



Universidad de Sevilla
Máster en Física Nuclear

**Uso del par radioactivo ^{210}Po - ^{210}Pb en la zona subtropical de Benguela
como trazador de velocidades de hundimiento de partículas y flujos
de carbono en el océano**

Autor:
Carlos Muñoz Nevado

Trabajo de Fin de Máster

Directores:
Prof. Dr. **María Villa Alfageme**
Prof. Dr. **Santiago José Hurtado Bermúdez**

Junio 2022

Índice

Abstract	1
1. Introducción	2
2. <i>State of the Art</i>	4
2.1. El papel de los océanos en el almacenamiento de carbono atmosférico	4
2.2. Bomba Biológica de Carbono (BCP)	5
2.3. Parámetros de la BCP: <i>POC flux</i> , <i>SV</i> , <i>Export Efficiency</i> y <i>NPP</i>	6
2.4. Métodos de medida del flujo de carbono en la superficie del océano	8
2.5. Objetivos	8
3. Metodología	10
3.1. Uso del desequilibrio de pares radioactivos en el océano para calcular flujos y exporte de carbono en el océano	10
3.2. Fundamentos biofísicoquímicos	10
3.2.1. Par ^{238}U - ^{234}Th	10
3.2.2. Par ^{210}Pb - ^{210}Po	11
3.3. Muestreo	12
3.4. Cálculo de flujos de POC mediante desequilibrio radiactivo	13
3.5. Cálculo de velocidades de hundimiento a partir del desequilibrio	16
3.6. Obtención de la producción primaria a partir de imágenes satélites	19
4. Instrumental	20
4.1. Medida del ^{210}Po con detectores PIPS mediante espectrometría alfa	20
4.2. Medida del ^{234}Th con detectores de gas	23
5. Experimental. Muestreo, radioquímica y medida	24
5.1. Descripción de la zona de muestreo y muestras recogidas	25

5.1.1.	Benguela site	25
5.1.2.	Muestro de la columna de agua	26
5.1.3.	Muestreo de las partículas	26
5.2.	^{210}Po y ^{210}Pb	26
5.2.1.	Procedimiento radioquímico utilizado	26
5.2.2.	Medida del ^{210}Po en el CITIUS	28
5.2.3.	Cálculo concentración de actividad ^{210}Po y ^{210}Pb . Correcciones por decaimiento	29
6.	Resolución del modelo mediante MATLAB	35
7.	Resultados	36
7.1.	Perfiles de ^{210}Po en la columna de agua en Benguela	36
7.2.	Resultados de ^{210}Po en partículas en Benguela	38
7.3.	Perfiles de ^{210}Po en la columna de agua y en partículas en Georgia del Sur	40
7.4.	Perfiles de ^{234}Th de agua y en partículas en Benguela	41
7.5.	Cálculo de flujos de POC y velocidades de hundimiento durante COMICS I (Georgia del Sur) y COMICS II (Benguela)	42
7.6.	Resultados de NPP por imágenes satélite y cálculo de la eficiencia de exporte de POC	43
8.	Discusión	47
8.1.	^{210}Pb y ^{210}Po en partículas	47
8.2.	Flujos de POC y velocidades de hundimiento en Georgia del Sur y vénguela. Valores comunes y diferencias	47
8.3.	Relación de <i>SV</i> con parámetros de la BCP (flujos de POC, NPP y eficiencia de exporte)	49
9.	Resumen y conclusiones	53
	Bibliografía	55

Anexos	59
A. Códigos	60
I. Modelado de perfiles de desequilibrio del par ^{210}Pb - ^{210}Po	60
II. NPP	68
B. Tablas	73
I. Datos de COMICS II	73
II. Datos de COMICS I	76

Abstract

In this Master's Thesis, we will briefly describe the role of the ocean in sequestering atmospheric carbon, we will apply a model to estimate carbon fluxes and average sinking rates from concentrations of activities in the water column and in particles. And an algorithm will be developed in MATLAB to apply the model using ^{238}U - ^{234}Th and ^{210}Pb - ^{210}Po disequilibrium profiles.

Furthermore, we will present the radiochemical procedure and the measurement of ^{210}Po and ^{210}Pb by alpha spectrometry with PIPS detectors. We will carry out measurements on water and particle samples from Benguela, which belongs to the COMICS II programme, to study the ^{210}Pb - ^{210}Po disequilibrium in that zone.

Finally, we will calculate carbon export fluxes, sinking velocities and export efficiency in the samples from the COMICS programme (COMICS I and COMICS II), comparing the results between an antarctic zone (South Georgia) and a subtropical zone (Benguela).

1 | Introducción

Los radionúclidos presentes en la naturaleza pueden ser clasificados en tres categorías principales basándonos en cómo son producidos o por su origen: aquellos que se formaron a la vez que la Tierra, radionúclidos primordiales; aquellos producidos mediante reacciones con los rayos cósmicos, radionúclidos cosmogénicos; y aquellos que el ser humano ha introducido en la naturaleza durante los últimos 80 años, radionúclidos artificiales.

A lo largo de las últimas décadas, las cadenas de desintegración de los radionúclidos primordiales como son las del ^{238}U y el ^{232}Th han sido extremadamente útiles a la hora de describir un gran abanico de procesos medioambientales, tanto biológicos como geológicos. Los diferentes comportamientos biofísicoquímicos de los radionúclidos presentes en las cadenas de desintegración y sus respectivas semividas hacen que tengamos un gran conjunto de herramientas con las que, gracias a diferentes técnicas de física nuclear, podemos estudiar y mejorar nuestra comprensión sobre muchos de estos procesos medioambientales.

En este trabajo de fin de máster vamos a realizar una descripción sistematizada de una de las técnicas más importantes basadas en la medidas de radionúclidos procedentes de estas cadenas en el campo de la oceanografía, basada en la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po , ya que será la que utilizemos en mayor medida en este trabajo. También comentaremos las cualidades que presenta la pareja ^{238}U - ^{234}Th , pareja que también es usada en la memoria, y que es una de las combinaciones más usada en oceanografía debido a las propiedades biofísicoquímicas y de equilibrio únicas que presentan.

Nos centraremos en caracterizar perfiles de agua en profundidad mediante las diferentes concentraciones de actividad de las parejas de radionúclidos padre-hijo. Se puede realizar dicha caracterización, debido a que los radionúclidos que vamos a usar pueden adsorberse a partículas, que luego se hundirán en la columna de agua, como comentaremos en el apartado 3.2. Por otro lado, aunque a lo largo del trabajo hagamos continuamente alusiones a los océanos también puede tratarse de mares y lagos, siempre y cuando podamos asumir que se encuentran en equilibrio secular como veremos más adelante.

En las primeras páginas de este trabajo se va a resumir cómo funciona el ciclo del carbono en los océanos y su importancia en la regulación de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, pues dicho ciclo, denominado bomba biológica de carbono (BCP), se encuentra estrechamente ligado a los perfiles de desequilibrio padre-hijo que presentamos a lo largo de la columna de agua debido a que estos radionúclidos pueden adherirse a partículas, compuestas en gran proporción por carbono, permitiéndonos estimar flujos de carbono y velocidades medias de hundimiento en su camino hacia el fondo oceánico, y así ampliar nuestro conocimiento sobre los procesos involucrados.

Se presentarán las principales técnicas y los modelos mediante los cuales estimaremos el flujo de carbono que se hunde hacia el fondo oceánico. Para aplicar dichos modelos, el trabajo se enfocó en completar el procedimiento de medida, mediante espectrometría alfa, de unas mues-

tras del par ^{210}Pb - ^{210}Po recogidas durante la campaña oceanográfica COMICS II. Sin embargo, los resultados que se han obtenido no han resultado tal y como se esperaba, haciendo que no podamos trabajar con dichos perfiles junto con perfiles de desequilibrio del par ^{210}Pb - ^{210}Po y del par ^{238}U - ^{234}Th que nos han proporcionado con el fin de aplicar dichos modelos y comparar las regiones de muestreo.

