

Desequilibri $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ per a l'estudi del cicle de partícules al Mediterrani Nord-Occidental

Mercè Bermejo Cisneros; Director: Pere Masqué Barri.

INFORMACIÓ DE L'ARTICLE

Disponible online 2 de setembre de 2010

Paraules clau:

Floració del fitoplàncton
Tori
Urani
Mediterrani
Convecció profunda
FAMOSO

RESUM

El desequilibri $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ s'utilitza per traçar el cicle de les partícules a la part més superficial dels oceans. Això és possible degut a les diferències entre els seus períodes de semidesintegració ($T_{1/2} (^{234}\text{Th})=24,1 \text{ d}$; $T_{1/2} (^{238}\text{U})=4,5 \cdot 10^9 \text{ anys}$) i a les seves característiques biogeoquímiques: el Th presenta una gran afinitat per les partícules mentre que l'U és conservatiu en aigua de mar. En absència de partícules s'esperaria tenir equilibri secular entre ambdós radionúclids, però com que l'oceà no està lliure de partícules, el ^{234}Th és exportat des de les capes més superficials produint-se un dèficit respecte el seu pare, l' ^{238}U . El període de semidesintegració del ^{234}Th és molt adequat per traçar processos d'escala temporal de dies a setmanes, del mateix ordre que el desenvolupament de la floració del fitoplàncton i a la posterior exportació de partícules. En aquest treball es presenten dades obtingudes durant dues campanyes oceanogràfiques realitzades en el marc del Projecte FAMOSO (2009) en el Mediterrani nord-occidental, abans i després de la floració de fitoplàncton de primavera a la zona. Una de les peculiaritats d'aquesta regió és el procés de convecció profunda d'hivern, el qual suposa un important mecanisme de fertilització. A partir dels fluxos de ^{234}Th obtinguts a la columna d'aigua es poden establir les pautes temporals que ha seguit el fitoplàncton en les setmanes prèvies al mostreig. Aquesta informació es compara amb els fluxos obtinguts utilitzant trampes de sediment a la deriva instal·lades durant ambdues campanyes.

RESUMEN

El desequilibrio $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ se usa para trazar el ciclo de las partículas en las partes más superficiales de los océanos. Esto es posible gracias a las diferencias entre sus periodos de semidesintegración ($T_{1/2} (^{234}\text{Th})=24,1 \text{ d}$; $T_{1/2} (^{238}\text{U})=4,5 \cdot 10^9 \text{ años}$) y sus características biogeoquímicas: el Th presenta una gran afinidad por las partículas mientras que el U es conservativo en agua de mar. En ausencia de partículas, se esperaría tener equilibrio secular entre ambos radionúcleos, pero como el océano no está libre de partículas, el ^{234}Th es exportado desde las capas más superficiales, produciéndose un déficit respecto a su padre el ^{238}U . El periodo de semidesintegración del ^{234}Th es muy adecuado para trazar procesos de escalas temporales de días a semanas, del mismo orden que el desarrollo de la floración del fitoplancton y a la posterior exportación de partículas. En este trabajo se presentan datos obtenidos durante dos campañas oceanográficas realizadas en el marco del Proyecto FAMOSO (2009) en el Mediterráneo nord-occidental, antes y después de la floración de fitoplancton en esta zona. Una de las peculiaridades de esta región es el proceso de convección profunda de invierno, el cual supone un importante mecanismo de fertilización. A partir de los flujos de ^{234}Th obtenidos en la columna de agua, se pueden establecer las pautes temporales que ha seguido el fitoplancton en las semanas previas al muestreo. Esta información se compara con los flujos obtenidos utilizando trampas de sedimento a la deriva instaladas durante las dos campañas.

ABSTRACT

The $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ disequilibrium is often used as tracer for particle cycling in the upper ocean, taking advantage of the differences between their half-lives ($T_{1/2} (^{234}\text{Th})=24,1 \text{ d}$; $T_{1/2} (^{238}\text{U})=4,5 \cdot 10^9 \text{ y}$) and their biogeochemical behavior. Th is very particle reactive and U is conservative in seawater. In the absence of Th scavenging and export by particles, secular equilibrium between ^{238}U and ^{234}Th would be expected. However, because the ocean is not particle free, thorium is effectively scavenged onto particle surfaces and removed from the surface ocean, creating a deficiency of ^{234}Th relative to ^{238}U . The half-life of ^{234}Th is very suitable for tracing events occurring over short time scales ranging from days to weeks, of the same order of the development of

a phytoplankton bloom and the subsequent derived particle export. Here we present data obtained during two oceanographic cruises within the frame of the FAMOSO Program (2009) in the northwestern Mediterranean, just before and after the spring phytoplankton bloom in the area. One of the special features of this region is the deep convection process that occurs each winter and drives an important fertilization mechanism. The ^{234}Th fluxes obtained from the seawater column profiles provide information on the patterns of phytoplankton dynamics over the previous weeks before sampling. This information is compared to fluxes obtained using drifting sediment traps deployed during the two cruises.

