo los sedimentos colonizados y disminuyendo la energía del oleaje (HEMMINGA Y DUARTE 2000). Sin embargo, la *P. oceanica* es altamente sensible al deterioro ambiental, reflejado en la disminución de la transparencia del agua, la erosión costera, y la elevada concentración de compuestos sulfhídricos y el aumento de anoxia en los sedimentos como resultado de la mineralización de materia orgánica vertida en la zona costera (HEMMINGA Y DUARTE 2000, CALLEJA *et al.*, 2007, MARBÀ *et al.*, 2007). Por otro lado, dada la longevidad de sus rizomas verticales y su capacidad para acumular metales en hojas y rizomas la *P. oceanica* es una eficiente indicadora de calidad ambiental (TOVAR-SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

El conocimiento de la calidad físico-química de las aguas costeras, aguas subterráneas, sedimentos, aerosoles y *P. oceanica*, es por tanto, fundamental para determinar el estado actual y funcionamiento del ecosistema. Dicha información es esencial para garantizar una adecuada protección, conservación y mejora del medio costero en todo su conjunto así como para realizar cualquier medida de actuación y gestión sobre el Parque.

En este sentido el presente estudio tiene como objetivos: **a)** conocer el estado actual de «salud am-

biental» del sistema en su conjunto; **b)** establecer unos valores medios sobre las concentraciones de diferentes parámetros indicativos de calidad ambiental del litoral para que sirvan de base en estudios futuros; y **c)** caracterizar globalmente el ciclo biogeoquímico del sistema litoral de forma que se pueda gestionar eficientemente cualquier problema o cambio medioambiental, ya sea de carácter local (como vertidos) o regional (ej. cambio global) que tenga impacto en el Parque.

## MATERIAL Y MÉTODOS

La toma de muestras se realizó en distintas zonas del Parque, identificando un número de estaciones suficientemente elevado, que permitiera caracterizar de manera representativa todo el Archipiélago de Cabrera. Se realizaron 2 campañas oceanográficas completas a lo largo de la zona costera del Archipiélago, durante las cuales se midieron *in-situ* un conjunto de parámetros, y se colectaron y posteriormente analizaron numerosas muestras de agua, sedimentos, *Posidonia* y partículas atmosféricas (aerosoles). En la Tabla 1 se muestra el cronograma de muestreo, así como los distintos parámetros analizados en el estudio. La primera campaña (**Cabiarca I**) se realizó al principio de la época estacional de bajas precipitaciones (época seca), concretamente del 30 de junio al 4 de julio de 2008. La segunda campaña (**Cabiarca II**) se llevó a cabo del 14 al 15 de enero de 2009, durante la época de altas precipitaciones (época húmeda; GUIJARRO, 1993). En ambas campañas se muestrearon 20 estaciones distribuidas a lo largo del Archipiélago (Figura 1).

Durante cada una de las campañas se realizaron también experimentos de incubación para analizar la respuesta de las comunidades microbianas litorales (autótrofos y heterótrofos) a las descargas de aguas subterráneas. Para ello se realizaron incubaciones *in-situ* en el puerto de Cabrera, enriqueciendo el agua costera con distintas concentraciones de agua subterránea.

Las diferentes técnicas y métodos de análisis empleados fueron:

		<b>Cabiarca I 0/06/2008- 04/07/2008</b>	<b>Cabiarca II 14/01/2009-15/01/2209</b>
<b>Agua</b>	Fisicoquímicos	YSI: Salinidad, Temperatura, Conductividad, DO	CTD: Salinidad, Temperatura, Conductividad, Fluorescencia, Turbidez, Densidad
	Nutrientes	PO <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> , SiO <sub>4</sub> , TDP, TDN	PO <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub>
	Clorofila <i>a</i>	Chl <i>a</i>	Chl <i>a</i>
	Metales	Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V, Zn	Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V, Zn
	Radio	<sup>224</sup> Ra	<sup>224</sup> Ra
<b>Sedimento</b>	Granulometría	Grava, Arena, Fango	-
	Metales	Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn	-
<b>Posidonia</b>	Metales	Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn	-
<b>Aerosoles</b>	Metales	de 28-29/11/2008: Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Zn	de 28/06- 06/07/2008: Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Zn

Tabla 1. Cronograma de muestreo.

Table 1. Sampling Schedule.

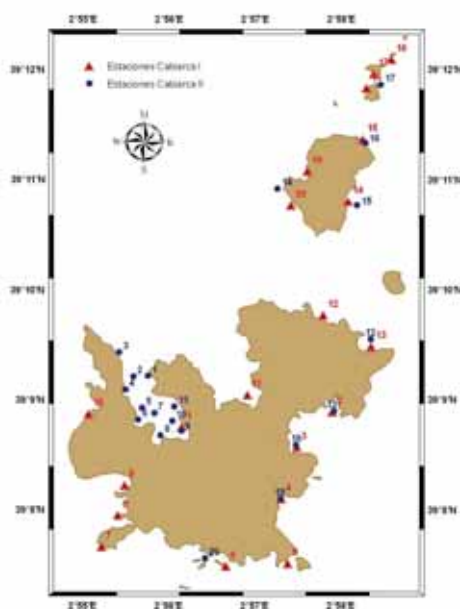


Figura 1. Localización de las estaciones muestreadas en las campañas Cabiarca I (30 de junio al 4 de julio de 2008; triángulos) y Cabiarca II (14-15 de enero de 2009; círculos).