Por lo que, las partes que han constituido el trabajo son:

1. La radioquímica puesta a punto para tratar las muestras de ^{210}Pb y ^{210}Po recogidas del océano.
2. Las técnicas de medida radiométricas utilizadas y los procedimientos necesarios para una correcta medición mediante detectores alfas de los perfiles de ^{210}Pb - ^{210}Po a lo largo de la columna de agua. Y las ecuaciones utilizadas en el cálculo.
3. Las ecuaciones usadas para modelar, analizar y obtener flujos de carbono y velocidades medias de hundimiento de dicho carbono a partir de perfiles de desequilibrio de ^{210}Pb - ^{210}Po y de ^{238}U - ^{234}Th .
4. Aplicación de los modelos mediante códigos de MATLAB.
5. Discusión y comparación de los resultados obtenidos a lo largo de este Trabajo de Fin de Máster.

En nuestro caso nos centraremos en el estudio de muestras procedentes de la zona de Benguela, en la región anóxica en alta mar situada en la costa de Namibia, y en la aplicación de los modelos con perfiles de ^{238}U - ^{234}Th de dicha región (COMICS II) y de ^{210}Pb - ^{210}Po de la región de Georgia del Sur, situada en la costa de la Antártida (COMICS I).

2 | *State of the Art*

2.1 El papel de los océanos en el almacenamiento de carbono atmosférico

Desde el comienzo de la revolución industrial la actividad humana ha ido cambiando significativamente la composición de la atmósfera al incorporar dióxido de carbono (CO_2) junto a otros gases como el vapor de agua, clorofluorocarbonos (CFC), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O). Estos gases denominados gases de efecto invernadero juegan un papel crucial en el bioclima de la Tierra, pues absorben la radiación infrarroja que emite y refleja la superficie terrestre al ser irradiada por el Sol y aumentan la temperatura de la Tierra para hacerla habitable. Pero, si la cantidad de estos gases aumenta en exceso, aumenta la retención de radiación y, por lo tanto, la temperatura media de la atmósfera aumenta. Esta es la razón principal del problema tan acuciante del calentamiento global.

De estos gases de efecto invernadero, el más notable es el CO_2 pues se estima que emitimos aproximadamente unas 38 *Gt* de CO_2 al año debido al uso de combustibles fósiles en industria, transporte, ganadería o agricultura entre otros (Friedlingstein et al., 2022). Sin embargo, la concentración de CO_2 que observamos en la atmósfera es aproximadamente la mitad de la esperada, lo que significa que no todo el CO_2 antropogénico va a parar a la atmósfera. El resto de este CO_2 antropogénico es almacenado en la biosfera terrestre y en los océanos (Feely et al., 2001), lo cual ayuda a mitigar y moderar las concentraciones de CO_2 en la atmósfera. Este almacenamiento de carbono atmosférico llevado a cabo por los océanos varía con las características de cada región y es un ámbito que se encuentra bajo estudio desde la última década.

De esta manera, el océano juega un papel fundamental en el ciclo global del carbono ya que es capaz de incorporarlo y almacenarlo, almacenando aproximadamente entre 5-10 *Gt* de carbono de la atmósfera cada año (Laufkötter et al., 2017).

Se asume que el carbono se encuentra secuestrado cuando no puede volver a la atmósfera durante al menos 100 años o cuando alcanza profundidades mayores a 1000 *m*, en el fondo oceánico, donde debido a la presión a la que se encuentra y a los altos movimiento de masas de agua, le es imposible volver a capas más superficiales (Lampitt et al., 2008) (Passow and Carlson, 2012). Sin embargo, no todo el POC (Carbono Orgánico en Partículas) llega a ser secuestrado completamente debido a que los periodos de almacenamiento varían con la profundidad.

Además, teniendo en cuenta que los océanos ocupan el 71 % aproximadamente de la superficie terrestre, y su rol crucial en el ciclo del carbono global, de ahí la importancia de estudiar cómo, cuánto, mediante qué procesos y en qué regiones se hunde más o menos carbono, a qué velocidad, y cómo de eficiente es dicho exporte hacia el fondo oceánico.

2.2 Bomba Biológica de Carbono (BCP)

Parte de los procesos correspondientes al ciclo de carbono en la Tierra que se dan en las zonas acuáticas corresponden a la llamada bomba biológica de carbono. La BCP juega un papel crucial en la regulación de los niveles de CO_2 atmosférico exportándolo desde la superficie de la columna de agua hasta el fondo oceánico, principalmente en forma de partículas que se hunden provenientes del ciclo de vida del fitoplancton. Esto permite a los océanos almacenar CO_2 como carbono orgánico particulado, frenando, en gran manera, el aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera (Volk and Hoffert, 1985). La BCP puede, entonces, describir el comportamiento y los procesos por los que pasa el carbono, desde que es asimilado en la superficie de la columna de agua hasta que es finalmente secuestrado, tal y como se puede observar en la Figura 1.

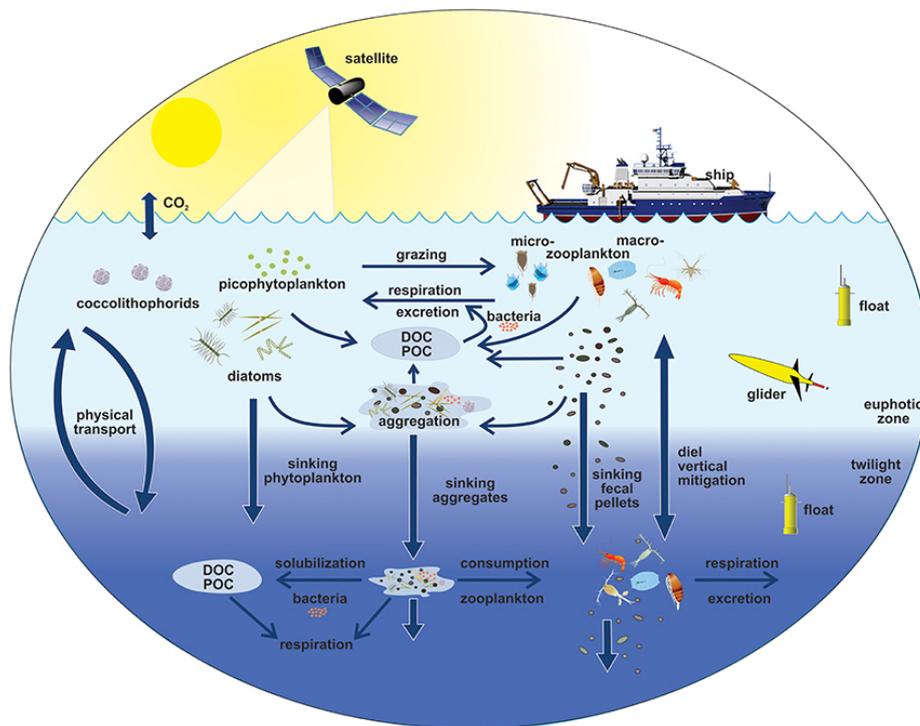


Figura 1. Esquema de la BCP. Ilustración obtenida de (Siegel et al., 2016).

El CO_2 atmosférico al entrar en contacto con la superficie del agua, se disuelve, permaneciendo una parte como gas disuelto, y otra parte es sintetizado durante la formación del fitoplancton (organismos unicelulares que forman la base de la red trófica oceánica). Aunque la mayor parte del CO_2 atmosférico que interacciona con la superficie es asimilado por el fitoplancton, estos organismos se encuentran en un ciclo de continuo en el cual el CO_2 se está reciclando y se remineraliza, ya que las bacterias metabolizan el carbono sintetizado por el fitoplancton, devolviéndose al agua en forma disuelta, como se verá después. Debido a esto, solo una pequeña fracción consigue finalmente dejar la capa fótica y comienza a hundirse (en torno a $4 \pm 2.2 \text{ GtC}$ año según las estimaciones realizadas en (Henson et al., 2011).

Este hundimiento sólo ocurre si el POC es más denso que el agua, por lo que, debido a que la mayor parte del carbono orgánico producido se encuentra en forma de partículas pequeñas,

éstas no consiguen hundirse debido a la ley de Stokes (ley que predice que la velocidad de hundimiento de una partícula esférica aumenta con la diferencia de densidad con respecto al agua y el cuadrado del radio, y disminuye con la porosidad), quedando suspendidas, y recibiendo el nombre de partículas en suspensión. Si el proceso ocurre en los primeros 1000m de la columna de agua, el carbono puede no quedarse almacenado, regresando también de esta manera a la superficie. Sin embargo, estas partículas pueden formar agregados más grandes volviéndose lo suficientemente densas como para hundirse mediante la asimilación y expulsión por parte de los componentes de la cadena trófica del fitoplancton.