1. Introducció

FAMOSO (Fate of the northwestern Mediterranean open sea spring bloom) vol avaluar fins a quin punt la floració primaveral: actua com a embornal de carboni; representa una injecció de matèria orgànica cap a nivells tròfics superiors amb una repercussió potencial en les pesqueries; i actua com una estructura dissipativa, remineralitzant la matèria orgànica sintetitzada en la floració.

El Mediterrani tradicionalment s'ha considerat oligotròfic. Però les imatges de satèl·lit mostren que la seva conca nord-occidental és una regió clau en la biogeoquímica del Mediterrani. Aquesta regió registra nivells moderats de producció primària i un rendiment pesquer relativament alt i és llar d'una considerable quantitat de cetacis. Per tant, tot indica que la conca nord-occidental sosté una biomassa elevada d'organismes de nivells tròfics alts comparada amb el conjunt del Mediterrani.

El present estudi es centra en l'ús del radionúclid ^{234}Th com a traçador de l'exportació de partícules. La parella $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ és utilitzada per estimar els fluxos de partícules i determinar l'eficàcia de la bomba biològica a la part més superficial dels oceans (Cochran i Masqué, 2003).

Idealment, un perfil d'aigua de mar hauria de mostrar una baixa activitat de ^{234}Th a la superfície, on el flux de partícules és més fort i, un increment d'aquesta activitat a mesura que augmenta la profunditat i disminueix la concentració de partícules. Entre els 50 i 200 m de la columna d'aigua, normalment té lloc l'equilibri secular entre pare i fill. Això vol dir que, com la concentració de partícules ha disminuït tant, el tori ja no és exportat per aquestes i llavors, com el període de semidesintegració del pare és molt més gran que el del fill, aquest últim es forma segons la constant de desintegració del pare.

El desequilibri $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ es fa servir per estimar els fluxos de POC (carboni orgànic particulat), multiplicant el dèficit de ^{234}Th per la ràtio $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ en partícules (Cochran i Masqué, 2003; Stewart *et al.*, 2007). En el present treball no es tracta aquesta aplicació, sinó que s'estudien els dèficits de ^{234}Th obtinguts a la columna d'aigua i a les trampes de sediment, per tal d'observar les diferències entre ambdues campanyes de FAMOSO.

2. Material i mètodes

2.1 Mostres d'aigua

Les mostres d'aigua es van obtenir amb una roseta equipada amb una sonda CTD i 24 ampolles Niskin. Per a determinar les activitats totals de ^{234}Th , es van agafar mostres de ~4 L d'aigua cadascuna a diferents profunditats. Els perfils de la columna d'aigua comprenien 9-12 profunditats de mostreig a la primera campanya (FAM1) i, 14-16 a la segona (FAM2) i es van realitzar sis estacions a cadascuna de les campanyes. Dins de cada perfil, la majoria de les profunditats van ser escollides en els primers 200 m, tot i que també es van agafar algunes mostres més profundes.

Després d'obtenir les mostres del CTD, aquestes van ser acidificades fins a $\text{pH} \sim 1$, afegint 7 mL d' HNO_3 . També es van afegir 400 μL de traçador ^{230}Th d'una solució d'activitat $221.2 \pm 2.4 \text{ mBq/mL}$, per tal de determinar la recuperació química de Th-234 durant el procés d'anàlisi. Les mostres van ser agitades enèrgicament per homogeneïtzar-les. Es van deixar passar 6 hores per tal de permetre l'equilibri. Passat aquest temps, es va afegir NH_3 fins a $\text{pH} 7.5$ i, després d'agitar la mostra i comprovar que el pH no variava, s'afegiren 50 μL de KMnO_4 (7,5g/L) i de MnCl_2 (30g/L),

respectivament i es va tornar a agitar. Aquests últims reactius generen un precipitat en pH bàsic al qual el Th s'adsorbirà (Rodríguez i Baena *et al.*, 2006). Tot seguit, es va esperar uns 30 minuts abans de filtrar la mostra per a separar el precipitat. Es van fer servir filtres QMA de 2.5 cm de diàmetre.