Figure 1. Sampling stations during the campaigns Cabiarca I (June 30 - July 4, 2008: triangles) and Cabiarca II (January 14-15, 2009; circles).

**1. Aguas costeras y subterráneas.** Los parámetros fisicoquímicos como salinidad, temperatura, conductividad, oxígeno disuelto, fluorescencia, turbidez y densidad, fueron medidos de manera *in-situ* mediante sensores. Las concentraciones de nutrientes inorgánicos disueltos (PO<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub> y SiO<sub>4</sub>) se determinaron por técnicas de flujo segmentado (Alliance Evolution II) siguiendo los métodos colorimétricos de GRASSHOFF *et al.*, (1983). El nitrógeno y fósforo disueltos totales (TDN, TDP) fueron analizados mediante un analizador Branp Luebbe AA3 siguiendo el método descrito por GRASSHOFF *et al.*, (1983). La clorofila *a* fue determinada por el método fluorimétrico descrito por YENTSH y MENZEL (1963). Para la cuantificación metálica (Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V y Zn), las muestras se acidificaron a pH<2 con HCl de la máxima pureza con al menos un mes previo al análisis y sometidas a un proceso de preconcentración usando un método de extracción orgánica (BRULAND ET AL., 1985), y finalmente analizadas mediante ICP-AES (Perkin Elmer Optima 5300 DV) y/o ICP-MS (PerkinElmer ELAN DRC-e). Las actividades específicas del isótopo natural de <sup>224</sup>Ra se determinaron según la técnica descrita por MOORE Y ARNOLD (1996). La identifica-

ción y cuantificación del micro-, nano- y bacterioplancton en los experimentos de incubación fueron determinados según los métodos propuestos por ANDERSEN Y THRONDSSEN, 2003 y, GASOL y DEL GIORGIO, 2000. Las tasas de crecimiento de las diferentes fracciones del plancton mencionadas anteriormente fueron calculadas según el método de GUILLAR (1973).

**2. Sedimentos y Posidonia oceanica.** Las muestras de sedimentos superficiales (correspondientes a los primeros 5 cm superficiales) y rizomas verticales de *Posidonia* se recolectaron manualmente por buceadores en 18 estaciones durante la campaña Cabiarca I. Las muestras fueron sometidas a digestión ácida mediante digestión por microondas (MARS V, CEM) y analizadas por ICP-AES (Perkin Elmer Optima 5300 DV) para la determinación de concentraciones de metales (Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V y Zn) (TOVAR-SÁNCHEZ, 2010). El mercurio fue determinado mediante un analizador automático (DMA-80 Direct Mercury Analyzer, Milestone). La granulometría de los sedimentos se analizó mediante tamizado mecánico y posterior pesado de las distintas fracciones previo tratamiento con  $H_2O_2$ , desecación a  $100^\circ C$  y homogeneización de la muestra.

**3. Aerosoles.** Las muestras de aerosoles eran colectadas en la estación costera del faro de Ses Salines a escasos 8 Km del Archipiélago de Cabrera, mediante un captador de alto volumen para partículas atmosféricas (MCV: CAV-A/HF). Las muestras fueron colectadas en filtros de celulosa (Whatman 41) previamente lavados con ácido y posteriormente sometidas a una digestión ácida con microondas y analizadas mediante ICP-AES (TOVAR-SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados más relevantes derivados de los análisis realizados en los diferentes compartimentos ambientales estudiados.

### Aguas

Las características termohalinas de las estaciones muestreadas no varían significativamente entre sí ni en verano ni en invierno sugiriendo que las entradas de aguas de baja salinidad a lo largo de la costa son bajas. Las diferencias observadas en las características termohalinas de verano e invierno se deben fundamentalmente a las variaciones propias de la estacionalidad en la temperatura del mar ( $25,26 \pm 0,5^\circ C$  en verano y  $14,6 \pm 0,05^\circ C$  en invierno). Las variaciones estacionales en salinidad son también escasas ( $37,28 \pm 0,04$ , y  $37,22 \pm 0,15$ , respectivamente). Respecto a la estructura vertical de la columna de agua, los perfiles muestran gran homogeneidad vertical, debido a que las estaciones se encuentran en áreas someras (entre 5 y 15 metros de profundidad) en las que predominan los procesos de mezcla. Como se demuestra a continuación, los aportes de agua subterránea son bajos y en consecuencia el agua que descarga en la costa se mezcla rápidamente sin desarrollar haloclinas superficiales.