Cuando las partículas forman estos agregados forman la denominada “Nieve Marina”, que aparece sobre todo en la primera fase de la formación de fitoplancton, que recibe el nombre de *bloom*, en primavera (la fecha depende de la latitud y longitud a la que nos encontremos).

Esta “Nieve Marina” está compuesta principalmente por el carbono fotosintetizado, e incluye agregados, pero también heces de pequeños animales, organismos muertos, y restos de fitoplancton y zooplancton, conformando todos el Carbono Orgánico Particulado (POC).

Para cerrar el ciclo de carbono en el océano hay que tener en cuenta que una gran parte de este POC exportado hacia el fondo oceánico vuelve a ser transformado en CO₂ debido a la respiración de bacterias marinas y zooplancton, que metabolizan el POC en CO₂ (Feely et al., 2001).

Este factor influye en la cantidad de POC que se hunde (variación del flujo) y es lo que se denomina remineralización: proceso en el cual tiene lugar el fraccionamiento o transformación en sus formas inorgánicas más simples de la materia orgánica que se hunde. La mayoría del POC que se hunde acaba siendo remineralizado en su camino hacia el fondo oceánico debido a la acción combinada de bacterias y zooplancton, y se produce un proceso de solubilización por el cual el carbono particulado pasa a estar disuelto en el agua (pasa de POC a DOC), disminuyendo de esta forma la cantidad de POC que se hunde hacia el fondo oceánico en un 90 % en los primeros 1000 m (Passow and Carlson, 2012). La profundidad de remineralización es un concepto clave a la hora de poder predecir el secuestro de carbono en los océanos, el cual suele definirse como aquella profundidad a la que el 63 % del carbono se ha remineralizado (Laufkötter et al., 2017).

2.3 Parámetros de la BCP: *POC flux*, *SV*, *Export Efficiency* y *NPP*

Existen parámetros gracias a los cuales podemos caracterizar el hundimiento del carbono posterior a su difusión en el océano, su asimilación gracias al fitoplancton e incorporación en la red trófica marina, procesos que acabamos de comentar. Estos parámetros nos sirven de herramientas ya que podemos, de esta manera, estudiar y comparar distintas regiones permitiéndonos cuantificar qué factores influyen más que otros (latitud y longitud, temperatura del océano, época del año, elementos presentes en esas regiones como el oxígeno, hierro, nitrógeno, etc.). En este trabajo nos centraremos en los siguientes:

Uno de los parámetros más útiles y necesarios es el flujo de POC (*POC flux*), ya que con él

podemos estimar cuánto carbono se hunde en nuestra columna de agua y cómo varía en profundidad. Como todo flujo, se define como la concentración de carbono particulado (POC) que se hunde a lo largo de la columna de agua en forma de partículas multiplicado por la velocidad a la que se hundan dichas partículas y se mide en $mg\ m^{-2}\ d^{-1}$.

El estudio de la velocidad de hundimiento (SV) del POC no está tan generalizado, ya que este parámetro presenta un gran reto técnico para su estimación *in-situ* pues realmente las partículas que se hundan no poseen una geometría esférica de un mismo tamaño, por lo que no podemos aplicar directamente la ley de Stokes y, además, tampoco poseen la misma composición. Por lo tanto, no existen técnicas empíricas precisas para determinarla directamente usando el tamaño de partícula y hay que usar métodos alternativos de difícil aplicación. Sin embargo, es considerado el factor determinante en el transporte de carbono hacia el fondo oceánico y, por lo tanto, del secuestro de éste debido a que las partículas que tienen más probabilidades de ser finalmente secuestradas o almacenadas por un largo periodo de tiempo se espera que sean aquellas que se hundan más rápidamente, pues las más lentas al pasar más tiempo hundiéndose es más probable que sean remineralizadas en su camino. Sin embargo, recientes estudios (Villa-Alfageme et al., 2014) sugieren que estas partículas lentas pueden contribuir a grandes fracciones del flujo de POC.

Otro parámetro necesario y que además ayuda a poder clasificar las regiones es la producción primaria (PP). Esta producción primaria corresponde al proceso que llevan a cabo, principalmente, el fitoplancton creando carbono orgánico a partir del carbono atmosférico formando la base de la cadena trófica. Un parámetro más específico y del cual haremos uso es la NPP (*Net Primary Production*), la cual corresponde a la producción primaria restando la contribución energética que necesita la biota marina para llevar a cabo la respiración y se mide en $mgC\ m^{-2}\ d^{-1}$. Este parámetro puede ser estimado mediante diferentes modelos (p. ej. VGPM) que usan datos de niveles de clorofila procedente de los satélites (véase la base de datos de la universidad de Oregón, <http://sites.science.oregonstate.edu/ocean.productivity/index.php>).

Además, otro parámetro crucial a la hora de comparar regiones y obtener conclusiones sobre el proceso de hundimiento es la eficiencia de exporte ($ExpEff$) hacia el fondo oceánico, se define como la relación entre el flujo de POC en la capa fótica con respecto a la producción primaria obtenida mediante modelos. Y cuantifica cuánto carbono se exporta por debajo de la superficie del océano.

Como vemos existe un abanico de parámetros que hacen uso de concentraciones de POC con los que se pueden realizar estimaciones de los procesos que ocurren en el hundimiento de dichas partículas, analizar dichos resultados y, finalmente, sacar conclusiones. Gracias al comportamiento biofísicoquímico que presentan los trazadores radioactivos que vamos a presentar en esta memoria, podemos trazar este carbono particulado en su camino hacia el fondo oceánico.

2.4 Métodos de medida del flujo de carbono en la superficie del océano

El flujo de POC suele medirse al final de la capa fótica pues al final de ella prácticamente no existe ya producción de carbono y comienza el exporte al fondo del océano. Esta profundidad no es constante y varía entre las distintas regiones y estaciones.

Existen varios diversos métodos para obtener estimaciones del flujo de POC, los más extendidos son:

1. Uso de trampas de sedimentos para mediciones directas del flujo de partículas. Las trampas de sedimento funcionan como embudos que recogen la nieve marina que cae y han sido utilizadas durante mucho tiempo para medir el exporte de carbono. Sin embargo, la exactitud de los resultados de la trampa (tanto cualitativa como cuantitativa) puede variar según su diseño, de manera que algunas trampas de sedimentos tienen una gran incertidumbre y los resultados deben ser tomados con precaución (Buesseler, 1991).
2. Recientemente se han estado desarrollando algoritmos basados en *machine learning* con los cuales se pueden procesar una infinidad de fotos tomadas secuencialmente para determinar el tamaño y composición de las partículas, así como la velocidad a la que se hunden (Giering et al., 2020).
3. Uso de pares radiactivos que reaccionan con partículas que se hunden, por ejemplo el ^{234}Th y su isótopo padre ^{238}U . Este par de radioisótopos es uno de los más usado globalmente a la hora de determinar la fuerza de la bomba biológica, además del par ^{210}Pb - ^{210}Po . El estudio conjunto de los dos pares, ^{238}U - ^{234}Th y ^{210}Pb - ^{210}Po , combinado con el uso de trampas, aporta una información más completa sobre la producción del exporte de POC que el estudio de un solo par (Le Moigne et al., 2013) (Ceballos-Romero et al., 2016).

2.5 Objetivos

Los objetivos que vamos a buscar en este Trabajo de Fin de Máster son:

1. Obtener concentraciones de actividades a lo largo de la columna de agua mediante espectrometría alfa de muestras de ^{210}Pb - ^{210}Po recogidas en Benguela durante la campaña oceanográfica COMICS II. Para ello seguiremos el procedimiento radioquímico así como el procedimiento de medida que se describen en los Apartados 5.2.1 y 5.2.3.
2. Comparar las relaciones de concentración de actividades de ^{210}Po frente a ^{210}Pb que presentan las muestras de partículas pequeñas y grandes. Para comprender la naturaleza de las relaciones que obtengamos vamos a describir previamente el comportamiento de ambos radionúclidos a lo largo de la columna de agua.

3. Estimar los flujos de POC, las velocidades medias de hundimiento y las eficiencias de exporte usando perfiles de desequilibrio del par ^{210}Pb - ^{210}Po y de ^{238}U - ^{234}Th . Para estimar dichos parámetros describiremos el modelo usado y que vamos a implementar en un código de MATLAB para su automatización.
4. Buscar correlaciones entre los parámetros que rigen el ciclo de carbono en el océano centrándonos en las regiones muestreadas de los perfiles.