Els filtres amb el precipitat es van assecar en estufes per tal abans de preparar-los per al detector beta.

El procés d'encapsular els filtres és manual i força senzill: el filtre es col·locat en una peça de plàstic sota una làmina de film de plàstic transparent que el protegeix i dues de paper d'alumini que atenuen la senyal del ^{234}Th .

2.2 Trampes de sediment

Les trampes de sediment es fan servir per mesurar el flux vertical de matèria orgànica particulada, incloent el POC (carboni orgànic particulat), al mar. Una vegada conegut aquest flux, es pot establir una relació entre el carboni i el tori. En aquest estudi només s'ha treballat amb els fluxos de Th obtinguts a les trampes per tal de comparar-los amb els de les mostres provinents del CTD.

Cada trampa flotant de sediment constava de 12 tubs de 6.8 cm de diàmetre i un volum de 1.6 L cadascun. Es van fer servir tres trampes de sediments col·locades a tres profunditats (100, 200 i 400 m), mitjançant un sistema de flotadors i pesos. Es deixaven al mar una mitjana d'un dia.

Les mostres de partícules contingudes en els tubs de les trampes en recollir-les es traspassaven a ampolles per poder filtrar-les. A partir d'aquí el procés és el mateix que el descrit per les mostres d'aigua explicat a l'apartat anterior.

Es van agafar tres mostres per a cada estació, corresponents a cada una de les 3 profunditats, i es van realitzar 5 estacions a la primera campanya i 6 a la segona

2.2 Determinació de l'activitat: comptador beta

Les mesures de l'activitat de ^{234}Th s'han realitzat en un comptador beta fabricat per RISØ National Laboratories que està envoltat de 10 cm de plom (Rutgers van der Loeff *et al.*, 2006). De fet, es mesuren les emissions

beta del fill del ^{234}Th (^{234}Pa), en equilibri amb ell, degut a que les beta del ^{234}Th són molt febles i poden ser atenuades pel propi precipitat, la qual cosa no succeeix amb el ^{234}Pa . L'eficiència de detecció del sistema de mesura utilitzat és de l'ordre del 49.3%.

Cada mostra ha estat mesurada almenys dos cops (Buesseler *et al.*, 2001, Waples *et al.*, 2003). La primera mesura es va dur a terme just després de la filtració de la mostra, per tal de determinar l'activitat inicial; la mostra es deixava al detector unes 12 hores.

La següent mesura es realitzà 6-8 mesos després de la primera, temps que correspon a set períodes de semidesintegració del ^{234}Th i, pel qual s'assumeix que s'ha desintegrat pràcticament tot. La mostra es deixava comptant unes 24 hores. D'aquesta manera, es determina l'activitat de fons de la mostra, tenint en compte els radionúclids emissors beta de vida llarga que també han estat captats pel precipitat de MnO_2 . Utilitzant ambdues mesures i realitzant les oportunes correccions per desintegració i tenint en compte les dates exactes de mostreig, separació a bord i comptatges, es pot determinar l'activitat inicial de ^{234}Th a la mostra d'aigua.

Després d'aquestes mesures la mostra és a punt per a la purificació radioquímica per tal de determinar la recuperació química (Pike *et al.*, 2005). Els càlculs corresponents al rendiment del ^{230}Th no s'inclouen en el present treball, perquè les mesures encara no s'han realitzat. Les dades aquí presentades han estat treballades assumint una recuperació mitjana de $97\% \pm 5$, en base als estudis previs realitzats al nostre laboratori. Així mateix, aquesta recuperació mitjana s'ha comprovat utilitzant les dades obtingudes aquí per a les mostres agafades a profunditats de diversos centenars de metres, a les quals el ^{234}Th es troba en equilibri amb l' ^{238}U .

3. Resultats

3.1 Perfils de ^{234}Th a la columna d'aigua

A la primera campanya es van obtenir un total de 54 mostres d'aigua agrupades en cinc perfils. Respecte a la segona campanya, van ser processades 90 mostres i es van realitzar 6 perfils.