A fin de localizar los lugares donde se pudiera producir descarga de aguas subterráneas al mar a lo largo de la franja costera del Parque, se cuantificaron las concentraciones naturales de  $^{224}Ra$  en las aguas (Figuras 2 y 3). Durante la época de verano las concentraciones de  $^{224}Ra$  en muchas zonas del Parque fueron indetectables, lo que sugiere que el flujo de descargas de aguas subterráneas es escaso. Sin embargo, destacan las concentraciones relativamente elevadas de  $^{224}Ra$  en las estaciones al norte de Conejera (estaciones 14 y 15 en Cabiarca I y 16 en Cabiarca II), indicando la presencia de cierto nivel de descarga en la zona. En esta isla existe una cueva (Sa Llumeta) que presenta un lago con comunicación al mar en su zona más baja (TRÍAS, 1993), si bien, la influencia de este lago no se ha podido determinar. Durante el invierno las concentraciones de  $^{224}Ra$  fueron detectables en toda la franja costera, aunque los valores siguen siendo bajos comparados con otras zonas del Mediterráneo (BASTERRETXEA ET AL., 2010). Por tanto, y en base a los valores de  $^{224}Ra$  podemos indicar que las descargas de aguas subterráneas en el Parque de Cabrera son mínimas.

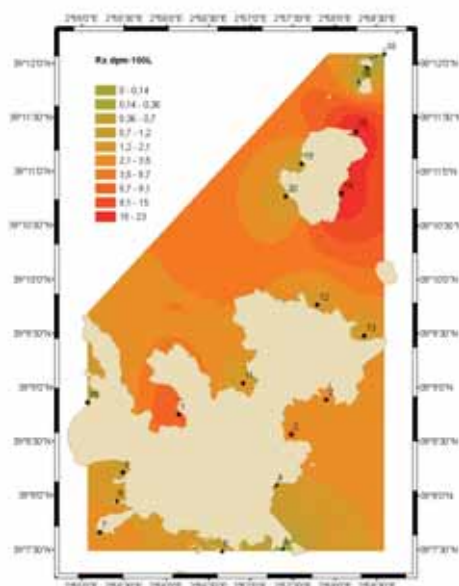


Figura 2. Valores de  $^{224}\text{Ra}$  en Cabiarca I (30 de junio al 4 de julio de 2008).

Figure 2. Measurements of  $^{224}\text{Ra}$  during Cabiarca I (June 30 - July 4, 2008).

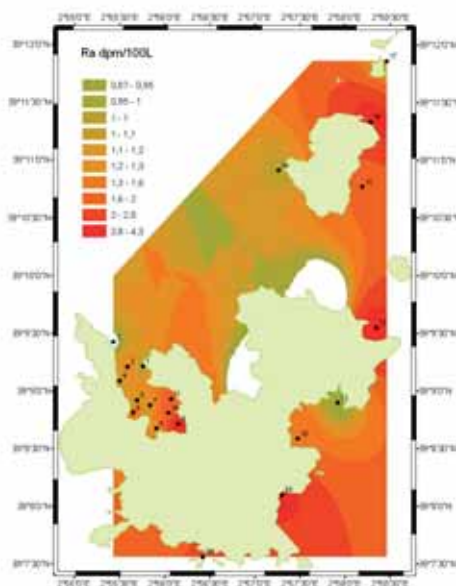


Figura 3. Valores de  $^{224}\text{Ra}$  en Cabiarca II (14-15 de enero de 2009).

Figure 3. Measurements of  $^{224}\text{Ra}$  during Cabiarca II (January 14-15, 2009).

Las concentraciones de metales y nutrientes en las aguas costeras presentaron escasas diferencias entre las diferentes zonas costeras del Archipiélago. Sin embargo, se apreciaron diferencias significativas de concentraciones de metales entre verano e invierno (Tabla 2). Así, por ejemplo, las concentraciones medias de Fe, Zn y Cd en verano fueron  $10,0 \pm 4,6$  nM,  $5,8 \pm 2,2$  nM, y  $0,38 \pm 0,030$  nM, respectivamente, mientras que en invierno fueron  $1,50 \pm 0,99$  nM,  $1,21 \pm 0,48$  nM e indetectables en la mayoría de estaciones, respectivamente. Tal como se ha sugerido en trabajos previos, las diferencias de concentraciones de metales en las aguas entre verano e invierno en el Mediterráneo occidental, podrían deberse al efecto de los episodios atmosféricos provenientes del África (más frecuentes en verano) o a las descargas estacionales de aguas superficiales provenientes de las zonas costeras de Mediterráneo occidental (MORLEY *et al.*, 1997). Durante el invierno, las concentraciones de metales disueltos son considerablemente inferiores. La ausencia de torrentes, vertidos incontrolados, o las escasas descargas de aguas subterráneas en el Parque, hacen que durante esta época el

sistema sea especialmente sensible a cualquier entrada de contaminantes o nutrientes.