3 | Metodología

3.1 Uso del desequilibrio de pares radioactivos en el océano para calcular flujos y exporte de carbono en el océano

Como comentábamos en la introducción, las cadenas de desintegración de los radionúclidos primordiales del U y del Th ofrecen poderosas herramientas a la hora de estudiar procesos medioambientales como por ejemplo: la realización de paleo-dataciones mediante el uso U/Th, la datación por ^{210}Pb de muestras que tienen como mucho 100 años de antigüedad, el uso de ^{226}Ra para trazar masas de agua, etc.

Existen radionúclidos que poseen semividas tales que los hacen útiles para trazar procesos oceánicos que ocurren en escalas de tiempo relativamente cortas. Este grupo incluye isótopos de torio: ^{234}Th (semivida de 24.1 d), ^{227}Th (18.6 d), ^{228}Th (1.9 a); de radio: ^{224}Ra (3.64 d), ^{223}Ra (11.1 d); de radón: ^{222}Rn (3.8 d); y de polonio: ^{210}Po (138 d).

De éstos, los radionúclidos que pueden producir desequilibrio radiactivo con su padre, debido a que interaccionan y son adsorbidos por las partículas en la columna de agua son el Th y el Po. Ya que los isótopos de Ra y el Rn son conservativos y permanecen en la disolución.

De esta manera, el Th y el Po son útiles para cuantificar las tasas de partículas que arrastran a estos radionúclidos y los procesos que rigen la dinámica de las partículas en el océano. En general, varios isótopos de Th se han usado para trazar partículas en el océano como el ^{234}Th , ^{232}Th , ^{230}Th y ^{228}Th (Buesseler et al., 1992). El Ra y el Rn son trazadores apropiados para procesos de fluidos como la advección y la difusión.

Finalmente, para cuantificar exporte de partículas, lo más generalizado es utilizar el desequilibrio observado en el decaimiento de pares padre-hijo que se deban encontrar en equilibrio secular en un sistema cerrado (en nuestro caso son sistemas acuáticos con una serie de suposiciones) como es el caso de los pares ^{238}U - ^{234}Th , ^{228}Ra - ^{228}Th , ^{234}U - ^{230}Th o ^{210}Pb - ^{210}Po . Siendo el par ^{238}U - ^{234}Th el más usado para describir la dinámica de las partículas y el exporte de flujos de éstas en una gran variedad de sistemas acuáticos, seguido de la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po que ha experimentado un auge en la última década en grupos de investigación de todo el mundo.

3.2 Fundamentos biofísicoquímicos

3.2.1 Par ^{238}U - ^{234}Th

Las características que hacen que la pareja ^{238}U - ^{234}Th sea la más utilizada a la hora de trazar partículas en el océano se debe a:

- El ^{238}U es soluble en agua de mar, su comportamiento no varía con la salinidad, pero sí su concentración presente en el agua (con una relación de $^{238}\text{U} = 0.07081 \times \text{salinidad}$, medido en desintegraciones por minuto por litro de agua, $dpm\ l^{-1}$, (Ku et al., 1977)), y su concentración permanece prácticamente constante mientras se hunde, encontrándose solo un $\leq 0.1\%$ en forma particulada (Chen et al., 1986) (Hodge et al., 1979). En oceanografía se suele usar dpm en vez de Bq por convenio desde que (Buesseler et al., 1992) desarrolló el método de muestreo de torio.
- El ^{234}Th se puede hidrolizar y sorber rápidamente sobre las superficies de las partículas. Presentando de hecho una de las afinidades más fuertes con las superficies de las partículas de todos los elementos (International Atomic Energy Agency, 1985).
- La semivida del ^{234}Th , $24.1\ d$, es lo suficientemente corta para que sea sensible a cambios a corto plazo (por ejemplo, semanales) que se producen en la parte superior de la columna de agua del océano o en la columna de agua de las zonas costeras. En cambio, radionúclidos como ^{227}Th , ^{228}Th y ^{210}Po , (hijos de ^{227}Ac , ^{228}Ra y ^{210}Pb , respectivamente) muestran variaciones sustanciales en la profundidad en la columna de agua.

Por lo que, el ^{234}Th puede reaccionar químicamente con las partículas mientras que el ^{238}U se conserva en la columna de agua. Debido a la interacción del ^{234}Th con las partículas, éste se hunde apareciendo un desequilibrio respecto a la concentración del ^{238}U a esa misma profundidad cuando ambos deberían tener la misma actividad por estar en equilibrio secular debido a que se hunde más rápido de lo que se forma por el decaimiento del ^{238}U .

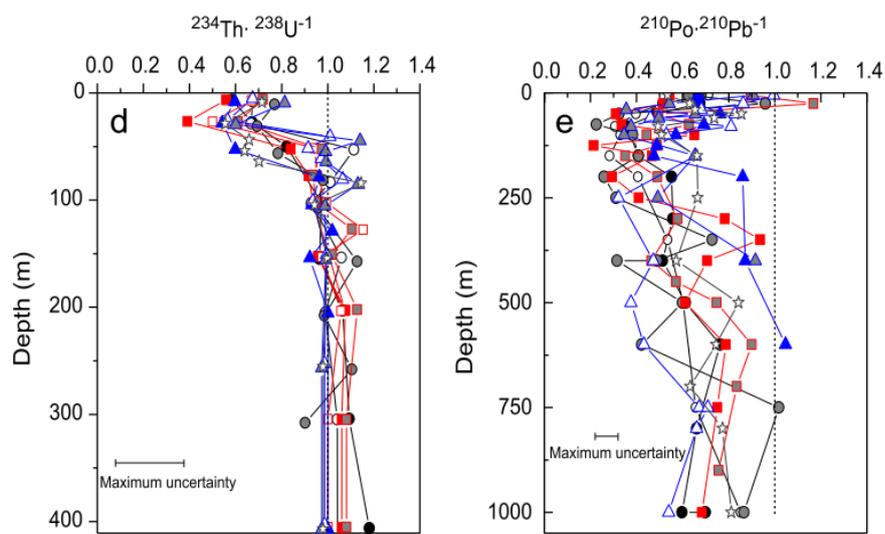
3.2.2 Par ^{210}Pb - ^{210}Po

Análogamente, existe la posibilidad de usar la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po que muestra otras características. Desde los primeros resultados de distribuciones de ^{210}Pb - ^{210}Po en los océanos que fueron estudiados (Bacon et al., 1988) (Nozaki et al., 1976) (Nozaki and Tsunogai, 1976) (Sholkovitz et al., 1983) hasta los más recientes, (Bam and Maiti, 2021), se han llegado a las siguientes conclusiones:

- El ^{210}Po es arrastrado de la superficie en mayor cantidad que el ^{210}Pb , es decir, el ^{210}Po tiene mayor probabilidad de interactuar con las partículas que el ^{210}Pb . Eso implica que la relación de concentraciones $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ a esa profundidad es < 1 . En el caso de la pareja ^{238}U - ^{234}Th también tenemos esa relación hijo/padre < 1 , la diferencia radica (sin obviar el hecho de que poseen una relación de semividas distintas y contribuya al desequilibrio) en que en este caso el padre sí que interactúa con las partículas y no permanece constante a lo largo de la columna de agua. Esto es debido a que tanto el ^{210}Pb , ^{210}Po y el ^{234}Th pueden ser sorbido a las superficies de las partículas, sin embargo, el ^{210}Po también puede ser asimilado por las células, posiblemente como un análogo del azufre (Fisher et al., 1983, 1987).
- El hecho de que el ^{210}Po pueda ser asimilado por el fitoplancton hace que pueda comportarse bioquímicamente más parecido al carbono que el ^{234}Th con respecto a su arrastre

en partículas de materia orgánica y su participación en la cadena trófica marina. Esta posibilidad está respaldada por diversos trabajos (Masqué et al., 2002) (Stewart et al., 2008).

- Debido a que ambos radionúclidos interactúan con las partículas el equilibrio secular se alcanza a mayores profundidades que en el caso de la pareja ^{238}U - ^{234}Th permitiendo, así, obtener datos de su desequilibrio a mayores profundidades reforzando los resultados que podamos obtener con U/Th.