L'activitat d' ^{238}U ha estat calculada a partir de la salinitat per a cada profunditat proporcionada per les dades del CTD, segons la relació establerta per Pates i Muir (2007):
 $^{238}\text{U} \text{ (dpm/L)} = (0.0713 \pm 0.0012) \times \text{salinitat}$

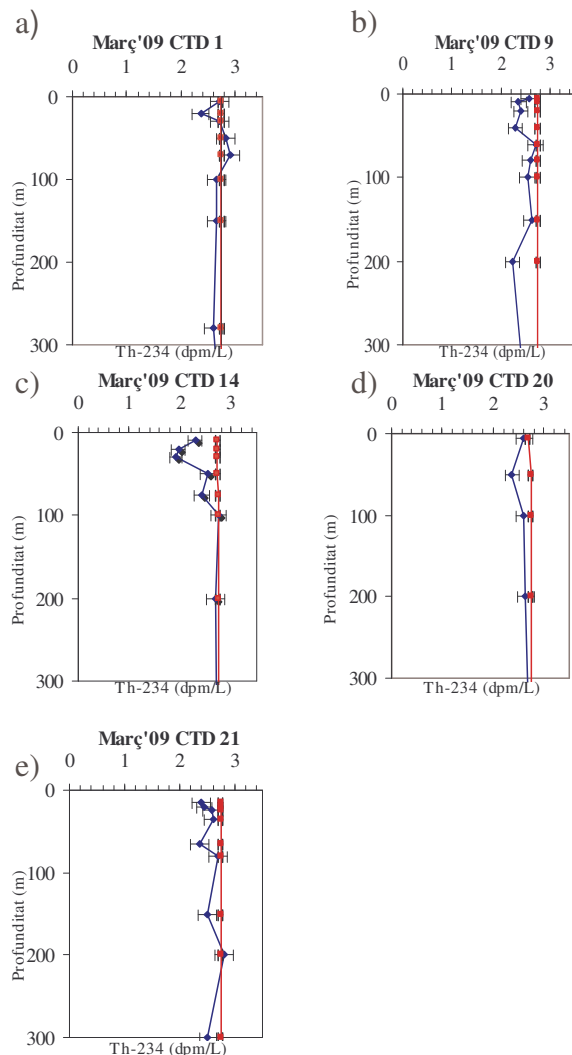


Fig. 1. Perfils de concentracions de ^{234}Th de la primera campanya al març del 2009 en els primers 300 m de la columna d'aigua: en vermell, la concentració d' ^{238}U , gairebé constant a la columna d'aigua ($\sim 2,74$ dpm/L) i, en blau, la de ^{234}Th .

En general, a la campanya de l'abril, es van obtenir concentracions de ^{234}Th menors que a la primera campanya. Els valors més baixos per a la concentració de ^{234}Th són $1,90 \pm 0,12$ dpm/L per a la primera campanya i $1,50 \pm 0,10$ dpm/L per a la segona.

Respecte a l'equilibri entre el ^{234}Th i el seu pare ^{238}U , que teòricament es dona entre els 50-200 m, en ambdues campanyes es compleix. Tanmateix, també s'observen mostres més profundes on s'arriba a aquest equilibri.

Els primers metres de la columna d'aigua són els que concentren més quantitat de mostres, doncs generalment és on hi ha més variabilitat i més matèria orgànica. També als primers metres és on es produeix el dèficit de ^{234}Th respecte ^{238}U degut a l'enfonsament de partícules.

El dèficit de Th es calcula restant la seva concentració a la del seu pare. Aquest dèficit respon a l'exportació de tori per les partícules i, dóna idea de la quantitat de partícules que s'enfonsen des de les capes superficials de la columna d'aigua.

Els dèficits més grans de ^{234}Th obtinguts als perfils de la primera campanya (Fig. 1), es