Las concentraciones de clorofila en la franja costera son mayores durante la época de invierno ( $0,77 \pm 0,22$  mg/m<sup>3</sup>) que en verano ( $0,58 \pm 0,23$  mg/m<sup>3</sup>) lo cual es coherente con los ciclos estacionales en esta zona del Mediterráneo. Además, los valores son relativamente bajos en comparación con otras zonas de Baleares, más antropizadas. Una excepción son los destacables valores de clorofila del puerto de Cabrera que se mantienen relativamente altos cerca de la costa (estación 1 en Cabiarca-I;  $1,26$  mg/m<sup>3</sup> en verano y  $0,98 \pm 0,13$  mg/m<sup>3</sup> en invierno). El puerto es la zona de mayor actividad recreativa y donde se concentra el personal que da servicio al Parque, lo cual repercute directamente en el aporte de nutrientes y en el aumento de la biomasa fitoplanctónica.

#### Sedimentos

La granulometría del sedimento es un parámetro importante pues suele condicionar el conte-

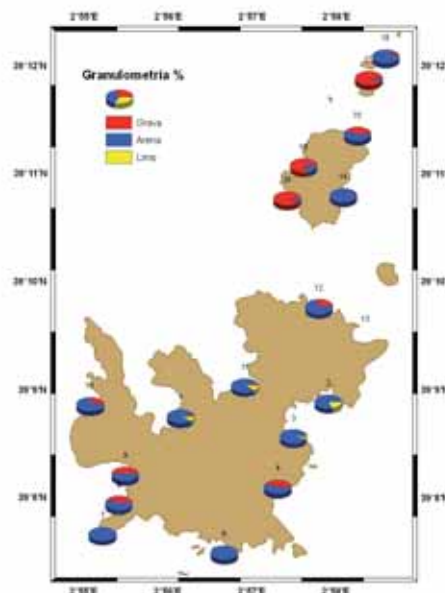
	CABIARCA I			CABIARCA II		
	n	Promedio	Desviación estándar	n	Promedio	Desviación estándar
Chl $\alpha$ , mg/m <sup>3</sup>	20	0,58	0,23	15	0,77	0,22
224 Ra,dpm/100 L	20	3,56	6,69	20	1,71	1,03
Ag, pM	18	6,47	1,22	15	nd	-
Cd, pM	18	380,61	28,71	15	10,13	34,54
Co, pM	18	213,34	14,10	15	nd	-
Cu, nM	18	11,30	5,16	15	1,20	0,20
Fe, nM	18	10,01	4,59	15	1,49	0,99
Mo, nM	18	127,10	10,29	15	116,76	27,16
Ni, nM	18	3,83	0,16	15	2,73	0,95
Pb, pM	18	123,96	13,62	15	184,58	283,08
V, nM	18	38,33	1,88		nd	
Zn, nM	18	5,81	2,21	15	1,21	0,48
PO <sub>4</sub> , $\mu$ M	20	0,11	0,04	12	0,10	0,05
NH <sub>4</sub> , $\mu$ M	20	0,93	0,56	14	0,20	0,06
NO <sub>2</sub> , $\mu$ M	20	0,07	0,04	12	0,06	0,02
NO <sub>3</sub> , $\mu$ M	20	0,50	0,46	15	0,13	0,12
SiO <sub>4</sub> , $\mu$ M	20	0,93	0,20		na	
TDP, $\mu$ M	20	0,50	0,50		na	
TDN, $\mu$ M	20	7,89	3,14		na	

**Tabla 2.** Caracterización química de las aguas del Archipiélago de Cabrera. Cabiarca I: 30 de junio al 4 de julio de 2008; Cabiarca II: 14 al 15 de enero de 2009. (nd: no detectado; na: no analizado).

**Table 2.** Chemical characterization of waters from Cabrera Archipelago. Cabiarca I: from June 30 to July 4, 2008; Cabiarca II: January 14-15, 2009. (nd. no detected; na: no analysed).

nido de materia orgánica y la capacidad de retención de metales. El análisis granulométrico de los sedimentos indica diferencias sustanciales en la composición de las distintas zonas (Figura 4). La profundidad, intensidad y dirección de corrientes, así como los aportes de sólidos en suspensión, suelen ser los principales parámetros que controlan la granulometría. Los sedimentos del litoral de Cabrera están por lo general compuestos por arenas gruesas mezcladas con distintos porcentajes de grava. Existen dos zonas que divergen de este patrón. Por un lado, al oeste de Conejera y en alguno de los islotes situados al norte donde se observa una zona de gravas. Por otro, en las bahías (Port, Santa María, Burrí, estaciones 1, 2 y 11, respectivamente), donde la dinámica marina está más atenuada, los sedimentos están compuestos por arenas finas y un pequeño porcentaje de fanos que oscila entre el 8 y el 18%.