Figuras 2 y 3. Proporciones hijo/padre de ambos pares de radionúclidos en distintas estaciones. Ilustración obtenida de (Le Moigne et al., 2013).

En las Figuras 2 y 3 podemos observar las diferencias que presentan los hijos de dos pares de radionúclidos con respecto a sus padres a lo largo de la columna de agua. Tal y como hemos comentado, el ^{238}U permanece constante en la columna de agua y se alcanza el equilibrio secular en torno a la capa fótica, mientras que el desequilibrio que presenta el par ^{210}Pb - ^{210}Po puede llegar incluso hasta el fondo oceánico (Le Moigne et al., 2013).

3.3 Muestreo

Las muestras de radionúclidos en agua se recogen mediante el uso de rosetas de acero inoxidable que suelen estar equipadas con 24 botellas Niskins de 20 l y de unos instrumentos acoplados llamados CTDs. Las botellas Niskins tienen forma cilíndrica que poseen tapones en ambos extremos para sellar la botella completamente, permitiendo así tomar muestras a la profundidad deseada sin riesgo de que se mezclen con agua de otras profundidades. Por otro lado, los CTDs son unos instrumentos que se usan en oceanografía para medir la conductividad eléctrica, la temperatura y la presión del agua.



Figura 4. Ilustración de un roseta de 24 botellas Niskins. Ilustración sacada de <https://www.kc-denmark.dk/products/rosette-and-racks/rosette-station-24-bottles.aspx>.

Por otro lado, el muestreo de partículas y de POC se realiza con el uso combinado de trampas de sedimentos (*PELAGRA traps*) junto a unas bombas SAPs (*Single Action Pumping System*), las cuales trabajan filtrando grandes volúmenes de agua de mar ($> 500\ l$) a través de filtros de malla de nylon NITEX® ($\sim 300\ mm$ de diámetro) de $53\ \mu m$ y $1\ \mu m$ para así poder clasificar por tamaño las partículas.



Figura 5. *PELAGRA*.

3.4 Cálculo de flujos de POC mediante desequilibrio radiactivo

Como hemos comentado en el apartado 3.1, teniendo en cuenta cómo varían e interac-

cionan las partículas presentes en la columna de agua con las parejas de los radionúclidos comentadas podremos modelar el flujo de POC. Diferentes modelos han sido desarrollados a lo largo de los años aumentando el nivel de complejidad del modelo al incluir más variables para poder representar las dinámicas de sorción sobre las partículas.

Entre los más usados se encuentran el modelo de una caja (*one-box model*), el modelo de dos cajas (*two-box model*) e incluso tres cajas o n cajas (Savoye et al., 2006). Los modelos de exporte de torio difieren considerablemente en las características que influyen en los mecanismos mediante los cuales se incorporan las partículas, como el tamaño, la velocidad de sedimentación y la estabilidad de los radionúclidos sobre las partículas. Estas propiedades son importantes porque el flujo de POC modelado mediante el polonio o el torio dependen de los procesos de sorción, así como de la agregación de las partículas, desagregación o reagregación por organismos y remineralización.

Nosotros haremos uso del que modela de la manera más simplificada el proceso de sorción sobre el POC y su consecuente hundimiento (Le Moigne et al., 2013). Además, este modelo ha sido adaptado para calcular la velocidad de hundimiento de las partículas, por lo que nos resulta muy útil ya que nos proporciona estimaciones de los parámetros que modelan el secuestro de carbono atmosférico.

La región en la que vamos a modelar los datos experimentales en la columna de agua es una caja de anchura dz , desde la profundidad z hasta $z + dz$. El flujo de ^{234}Th , o de ^{210}Po , va a venir dado por las contribuciones que se incorporan o salen de dicha caja, que en nuestro caso debemos utilizar un carácter discreto debido a la imposibilidad de tomar medidas experimentales para todas las profundidades. Por un lado, tendremos la incorporación de ^{234}Th por la desintegración del ^{238}U , y la pérdida de ^{234}Th por su desintegración β^- en ^{234}Pa . Además, existen otros factores como lo son la advección, es decir la incorporación de nuevo ^{238}U y ^{234}Th por corrientes laterales, y por último tendremos el ^{234}Th particulado que se incorpora o se pierde por estar sorbido a una partícula que se hunde (procesos de adsorción y desorción de radionúclidos en las partículas).

Por lo tanto, las contribuciones quedarían de la siguiente forma:

$$\frac{da_{Th}}{dt} = a_U \cdot \lambda_U - a_{Th} \cdot \lambda_{Th} + \frac{dP_{Th}}{dz} + V \quad (3.1)$$

Donde $\frac{da_{Th}}{dt}$ ($dpm\ l^{-1}\ d^{-1}$) es la evolución temporal de la actividad total de ^{234}Th , a_U ($dpm\ l^{-1}$) y a_{Th} ($dpm\ l^{-1}$) las actividades de ^{238}U y ^{234}Th a dicha profundidad respectivamente, λ_U y λ_{Th} son las constantes de decaimiento de ^{238}U y ^{234}Th respectivamente, P_{Th} ($dpm\ l^{-1}\ d^{-1}$) es el flujo de ^{234}Th que entra en nuestra caja y V ($dpm\ l^{-1}\ d^{-1}$) es la advección.

Para la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po la modelización tiene la misma expresión.

$$\frac{da_{Po}}{dt} = a_{Pb} \cdot \lambda_{Pb} - a_{Po} \cdot \lambda_{Po} + \frac{dP_{Po}}{dz} + V \quad (3.2)$$

Vamos a asumir que la zona muestreada, y por ende la columna de agua, se encontraba en estado estacionario, por lo tanto, no vamos a tener en cuenta la contribución lateral de masas de agua, despreciando así la advección. En nuestro caso, con la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po , tampoco tendremos en cuenta la incorporación de polonio desde de la atmósfera proveniente de su propio ciclo (el ciclo del polonio), el cual nos indica que el plomo y el polonio provienen de la exhalación de ^{222}Ra desde la corteza superficial de la Tierra, incorporándose en la atmósfera y formando su ciclo de desintegración pasando por el ^{210}Pb y éste decayendo en ^{210}Po ; estos dos radionúclidos interactúan en partículas presentes en aerosoles acabando depositados en el suelo o incorporándose en los océanos (International Atomic Energy Agency, 2017). Por otro lado, el aporte que pueda presentar la corteza del fondo oceánico de estos radionúclidos es despreciable a las profundidades en las que trabajamos, pues como se comentó en el apartado 2.2, a esas profundidades permanecen prácticamente secuestrados.

Por otro lado, vamos a trabajar mediante la suposición de que el ^{210}Bi se comporta exactamente como su padre, ^{210}Pb , que se encuentra en equilibrio secular con él, y que, por lo tanto, el ^{210}Po solo se incorpora mediante la desintegración *in-situ* de su padre ^{210}Bi (vía ^{210}Pb) aunque la realidad sea mucho más compleja pues el ^{210}Po debería tener una contribución *supported* y una *unsupported*, y el ^{210}Bi tiene una semivida relativamente lo suficientemente grande (5.01 d) comparado con algunos procesos oceánicos como, por ejemplo, desplazamientos de masas de agua (Kim and Hong, 2019).

Además, debido a que el procedimiento de muestreo no dura más de 1 h y el tiempo que tardan en hundirse los radionúclidos que tratamos es comparablemente pequeño respecto a sus semividas podemos asumir, con una muy buena aproximación, que la variación de la actividad en el tiempo es despreciable.

Por lo tanto, con estas aproximaciones y a partir de la expresiones anteriores podremos estimar el flujo de ^{234}Th y de ^{210}Po como:

$$P_{Th}(z) = \int_{z_1}^{z_2} (a_U(z) - a_{Th}(z)) \cdot \lambda_{Th} \cdot dz \quad (3.3)$$

$$P_{Po}(z) = \int_{z_1}^{z_2} (a_{Pb}(z) - a_{Po}(z)) \cdot \lambda_{Po} \cdot dz \quad (3.4)$$

Tal y como hemos comentado anteriormente, como nuestras medidas son discretas, convertimos la integral que nos permite calcular el flujo teórico, en un sumatorio, para obtener el flujo a partir de un número de medidas discretas del desequilibrio.

$$P_{Th}(z) = \sum_{i=z_1}^{z_n} (a_U(z_i) - a_{Th}(z_i)) \cdot \lambda_{Th} \cdot (z_i - z_{i-1}) \quad (3.5)$$

$$P_{Po}(z) = \sum_{i=z_1}^{z_n} (a_{Pb}(z_i) - a_{Po}(z_i)) \cdot \lambda_{Po} \cdot (z_i - z_{i-1}) \quad (3.6)$$

Los cuales tomarían datos experimentales desde la superficie oceánica hasta la base de la capa

fónica como se comentó previamente en el apartado 2.4.