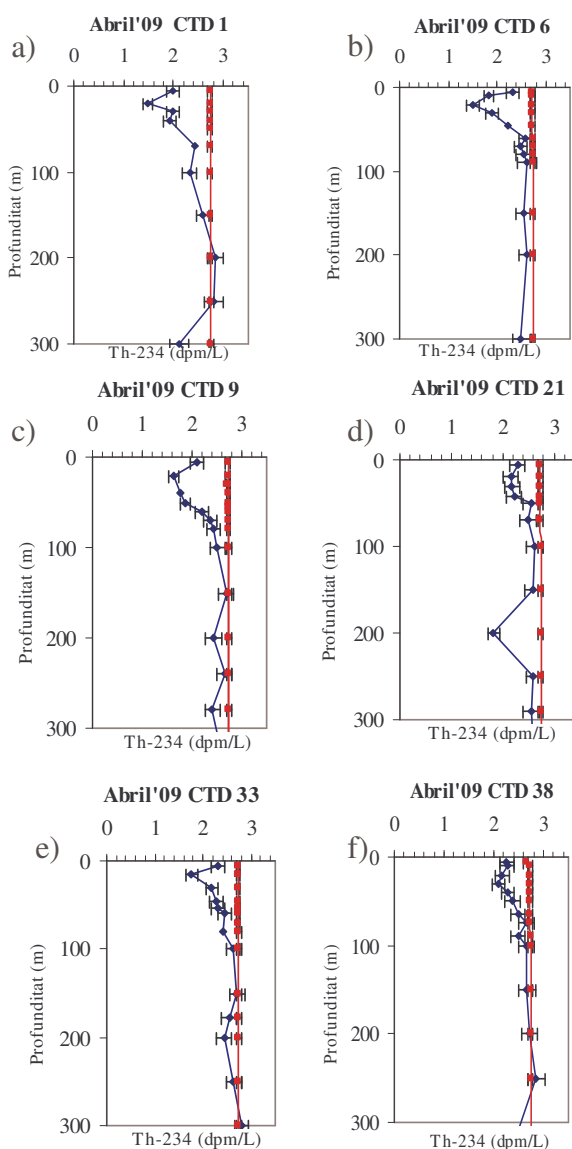


Fig. 2. Perfils de les concentracions de ^{234}Th de la segona campanya en els primers 300 m de la columna d'aigua, realitzada entre el 29 d'abril i el 14 de maig: en vermell, la concentració d' ^{238}U , gairebé constant a la columna d'aigua ($\sim 2,74$ dpm/L) i, en blau, la de ^{234}Th .

donen a profunditats per sobre dels 70 m en general: 20 m al primer perfil, 30 m al tercer, 50 al quart i 65 m al cinquè. Respecte al segon perfil obtingut, el dèficit màxim es dona als 200 m i de fet, també al quart perfil hi ha un important a 1550 m. Probablement es degui a problemes analítics ja que a aquestes profunditats el ^{234}Th i l' ^{238}U haurien d'estar en equilibri.

Per a FAMOSO 2 (Fig. 2), els punts de màxim dèficit generalment es donen als primers 30 m de la columna d'aigua: 20 m al primer, segon, tercer i quart perfil, 15 m al cinquè i 30 m al sisè. Però en alguns casos, també existeixen altres dèficits a més profunditat. La majoria dels perfils obtinguts per aquesta campanya presenten una o dues àrees importants de dèficit de tori.

En molts dels perfils de FAMOSO 1, s'han obtingut excessos de ^{234}Th per algunes profunditats elevades, és a dir, hi ha més del que hi hauria d'haver segons la concentració local del pare l' ^{238}U . Aquest fet també ha succeït en dos dels perfils de la segona campanya.

En tots els casos, les profunditats corresponents a aquests excessos de tori, semblen estar per sota de la zona d'exportació on es dona el dèficit de ^{234}Th . Pot significar que el Th que havia estat enfonsat des dels primers metres de la columna d'aigua, s'hagi separat de les partícules a certa profunditat degut a processos de remineralització d'aquestes i, per tant, s'afegeix al Th que hi ha a l'aigua a tal profunditat.

3.2 Fluxos de ^{234}Th

3.2.1 Trampes de sediment

Es van mesurar un total de 33 mostres corresponents a les trampes de sediment flotants de les dues campanyes (Fig. 3). L'activitat de ^{234}Th (dpm) obtinguda es va dividir per l'àrea de circumferència d'un tub de trampa i pel temps que aquesta va romandre al mar, obtenint així un flux de ^{234}Th (dpm/m² dia). A partir d'aquí, si es tingués el flux de carboni (POC) recollit per les trampes es podria establir numèricament la relació C: ^{234}Th , la qual es podria aplicar a l'activitat