Respecto a la composición química, en general, las concentraciones de metales en los sedimentos del Archipiélago de Cabrera son del mismo orden o incluso inferiores a las encontradas en



**Figura 4.** Análisis granulométrico de los sedimentos del Archipiélago de Cabrera

**Figure 4.** Granulometric analysis of the sediments from the Cabrera Archipelago.



otras zonas del Mediterráneo. La comparación de estas concentraciones con las obtenidas recientemente en la Bahía de Palma (Mallorca), desvela el buen estado químico de los sedimentos del Parque (Tabla 3).

Aunque no existen grandes diferencias entre las concentraciones de metales en los distintos sedimentos del Parque, los mayores niveles suelen estar localizados en aquellas estaciones con menor tamaño de grano. Así, en las estación 14 se han detectado las mayores concentraciones de Al (3.570,1 mg/kg), Cu (5,28 mg/kg) y Ni (6,49 mg/kg), mientras que las máximas concentraciones de Cr (16,90 mg/kg) y Pb (7,86 mg/kg) se han detectado en la zona del puerto (estación 1), coincidiendo con el área en la que se concentra la actividad humana y náutica.

#### *Posidonia oceanica*

Recientemente se ha demostrado que el análisis químico de los diferentes rizomas de *Posidonia* resulta una buena herramienta para evaluar la calidad ambiental de las aguas en las que vive la planta (TOVAR-SÁNCHEZ *et al.*, 2010). Para el estudio de las praderas de *Posidonia* se seleccionaron los 3 últimos centímetros de cada rizoma,

equivalente a los 3 últimos años de vida de la planta, con la intención de evaluar las condiciones ambientales desde 2006 a 2008. Los resultados indican que el contenido metálico en los rizomas de las praderas del Parque son inferiores a los encontrados en la isla de Mallorca (Tabla 4), lo cual es consistente con las bajas concentraciones de metales existentes tanto en los sedimentos como en las aguas del Parque. Las mayores concentraciones de Pb en *Posidonia* (2,4 mg/Kg) se detectaron en la pradera localizada en el puerto de Cabrera (estación 1), coincidiendo con las concentraciones más elevadas en sedimentos (7,9 mg/Kg). Son destacables los altos valores de Zn (108,3 mg/kg), Ni (50,4 mg/kg), Mn (12,9 mg/kg), Cd (7,5 mg/kg) y Al (70,4 mg/kg) encontrados en el Avarador des Far, al sur de la Illa de ses Rates (estación 8, Cabiarca I). Las causas por las que las concentraciones aquí son más elevadas no han sido identificadas, resultando necesario realizar estudios periódicos en aguas y sedimentos para ello.

#### Aerosoles

En la mayoría de los parámetros analizados las concentraciones de metales fueron superiores en junio-julio que en noviembre (Tabla 5). Las con-

	Archipiélago de Cabrera, Junio 2008			Bahía Palma, Junio 2009		
	n	Promedio	Desviación estándar	n	Promedio	Desviación estándar
Chl <i>a</i> , mg/m <sup>3</sup>	20	0,58	0,23	15	0,77	0,22
Ag, mg/kg	18	nd	-	12	nd	-
Al, mg/kg	18	1.838,20	676,30	12	2.130,90	738,50
As, mg/kg	18	nd	-	12	nd	-
Cd, mg/kg	18	0,66	0,18	12	0,52	0,14
Co, mg/kg	18	1,00	1,15	12	nd	-
Cr, mg/kg	18	5,72	3,47	12	nd	-
Cu, mg/kg	18	2,96	1,11	12	4,17	1,72
Fe, mg/kg	18	2.784,70	1.572,70	12	4.173,70	1.930,90
Mn, mg/kg	18	132,31	59,48	12	159,34	34,59
Mo, mg/kg	18	5,09	0,89	12	5,37	0,88
Ni, mg/kg	18	4,78	0,87	12	4,75	0,86
Pb, mg/kg	18	2,77	2,60	12	19,44	18,12
V, mg/kg	18	nd	-	12	nd	-
Zn, mg/kg	18	27,24	6,03	12	30,80	8,06
Hg, µg/Kg	18	7,37	3,47	12	38,99	21,37

**Tabla 3.** Caracterización química de los sedimentos del Archipiélago de Cabrera y de la Bahía de Palma. (nd: no detectado).