Una vez conocidos los flujos de los radionúclidos, si conocemos la proporción entre el POC y estos radionúclidos presentes en las partículas que los arrastran hacia el fondo oceánico podemos conocer el flujo de POC.

$$P_{POC} = P_{Th} \cdot \frac{POC}{^{234}Th} \quad (3.7)$$

$$P_{POC} = P_{Po} \cdot \frac{POC}{^{210}Po} \quad (3.8)$$

Los flujos de ^{234}Th y de ^{210}Po suelen encontrarse en $dpm\ m^{-2}\ d^{-1}$ y los ratios en $\mu mol\ dpm^{-1}$. Generalmente, el flujo de POC suele medirse en $mmol\ m^{-2}\ d^{-1}$, por lo que, con las conversiones correspondientes, el flujo de POC nos quedaría:

$$P_{POC} (mg\ m^{-2}\ d^{-1}) = 12 \cdot P_{Po} (dpm\ m^{-2}\ d^{-1}) \cdot \frac{POC}{^{210}Po} (\mu mol\ dpm^{-1}) \cdot 1000 \quad (3.9)$$

$$P_{POC} (mg\ m^{-2}\ d^{-1}) = 12 \cdot P_{Th} (dpm\ m^{-2}\ d^{-1}) \cdot \frac{POC}{^{234}Th} (\mu mol\ dpm^{-1}) \cdot 1000 \quad (3.10)$$

3.5 Cálculo de velocidades de hundimiento a partir del desequilibrio

Dado que el modelo que vamos a utilizar incluye implícitamente la velocidad de hundimiento como una incógnita pues calculamos flujos de torio o de polonio en la columna de agua, podemos estimar el valor medio de la velocidad de hundimiento a partir de los datos experimentales. Tal y como hemos comentado en la sección anterior, haremos uso de ciertas aproximaciones, asumiremos estado estacionario y que no existe otra contribución externa más que la procedente de los decaimientos. Aunque existen modelos más complejos que tienen en cuenta un mayor número de factores que intervienen en el proceso que estamos estudiando, nuestro modelo contiene los aspectos físicos más importantes e influyentes del problema y, debido a las aproximaciones, deberemos aplicarlo solo en determinadas circunstancias y evitar circunstancias en las que el océano se encuentre revuelto debido a que se encuentre bajo una tormenta o a los días posteriores a ésta, o nos encontremos en un *bloom* de fitoplancton (Villa-Alfageme et al., 2014).

Como notación para describir el modelo llamaremos al padre de la pareja radiactiva X , mientras que al hijo lo denotaremos por Y pues este modelo puede ser aplicado tanto para la pareja ^{238}U - ^{234}Th como para la ^{210}Pb - ^{210}Po . Quedando, así, las Ecuaciones 3.1 y 3.2:

$$\frac{da_Y}{dt} = (a_X - a_Y) \cdot \lambda_Y + \frac{dP_Y}{dz} \quad (3.11)$$

Esto permite que el flujo de Y se pueda expresar como la actividad del Y en las partículas por su velocidad de hundimiento $v(z)$.

$$P_Y(z, t) = a_Y^{Part}(z) \cdot v(z) = a_Y(z) \cdot \frac{a_Y^{Part}(z)}{a_Y(z)} \cdot v(z) = a_Y(z) \cdot f(z) \cdot v(z) \quad (3.12)$$

Recogiendo en la función $f(z)$ la relación de la actividad de Y en partículas y la actividad total en agua, tanto el que se encuentra en partículas como disuelto.

Por lo tanto, podemos relacionar el desequilibrio de $X - Y$ a una profundidad z con la velocidad media a la que se hunde Y .

$$a_X(z) - a_Y(z) = -\frac{1}{\lambda_Y} \frac{d(a_Y(z) \cdot v(z) \cdot f(z))}{dz} \quad (3.13)$$

Introducimos una magnitud con dimensiones de profundidad que nos va a permitir modelar y ajustar los valores experimentales al modelo:

$$\delta(z) = \frac{f(z) \cdot v(z)}{\lambda_Y} \quad (3.14)$$

La determinación de $\delta(z)$ que mejor ajusta de los valores experimentales del desequilibrio radiactivo de los radionúclidos será el objetivo de nuestro modelado. Además, si ahora asumimos que nuestra región de estudio es una caja, como comentamos en el apartado anterior, de profundidad h , discretizaremos nuestras ecuaciones y pasaremos de cambios infinitesimales en z a variaciones del orden de z a $z + h$.

Llegando entonces a que el desequilibrio radiactivo va a venir relacionado por:

$$a_X(z) - a_Y(z) = -\frac{1}{h} \frac{(a_Y(z+h) \cdot f(z+h) \cdot v(z+h)) - (a_Y(z) \cdot f(z) \cdot v(z))}{\lambda_Y} \quad (3.15)$$

Ecuación que nos permite obtener concentraciones de actividad de Y a partir de X y recibirán la etiqueta MOD , y que al introducir el parámetro $\delta(z)$ obtenemos:

$$a_Y^{MOD}(z) = a_X^{EXP}(z) + \frac{\delta(z+h) \cdot a_Y^{MOD}(z+h) - \delta(z) \cdot a_Y^{MOD}(z)}{h} \quad (3.16)$$

Por lo que, de manera iterativa obtendremos la actividad de Y en $z + h$ como:

$$a_Y^{MOD}(z+h) = \frac{1}{\delta(z+h)} (\delta(z) \cdot a_Y^{MOD}(z) - h \cdot (a_X^{EXP}(z) - a_Y^{MOD}(z))) \quad (3.17)$$

Esta ecuación nos permite estimar la concentración de la actividad de Y a una profundidad $z + h$ a partir de la concentración de la actividad del X medida experimentalmente y del Y modelado en z . Usaremos como condición inicial que el a_Y modelado, a_Y^{MOD} en $z = 0$ sea el mismo valor que el medido experimentalmente, a_Y^{EXP} . De esta forma, es posible determinar el valor de $\delta(z)$ mediante una rutina de optimización que minimice una función objetivo, que en

nuestro caso será la función χ_{red}^2 definida como:

$$\chi_{red}^2 = \frac{1}{n} \sum \left(\frac{a_Y^{MOD}(z) - a_Y^{EXP}}{\Delta a_Y^{EXP}(z)} \right) \quad (3.18)$$

Siendo n el número de grados de libertad, en nuestro caso el número de profundidades medidas en la columna de agua.

De esta manera, llegamos a una expresión que nos estima la velocidad media de hundimiento de POC trazada mediante el desequilibrio de los radionúclidos.

$$v(z) = \frac{\delta(z) \cdot \lambda_Y \cdot a_Y^{MOD}(z)}{a_Y^{part}(z)} = \frac{\delta(z) \cdot \lambda_Y}{f(z)} \quad (3.19)$$

Para poder entender cómo debemos modelar las actividades de Y a partir de datos experimentales usando el parámetro $\delta(z)$ debemos comprender, a priori, cómo son, generalmente, los perfiles de desequilibrio.

Recordando los comportamientos biofísicoquímicos de los radionúclidos que estamos tratando comentados en el apartado 3.2 y las diferentes capas que conforman la columna de agua, debido a que por encima de aproximadamente 100 m se encuentra el final de la capa fótica, el comportamiento de los radionúclidos antes y después de dicha capa varía, por lo que los perfiles de desequilibrio mostrarán un cambio significativo, como podemos observar en la ilustración de la Figura 2 en el caso de ^{238}U - ^{234}Th en esa región se encuentra en torno a los 50 m.

Como la velocidad media de hundimiento va a venir estimada mediante la modelización de los perfiles de desequilibrio y éstos mediante $\delta(z)$, vamos a realizar el modelado en dos etapas, aproximadamente antes y después de la capa fótica. Esta suposición de que posea forma de escalón viene justificada físicamente ya que los parámetros que definen a $\delta(z)$ son la velocidad de hundimiento y las concentraciones particuladas y totales del hijo radiactivo, y éstas presentarán un cambio apreciable a partir de dicha profundidad. Este modelado en dos etapas estará descrito entonces por un parámetro que indique la profundidad de dicho cambio de comportamiento, z_0 , y dos valores de $\delta(z)$, para antes y después.