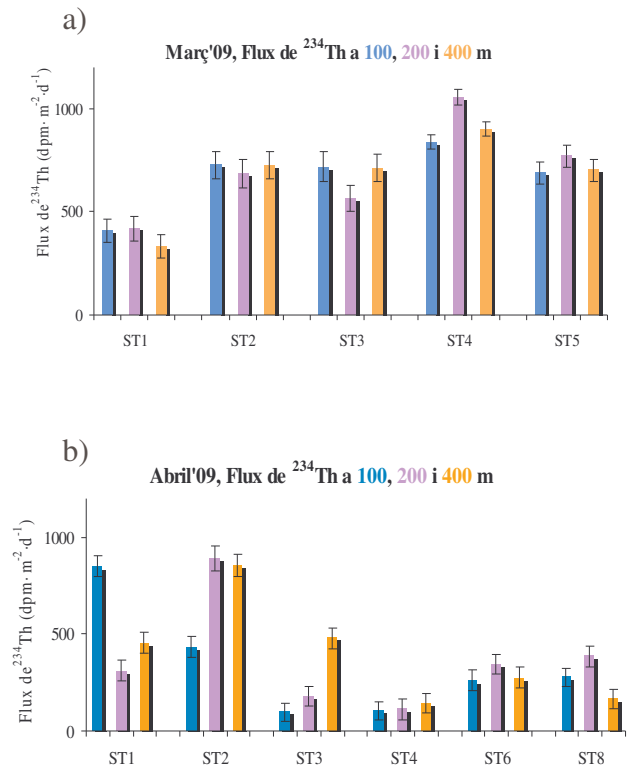


Fig. 3a Flux de ^{234}Th (dpm / m² dia) a 100 m (blau), 200 m (violeta) i 400 m (taronja) de les cinc trampes de sediment (ST) de la primera campanya al març del 2009 i, **3b** per a la segona a l'abril.

de ^{234}Th de les mostres d'aigua per tal d'obtenir el seu flux de carboni.

Durant la primera campanya es van col·lectar 15 mostres, en 5 estacions diferents. A la segona van ser 18 mostres i 6 estacions. Es va assumir una recuperació del 100%.

Respecte al flux de tori a 100 m, en ambdues campanyes el màxim obtingut és aproximadament el mateix (~800 dpm/ m² dia). I ha estat a la segona campanya on s'han donat els fluxos més petits. Per a les mostres de les altres profunditats, els valors aconseguits a la primera campanya són també superiors als de la segona.

Els fluxos de la segona campanya són més baixos ja que la floració del fitoplàncton va ocórrer entre les dues campanyes i per tant, l'exportació de partícules des de les capes més superficials ja s'havia produït quan es van posar les trampes a l'abril. A la primera campanya s'obtenen fluxos més grans perquè la remineralització per aquell període no va ser important.

3.2.2 Fluxos integrats de ^{234}Th a la columna d'aigua i a les trapes de sediment

Amb el sumatori dels dèficits integrats (dpm/m^2) de ^{234}Th de cada perfil, multiplicats per la lambda del radionúclid ($\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$), s'obtenen els fluxos integrats de dèficit de tori derivats de la columna d'aigua ($\text{dpm}/\text{m}^2 \text{ dia}$).

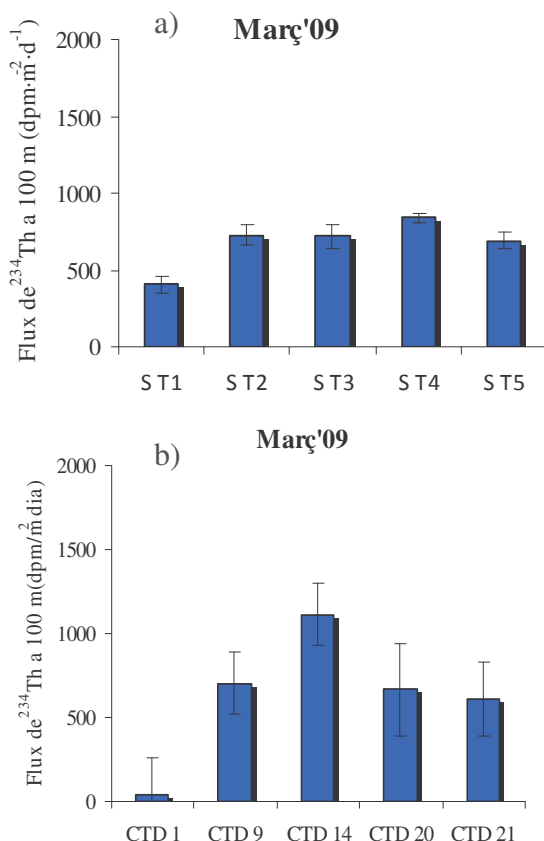


Fig. 4a Flux de ^{234}Th ($\text{dpm} / \text{m}^2 \text{ dia}$) a 100 m de les cinc trapes de sediment (ST) de la primera campanya al març del 2009 i **4b**, fluxos integrats de dèficit de Th-234 ($\text{dpm} / \text{m}^2 \text{ dia}$) a 100 m derivats de la columna d'aigua per a cada CTD de la primera campanya.