**Table 3.** Chemical characterization of sediments from Cabrera Archipelago and Palma Bay (nd: no detected)

	Archipiélago de Cabrera, Junio 2008			Mallorca 2005-2006*		
	n	Promedio	Desviación estándar	n	Promedio	Desviación estándar
Ag, mg/kg	16	11,92	17,49	19	7,10	4,80
Al, mg/kg	16	32,69	53,18	19	45,30	104,10
As, mg/kg	16	14,59	14,37	19	na	-
Cd, mg/Kg	16	4,05	12,02	19	1,00	0,70
Co, mg/kg	16	nd	-	19	0,40	0,40
Cr, mg/kg	16	0,03	0,04	19	0,50	0,60
Cu, mg/kg	16	11,79	3,95	19	14,00	7,60
Fe, mg/kg	16	39,68	22,93	19	130,70	292,60
Mn, mg/kg	16	4,65	2,71	19	7,60	11,80
Mo, mg/kg	16	3,21	2,66	19	na	-
Ni, mg/kg	16	13,08	10,70	19	20,20	15,70
Pb, mg/kg	16	0,54	0,76	19	4,10	3,90
V, mg/kg	16	nd	-	19	na	-
Zn, mg/kg	16	51,88	42,08	19	65,00	33,40
Hg, µg/Kg	13	22,48	21,48	19	na	-

\* TOVAR-SÁNCHEZ *et al.*, 2010.

**Tabla 4.** Caracterización química de rizomas de *Posidonia oceanica* en el Archipiélago de Cabrera y en la isla de Mallorca (nd: no detectado; na: no analizado).

**Table 4.** Chemical characterization of *Posidonia oceanica* rizomes from Cabrera Archipelago and Mallorca Island (nd. no detected; na: no analysed).

	28/06-06-07/2008			28-29/11/2008		
	n	Promedio	Desviación estándar	n	Promedio	Desviación estándar
Ag	4	2,43	0,78	2	2,79	1,30
Al	4	25,74	6,15	2	3,02	2,56
As	4	3,90	1,60	2	4,81	4,64
Ba	4	40,09	4,81	2	4,42	5,52
Cd	4	0,04	0,04	2	nd	nd
Co	4	4,34	0,72	2	1,49	0,21
Cu	4	81,44	12,89	2	20,54	9,22
Fe	4	8,10	1,89	2	1,21	0,87
Mn	4	175,09	30,22	2	29,53	11,23
Mo	4	2,39	1,00	2	0,70	0,29
Ni	4	14,32	18,53	2	nd	nd
Pb	4	16,58	5,99	2	10,84	4,57
Sr	4	178,32	74,86	2	430,26	133,58
V	4	114,94	70,82	2	22,28	0,37
Zn	4	108,13	17,27	2	62,44	87,22

**Tabla 5.** Caracterización química de las deposiciones atmosféricas. Datos en pM/m<sup>3</sup> excepto para Al y Fe presentados en nM/m<sup>3</sup>. (nd: no detectado).

**Table 5.** Chemical characterization of aerosols deposition. Concentrations in pM/m<sup>3</sup> except for Al and Fe reported in nM/m<sup>3</sup>. (nd: no detected).

centraciones obtenidas durante el verano suelen estar condicionadas por los frecuentes episodios de polvo proveniente del norte de África (Sahara y Sahel). Aunque en esta ocasión no se ha encontrado una relación directa entre las deposiciones atmosféricas y la biomasa fitoplanctónica en las

aguas de Cabrera (medida como clorofila *a*), los episodios de polvo atmosférico podrían suponer una entrada adicional de nutrientes y metales a las aguas del Parque, especialmente durante los meses de verano. Para poder demostrar la influencia de las deposiciones atmosféricas sobre

las concentraciones de nutrientes y metales en las aguas del Parque será necesario realizar medidas periódicas así como estudios de solubilidad de partículas atmosféricas en agua de mar.

#### Experimentos de incubación

Para estudiar la respuesta de las aguas del Parque ante el aporte de aguas enriquecidas en nutrientes y metales, se realizaron 3 experimentos de incubación de las poblaciones naturales planctónicas. Brevemente, los experimentos consistían en la adición de diferentes cantidades de agua subterránea enriquecida en nutrientes y metales a volúmenes de agua del puerto de Cabrera. El agua subterránea se extrajo mediante piezómetros en Santa Ponça (Mallorca) y en el propio puerto de Cabrera. En el primer caso con un mayor contenido de nitratos (11-267  $\mu\text{M}$ ), amonio (1-15  $\mu\text{M}$ ) y Fe (87.7 nM). Tras la adición de diferentes porcentajes de agua subterránea (2, 4, 8, 10 y 12%), el agua se incubaba durante 48-72 horas en las aguas del puerto en recipientes de plástico transparentes de 8L que se monitorizaban cada 12 horas. Tras el periodo de incubación la comunidad fitoplanctónica incrementó desde unos niveles iniciales de  $0,3-0,8 \mu\text{g chl } a \text{ L}^{-1}$  hasta un máximo de  $1,69 \pm 0,31 \mu\text{g chl } a \text{ L}^{-1}$ . Las tasas de crecimiento neto de la población autótrófica se presentan en Figura 5. Este aumento se atribuyó a la proliferación de la biomasa de microfitorplancton principalmente en el grupo de las diatomeas. En uno de los experimentos se de-

teció crecimiento de una especie de dinoflagelado nocivo, *Prorocentrum minimum*, relacionado con procesos de eutrofización a nivel mundial. Estos experimentos ponen de manifiesto la sensibilidad de las poblaciones microbianas de Cabrera al aporte de cualquier tipo de vertido con elevadas concentraciones de nutrientes inorgánicos y metales traza (GARCÉS *et al.*, aceptado).