Sin embargo, aun cuando el desequilibrio más significativo se encuentre en la capa de mezcla (primeros metros de la columna de agua), el equilibrio secular no va a alcanzarse hasta bien llegados a la capa fótica si tenemos en cuenta la pareja ^{238}U - ^{234}Th o en capas más profundas de la columna de agua si tenemos en cuenta a la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po , o incluso hay que interpretar los perfiles debido a la aproximación de estado estacionario.

Además, si observamos la Ecuación 3.16, vemos que en el momento en el que se alcance el equilibrio secular a_Y^{MOD} es igual a a_Y^{EXP} y, por lo tanto, se anulan. Dicho comportamiento lo vamos a tratar matemáticamente como si en esa región el parámetro $\delta(z)$ se anulase, haciendo que no se pueda calcular las velocidades medias de hundimiento más allá del equilibrio.

3.6 Obtención de la producción primaria a partir de imágenes satélites

Tal y como hemos comentado en el apartado 2.3, para obtener valores de NPP en las distintas coordenadas y fechas que fueron muestreadas las distintas estaciones vamos a hacer uso de imágenes satélites proporcionadas por la universidad de Oregón. Vamos a usar los datos que han obtenido mediante el modelo VGPM, el cual se basa en parámetros como datos de clorofila, luz disponible y temperatura. Los satélites recogen datos cada 8 días a lo largo de un año, 46 valores en total para cada par de coordenadas.

Además, vamos a usar valores integrados en un rango de 16 días tal y como se propuso en (Henson et al., 2011). De tal manera, que para el caso de ^{234}Th al tener una semivida de 24 días y un tiempo de residencia de entre 2 a 20 días, usar valores de NPP integrados a lo largo de 16 días da resultados satisfactorios a diferencia de las medidas realizadas *in-situ* que nos introduce una incertidumbre debido a la descorrelación temporal a la hora de realizar medidas instantáneas.

Para el caso del ^{210}Po al tener una semivida de 138 días no podemos asumir que a lo largo de ese rango temporal el océano tenga un mismo comportamiento, además, el tiempo de residencia de tanto el ^{210}Po como el ^{210}Pb en los primeros 500 m de la columna de agua es mayor a 10 años (Niedermiller and Baskaran, 2019), por lo que, debido estas razones, aunque hay artículos en los que integran la NPP aproximadamente a lo largo de 5 meses (Bam and Maiti, 2021), vamos a usar valores de NPP integrados a lo largo de 16 días para usar la misma definición de eficiencia de exporte que desarrollaron en (Henson et al., 2011).

4 | Instrumental

4.1 Medida del ^{210}Po con detectores PIPS mediante espectrometría alfa

El ^{210}Pb decae por la emisión combinada de rayos beta y gammas de bajas energías y mediante electrones de conversión interna al estado fundamental del ^{210}Bi , que a su vez decae, con una semivida de 5 días, mediante la emisión de partículas beta al ^{210}Po , siendo éste un emisor alfa puro. Por lo tanto, medir concentraciones de actividad de ^{210}Pb en agua es una tarea complicada debido a la poca energía que emite al desintegrarse emitiendo partículas betas con energías máximas de 63 keV o rayos gamma de 46.5 keV con muy baja probabilidad, debido a estas bajas energías el ^{210}Pb no puede ser analizado mediante la instrumentación habitual ya que la autoabsorción juega un papel limitante. Debido a que la energía de la partícula beta emitida al desintegrarse el ^{210}Bi es de 389 keV , puede medirse mediante centelleadores líquidos después de unos 30 días de espera para conseguir una buena estadística (Johansson, 2008). Sin embargo, el ^{210}Po al ser un emisor alfa puro con una energía de 5.3 MeV puede ser medido directamente mediante espectrometría alfa. Por este motivo, la medida de la concentración de actividad de ^{210}Po mediante espectrometría alfa es el método más fiable de medir ^{210}Pb indirectamente.

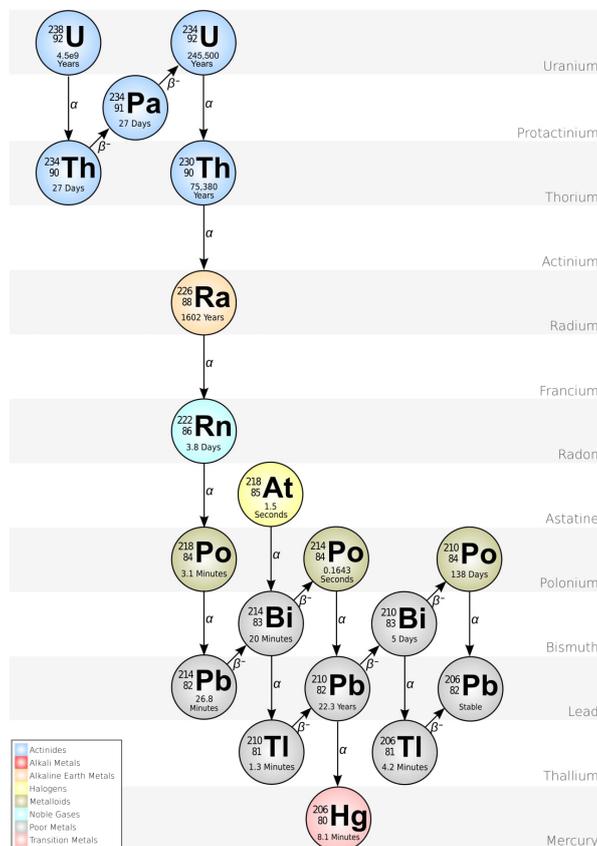


Figura 6. Esquema de decaimiento de la cadena del ^{238}U pasando por el ^{210}Po .

El proceso de detección de partículas alfa mediante los diversos tipos de detectores nucleares existentes está determinado por las interacciones entre la partícula y el detector. Las partículas alfa poseen una doble carga positiva debido a los dos protones presentes. Esto permite que se produzca la ionización mediante la formación de pares de iones debido a la atracción coulombiana entre una partícula alfa y los electrones atómicos de los átomos del material que atraviesa la partícula alfa. Los dos neutrones de la partícula alfa le dan una masa adicional, siendo esta de 4 unidades de masa atómica (u) en comparación con el electrón ($5 \cdot 10^{-4} u$) facilitando la expulsión de los electrones atómicos de los átomos que atraviesa que atraviesa, ya sea por colisión directa con el electrón o pasando lo suficientemente cerca de él como para provocar su expulsión por atracción coulombiana. Los pares de iones que se forman están formados por los átomos cargados positivamente y los electrones expulsados cargados negativamente. La partícula alfa sigue su camino, en su mayor parte, sin sufrir desviaciones significativas producidas por estas interacciones debido a la gran diferencia de masa entre la partícula y el electrón. Pueden existir excepciones que provoquen una desviación o dispersión de la partícula alfa debido a una colisión directa con la barrera coulombiana de un núcleo atómico (probabilidad de 1 entre 1000). Así, una partícula alfa viaja a través de la materia produciendo miles de pares de iones (dependiendo del medio) hasta que su energía cinética se haya disipado completamente dentro de la materia que atraviesa.

Debido a que en un semiconductor la energía necesaria para crear un par de iones es de 2-3 eV , siendo esta unas 10 veces menor que en un gas o 30-40 veces menor que en un centelleador, obtenemos a partir de una partícula alfa un mayor número de portadores de energía en el semiconductor y, por tanto, obtenemos una mejor resolución en energía que en detectores de ionización gaseosa (energía de excitación aproximadamente de 30 eV , (L'Annunziata, 2020) o centelleadores líquidos (energía necesaria para producir un fotoelectrón aproximadamente de 100 eV , (Knoll, 2019)). Además, se obtiene una buena resolución temporal debido a la alta velocidad a la que se mueven los electrones. Y por otro lado, debido a que la densidad del semiconductor es muy alta, la radiación incidente puede depositar toda su energía en regiones pequeñas del material permitiendo, así, reducir bastante el tamaño de los detectores.