Els fluxos del dèficit de ^{234}Th derivats de la columna d'aigua corresponen als fluxos integrats al llarg de varies setmanes ja que, el període de semidesintegració d'aquest radionúclid és de 24,1 dies. Per contra, els fluxos obtinguts amb les trapes de sediment només integren un dia, que és el temps que les trapes van estar a l'aigua recollint les partícules que sedimentaven des de les capes més superficials.

La mitjana del flux de ^{234}Th obtinguda per a les trapes de sediment de la primera campanya ha estat de $(683 \pm 15) \text{ dpm}/\text{m}^2 \text{ dia}$,

mentre que per a la segona aquesta xifra és de $(368 \pm 12) \text{ dpm} / \text{m}^2 \text{ dia}$.

Els fluxos de la segona campanya corresponents a les trapes de sediment són menors que a la primera, perquè l'exportació de partícules ja s'havia produït. Però respecte als fluxos derivats de la columna d'aigua per

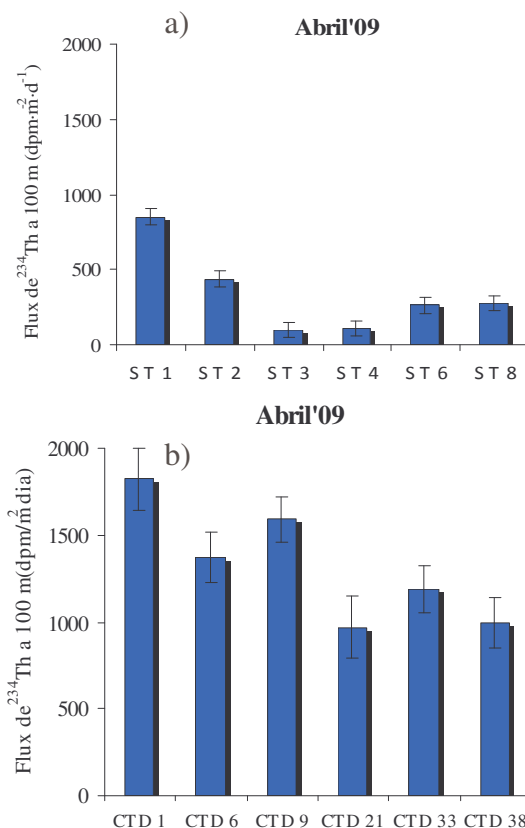


Fig. 5a Flux de ^{234}Th ($\text{dpm} / \text{m}^2 \text{ dia}$) a 100 m de les sis trapes de sediment (ST) recollides a la segona campanya a l'abril del 2009 i **5b**, fluxos integrats de dèficit de Th-234 ($\text{dpm} / \text{m}^2 \text{ dia}$) a 100 m derivats de la columna d'aigua per a cada CTD de la segona campanya.

a la mateixa profunditat, la situació és diferent. Són més grans a la segona campanya ja que mostren el que ha estat succeint durant les últimes setmanes que és quan s'ha produït l'exportació derivada de la floració de finals d'hivern.

4. Conclusions

Els fluxos de ^{234}Th derivats de les trapes de sediment i de la columna d'aigua són complementaris (Stewart *et al.*, 2007b; Cochran *et al.*, 2009). Les trapes donen una resolució temporal del moment del mostreig

mentre que, els perfils de la columna d'aigua informen sobre la tendència temporal del flux.

La principal diferència entre els perfils d'ambdues campanyes és que els dèficits de ^{234}Th són majors a la segona campanya. El valor màxim obtingut a FAMOSO 1 és $0,83 \pm 0,13$ dpm/L mentre que per a la segona campanya és de $1,24 \pm 0,11$ dpm/L.

Els fluxos derivats de les trames de sediment de FAMOSO1 són més grans que els de la segona campanya, perquè coincideixen amb l'inici de la floració del fitoplàncton i la sedimentació de partícules derivada és més important que a la segona campanya. Els fluxos tan similars obtinguts per a les diferents profunditats d'una trampa, signifiquen que hi ha hagut poca mineralització per aquest període.

Les mostres de FAMOSO 2 es van agafar a la primavera, després de la floració. Els dèficits de ^{234}Th derivats dels perfils de la columna d'aigua són majors que els de la primera campanya perquè corresponen a la integració del període de floració del fitoplàncton. En aquest moment el fitoplàncton té una activitat biològica alta i, per tant, es dona més exportació de tori degut a la sedimentació de partícules des de les capes més superficials de la columna d'aigua.