## CONCLUSIONES

Los niveles de metales traza y nutrientes disueltos en agua varían considerablemente según la época estacional, presentando las mayores concentraciones en verano. En general las descargas de aguas subterráneas en el Parque son escasas. Los valores de  $^{224}\text{Ra}$  indican posibles descargas al norte de la isla de Conejera y en el puerto de Cabrera.

Los sedimentos del litoral del Archipiélago de Cabrera están por lo general compuestos por arenas gruesas mezcladas con distintos porcentajes de grava. Destacan el oeste de Conejera e islotes al norte donde se observa una zona de gravas y en las bahías del Port, Santa María, Es Burrí con presencias de arenas finas y fangos. Las concentraciones de metales en sedimentos y rizomas de *Posidonia* son del mismo orden de magnitud o inferiores a las descritas en otras zonas del Mediterráneo. Aunque el puerto de Cabrera registra las mayores concentraciones Pb, estas concentraciones no indican un proceso de contaminación.

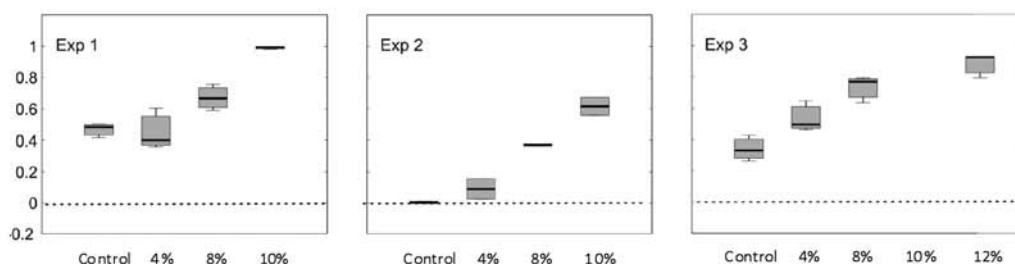


Figura 5. Representación mediante cajas de las tasas de crecimiento neta de la clorofila *a* tras la adición o no (controles) de aguas subterráneas en diferentes proporciones.

Figure 5. Box-whisker plot of net growth rates of chlorophyll *a* following addition of groundwater or with not addition (control) in the different graduated nutrient-addition experiments.

La composición química de las deposiciones atmosféricas varía en función de la época estacional, existiendo en verano una influencia de los episodios de polvo proveniente del norte de África (Sahara y Sahel).

Experimentos de adición e incubación en la población planctónica de la zona costera indican que las aguas de Cabrera responden de manera muy significativa al aporte de macro- y micro-nutrientes.

## AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestro más sincero agradecimiento a los técnicos del Parque y en especial a José Amengual (Cap de Secció Parc Nacional de Cabrera), por facilitarnos toda la información y medios técnicos necesarios para el buen desarrollo del proyecto. A Ana Massanet, Itziar Álvarez y Juan J. Pericas, por su apoyo en la labores de muestreo y análisis.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSEN O. Y THRONDSSEN J. 2003. Estimating cell numbers. In: HALLEGRAEFF GM, ANDERSON DM (eds) Manual on harmful marine microalgae. UNESCO Publishing, Paris, p 99-129.
- BASTERRETXEA G., TOVAR-SÁNCHEZ A., BECK A.J., MASQUÉ P., BOKUNIEWICZ H.J., COFFEY R., DUARTE C.M., GARCIA-ORELLANA J., GARCIA-SOLSONA E., MARTINEZ-RIBES L. Y VAQUER-SUNYER R. 2010. Submarine groundwater discharge to the coastal environment of a Mediterranean island (Majorca, Spain): ecosystem and biogeochemical significance. *Ecosystem*, DOI: 10.1007/s10021-010-9334-5, 2010.
- BRULAND, K. W., K. H. COALE Y L. MART. 1985. Analysis of seawater for dissolved cadmium, copper, and lead: an intercomparison of voltametric and atomic adsorption methods. *Marine Chemistry* 17, 285-300.
- CALLEJA M, MARBÀ N. Y DUARTE C. M. 2007. The relationship between seagrass (*Posidonia oceanica*) decline and porewater sulfide pools in carbonate sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 73:583-588.
- DUARTE, C.M., MERINO, M. Y GALLEGOS, M. 1995. Evidence of iron deficiency in seagrasses growing above carbonate sediments. *Limnology and Oceanography* 40 (6), 1153-1158.
- GARCÉS E., BASTERRETXEA G. Y TOVAR-SÁNCHEZ A. Changes in the coastal microbial communities in response to nutrient-rich groundwater input. *Marine Ecology Progress Series*, aceptado.
- GASOL J.M. Y DEL GIORGIO P.A. 2000. Using flow cytometry for counting natural planktonic bacteria and understanding the structure of planktonic bacterial communities. *Scientia Marina* 64:197-224.
- GUERZONI, S. Y E. MOLINAROLI. 2005. Input of various chemicals transported by Saharan dust and depositing at the sea surface in the Mediterranean Sea. In *The Handbook of Environmental Chemistry, PART 5K*, PP. 237-268, SPRINGER, BERLIN.
- GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M. Y KREMLING, K. 1983. *Methods of Seawater Analysis*, 2nd edn (Weinheim, Germany, Verlag-Chemie).
- GUIEU, C., R. CHESTER, M. NIMMO, J.M. MARTIN, S. GUERZONI, E. NICOLAS, J. MATEU Y S. KEYSE. 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean, *Deep Sea Research Part II*, 44, 655-674, doi:10.1016/S0967-0645(97)88508-6.
- GUIEU, C., M.D. LOÏE-PILOT, C. RIDAME Y C. THOMAS. 2002. Chemical characterization of the Saharan dust end member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, *Journal Geophysical Research*, 107 (D15), 4258, doi:10.1029/2001JD000582.
- GUIJARRO J.A. 1993. Climatología. En: *Història natural de l'Archipèlag de Cabrera*. In: Alcover JA, Ballesteros E and Fornós (eds.) Editorial Moll-CSIC.
- GUILLARD R.R.L. 1973. Division rates. In: Stein JR (ed) *Handbook of Phycological Methods: culture methods and growth measurements*, Vol 1. Cambridge University Press, New York, p 289-312.
- HEMMINGA, M. Y C.M. DUARTE. 2000. *Seagrass Ecology*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.

- MARBÀ, N., C. M. DUARTE, M. HOLMER, R. MARTÍNEZ, G. BASTERRETXEA, A. ORFILA, A. JORDI Y J. TINTORÉ. 2002. Assessing the effectiveness of protection on *Posidonia oceanica* populations in the Cabrera National Park (Spain). *Environmental Conservation*, 29, 509–518, doi:10.1017/S037689290200036X.
- MARBÀ N., CALLEJA M, DUARTE C. M., ÁLVAREZ E., DÍAZ-ALMELA E. Y HOLMER M. 2007. Iron additions reduce sulfide intrusion and reverse seagrass (*Posidonia oceanica*) decline in carbonate sediments. *Ecosystems* 10: 745-756.
- MORLEY N.H., BURTON J.D., TANKERE S.P.C. Y MARTIN J-M. 1997. Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research II*, Vol. 44, No. 34, pp. 67549 I.
- MOORE, W.S. Y ARNOLD, R. Measurement of 223Ra and 224Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. 1996. *Journal of Geophysical Research Letters* 1001, 1321-1329.
- RIDAME, C. Y C. GUIEU. 2002. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea. *Limnology and Oceanography*, 47(3), 856–869.
- SAÑUDO-WILHELMY, S.A., TOVAR-SANCHEZ A., FISHER N. Y FLEGAL, A.R. Examining Dissolved toxic Metals in U.S. Estuaries. 2004. *Environmental Science and Technology*, 35A-38A.
- SAÑUDO-WILHELMY, S.A. Y FLEGAL, A.R., 1992. Anthropogenic silver in the southern California Bight. A new tracer of sewage in coastal waters. *Environmental Science and Technology* 26, 2147-2151.
- TOVAR-SANCHEZ A., SAÑUDO-WILHELMY S.A. Y FLEGAL A.R. 2004. Temporal and spatial variations in the biogeochemical cycling of cobalt in two urban estuaries: Hudson River Estuary and San Francisco Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 60, 717-728.
- TOVAR-SÁNCHEZ A., SERÓN J., MARBÀ N., ARRIETA J.M. Y DUARTE C.M. 2010. Long-term records of trace metal composition of Western Mediterranean seagrass (*Posidonia oceanica*) meadows: natural and anthropogenic contribution. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 115, G02006, doi:10.1029/2009JG001076.
- TRÍAS M. 1993. Catàleg espeleològic. En: *Història natural de l' Archipèlag de Cabrera*. In: Alcover J.A., Ballesteros E. and Fornós (eds.) Editorial Moll-CSIC.
- VILA M, CAMP J, GARCE´ S E, MASO´ M Y DELGADO M. 2001. High resolution spatio-temporal detection of potentially harmful dinoflagellates in confined waters of the NW Mediterranean. *J Plankton Res* 23: 497-514.
- YENTSH C.S. Y MENZEL D.W. 1963. A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep Sea Res* 10: 221-231.