Els fluxos de tori de les trames de sediment són inferiors a FAMOSO 2 perquè les mostres d'aquesta campanya van ser agafades després de la floració i l'exportació ja s'havia produït. A més, per al període de la segona campanya ha hagut més remineralització que significa que les bacteries descomposen més les partícules i per tant, el tori adsorbit en elles passa a la fase dissolta. D'aquesta manera, es donen fluxos menors de partícules i fluxos també menors de ^{234}Th .

Cal esperar a obtenir les mesures corresponents al rendiment químic de les anàlisis de ^{234}Th , per a corregir estrictament les concentracions obtingudes i saber si s'ha de realitzar alguna correcció respecte a la recuperació mitjana assumida als resultats presentats en aquest treball. Tanmateix, les correccions probablement siguin menors, ja que s'han tingut en compte els estudis previs realitzats al nostre laboratori i també, aquesta recuperació s'ha comprovat amb les dades obtingudes a profunditats de diversos

centenars de metres, a les quals el ^{234}Th es troba en equilibri amb l' ^{238}U .

5. Bibliografia

- BUESSELER, K.O., BENITEZ-NELSON C.R., RUTGERS VAN DER LOEFF, M., ANDREWS, J., BALL, L., CROSSIN, i G., CHARETTE, M.A. (2001). "An intercomparison of small- and large-volume techniques for thorium-234 in seawater". *Marine Chemistry* 74 (1), pp. 15-28.
- COCHRAN, J.K. i MASQUÉ, P. (2003). "Short-lived U/Th Series Radionuclides in the Ocean: Tracers for Scavenging Rates, Export Fluxes and Particle Dynamics". *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 52, pp. 461-492.
- LATASA, M. (2010). "Informe FAMOSO" . Ministerio de Ciencia y tecnología. Dirección General de Investigación. N° REFERENCIA: CTM2008-06261-C03-C01/MAR.
- MARGALEF, R. (1985). "Introduction to the Mediterranean". *A Western Mediterranean*. Margalef, R. (eds). Oxford, Pergamon Press, 1-16.
- PATES, J.M. i MUIR, G.K.P. (2007). "U-salinity relationships in the Mediterranean: Implications for ^{234}Th : ^{238}U particle flux studies". *Marine Chemistry* 106, pp. 530-545.
- PIKE, S., BUESSELER, K., ANDREWS, J. i SAVOYE, N. (2005). "Quantification of ^{234}Th recovery in small volume sea water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 263 (2), pp. 355-360.
- RODRIGUEZ I BAENA, A.M. MIQUEL, J.C., MASQUÉ, P., POVINEC, P.P. i LA ROSA, J. (2006). "A single vs. Double spike approach to improve the accuracy of ^{234}Th measurements in small-volume seawater samples". *Marine Chemistry*, 100 (3-4), pp. 269-281.
- RUTGERS VAN DER LOEFF, M., SARIN, M.M., BASKARAN, M., BENITEZ-NELSON, C., BUESSELER, K.O., CHARETTE, M., DAI, M., GUSTAFSSON, O., MASQUÉ, P., MORRIS, P.J., ORLANDINI, K., RODRÍGUEZ Y BAENA, A., SAVOYE, N., SCHIMDT, S., TURNERWITSCH, R., VÖGE, I. i WAPLES, J.T. (2006). "A review of present techniques and methodological advances in analyzing ^{234}Th in aquatic systems". *Marine Chemistry* 100, pp. 190-212.

- STEWART, G., COCHRAN, J.K., MIQUEL, J.C., MASQUÉ, P., SZLOSEK, J., RODRÍGUEZ BAENA, A.M., FOWLER, S.W., GASSER, B. i HIRSCHBERG, D.J. (2007). "Comparing POC export from $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ disequilibria with estimates from sediment traps in the northwestern Mediterranean". *Deep-Sea Research* / 54, pp. 1549-1570.
- WAPLES, J.T., ORLANDINI, K.A., WECKERLY, K.M., EDGINGTON, D.N. i VAL KLUMP, J. (2003). "Measuring low concentrations of ^{234}Th in water and sediment". *Marine Chemistry*, 80, pp. 265-281.
- VERDENY, E., MASQUÉ, P., MAITI, K., GARCIA-ORELLANA, HANFLAND, C., COCHRAN, J.K. i STEWART, G.M. (2009). "POC export from ocean surface waters by means of $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ disequilibria: A review of the use of two radiotracer pairs". *Deep-Sea Research II* 56, pp. 1502-1518.