Los detectores PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon detector*) son un tipo de detectores de semiconductores, los cuales se basan en el siguiente principio: La radiación ionizante, en nuestro caso partículas alfas, entra en la región de depleción del semiconductor e interacciona ionizando los átomos que constituyen el material detector (siendo el principal mecanismo de pérdida de energía la dispersión coulombiana por los electrones atómicos del detector), transfiriendo electrones desde la capa de valencia a la capa de conducción y produciendo pares electrones-huecos. El número de pares es proporcional a la energía que posee la radiación ionizante, y bajo la influencia de un campo eléctrico, los pares electrones-huecos se dirigen a los electrodos, produciendo un pulso que puede ser medido gracias a la electrónica asociada. La forma de los pulsos nos proporciona información de la radiación incidente, como su energía y la cantidad de pulsos detectados por unidad de tiempo nos proporciona la tasa de desintegración de polonio en la muestra.

Los detectores PIPS usados corresponden a la serie A de Canberra, los cuales están optimizados para la espectroscopia alfa de alta resolución, alta sensibilidad y bajo fondo. La delgada ventana del detector (la energía depositada en esta zona no contribuye a la formación del impulso eléc-

trico que forma la señal) PIPS proporciona una resolución mejorada, con un estrecho espacio entre el detector y la fuente necesario para una alta eficiencia de recuento. Además, la tasa de recuento de fondo de los detectores PIPS de la serie A suele ser inferior a $0.05 \text{ cuentas } h^{-1} \text{ cm}^{-2}$ en el rango de energía de 3 a 8 MeV .

La elección de detectores PIPS frente a los detectores más comúnmente usados como los SSB (*Silicon Surface Barrier*) y los DJ (*Diffused Junction*) es debido a que los primeros poseen numerosas ventajas con respecto a los últimos (Mirion Technologies (Canberra), 2017):

- Los bordes de unión no necesitan de un sellador epoxi.
- Se encuentran diseñados mediante técnicas de implantación de iones formando así uniones más precisas.
- La ventana del detector es estable y robusta permitiendo su limpieza fácilmente además de ser más estrecha.
- Las corrientes de fuga son de 1/8 a 1/100 con respecto a los SSB y DJ.

Por estas razones, entre otras, en los últimos años ha habido un crecimiento significativo en el uso de estos detectores para medidas alfas.

Las características de los detectores PIPS de Canberra usados son:

- Área activa: 450 mm^2
- Tensión recomendada: $+40 \text{ V}$
- Corriente de fuga típica durante una medida (aproximadamente a 30°C): $<36 \text{ nA}$
- Región de deplexión mínima: $>140 \mu\text{m}$
- Resolución a 20°C (FWHM): 11.5 keV
- Resolución máxima garantizada: 18 keV
- Tensión máxima: $+100 \text{ V}$
- Fondo asociado típico: $0.05 \text{ cuentas } h^{-1} \text{ cm}^{-2}$
- Espesor del silicio (min/max): $275/315 \mu\text{m}$

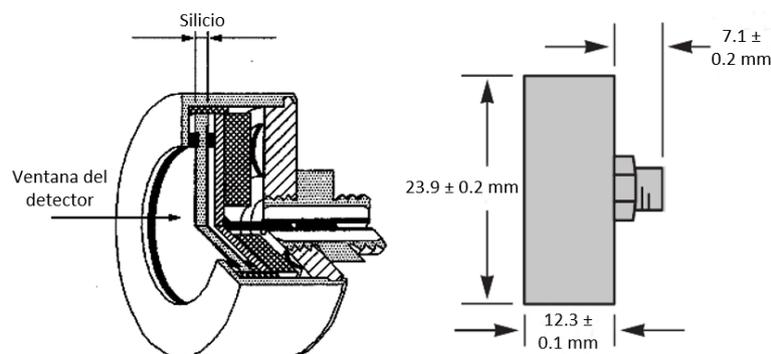


Figura 7. Esquema de los detectores PIPS de la serie A de Canberra.

4.2 Medida del ^{234}Th con detectores de gas

Por otro lado, las concentraciones de actividades del ^{234}Th procedentes de los perfiles de desequilibrio de ^{238}U - ^{234}Th que nos han proporcionado desde el *National Oceanography Centre* fueron medidos mediante un detector Geiger Muller de bajo recuento. Este tipo de detectores se encuentra rellenos principalmente de un 99 % de Argón y un 1 % de isopropanol, consta de dos electrodos que se encuentran aplicados a una diferencia de potencial de varios cientos de voltios que cuando la radiación incidente (en este caso electrones) entra en el gas, es acelerada y comienza a excitar e ionizar los electrones del gas, provocando una reacción de avalancha de electrones secundarios que son atraídos por el ánodo, formando una señal eléctrica que es analizada por la electrónica asociada.

El procedimiento que siguieron fue el siguiente:

Tras el procedimiento radioquímico necesario para la preparación de dichas muestras, se depositó la muestra en planchetas de Mylar y se procedió al recuento beta del ^{234}Th y del trazador interno empleado ^{230}Th a bordo del barco tan pronto como les fue posible. Tras este primer recuento se realizaron dos más, a 1 mes después y a 6 meses, de este modo se realizan correcciones de decaimiento y, también, permite una corrección de fondo asociado que posee el detector. Por otro lado, las concentraciones de actividades iniciales de ^{238}U son estimadas mediante la salinidad en cada una de las profundidades muestreadas. Para más detalles sobre el procedimiento de medida de esta pareja ver (Le Moigne et al., 2013).

5 | Experimental. Muestreo, radioquímica y medida

Una vez descrito la metodología y el instrumental sobre el cual se apoya este trabajo, en este apartado vamos a describir el aspecto más práctico que se ha seguido, desde el muestreo inicial que tuvo lugar en la campaña oceanográfica hasta el trabajo que ha sido realizado a lo largo de este Trabajo de Fin de Máster.

Las muestras con las que vamos a trabajar fueron tomadas durante el programa COMICS (*Controls over Oceanic Mesopelagic Interior Carbon Storage*). Los objetivos de dicho programa se enfocaron en entender los factores que dominan en las distintas regiones y a lo largo de la columna de agua, que en principio se presuponen que son la temperatura, la concentración de oxígenos y la estructura que presenta la biota en dicha región (Sanders et al., 2016). El programa se dividió en dos campañas, *RRS Discovery cruise DY086* (COMICS I) que muestreó Georgia del Sur y *RRS Discovery cruise D0Y90* (COMICS II) que muestreó Benguela, y en ambas campañas se muestrearon tanto la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po como la pareja ^{238}U - ^{234}Th .

En este trabajo vamos a medir muestras del par ^{210}Pb - ^{210}Po recogidas durante la campaña oceanográfica de COMICS II y, como hemos comentado al inicio del trabajo, recopilaremos perfiles anteriormente medidos de ^{210}Pb - ^{210}Po por María Villa Alfageme en el Servicio de Radioisótopos del CITIUS (Centro de Investigación, Tecnología, e Innovación de la Universidad de Sevilla) y perfiles de ^{238}U - ^{234}Th medidos por Katsiaryna Pabortsava del NOC (*National Oceanography Centre*), perfiles de COMICS I y COMICS II respectivamente.

Las muestras que vamos a medir necesitan de un tratamiento radioquímico previo a su recuento debido a que necesitamos aislar los radionúclidos de interés del resto para evitar posibles contaminaciones en las planchetas sobre las que se realiza la deposición y su consecuente pérdida de resolución de recuento.

Además, la espectrometría alfa nos permite la posibilidad de utilizar un isótopo emisor alfa del elemento de interés como un trazador interno. La ventaja que aporta el uso de trazadores internos, en nuestro caso ^{209}Po y Pb^{2+} estable, radica en que al incorporarlos en el procedimiento radioquímico necesario para preparar las muestras, y estos tener propiedades químicas similares podemos realizar un recuento y en función de la relación de cuánto hemos medido (cuentas por segundo) y cuánto debería medirse (desintegraciones por segundo) podemos estimar cuánto ^{210}Po está presente en la muestra a partir del ^{210}Po que estamos midiendo. Por lo que, para cada muestra, al necesitar un procedimiento radioquímico individual no podemos realizar un tratamiento generalizado a todas las muestras, sino que tenemos que individualizarlos, de ahí la importancia de usar trazadores internos en las medidas de ^{210}Po mediante espectrometría alfa.

Por lo tanto, el método de medida de las muestras se va a basar en realizar un procedimiento radioquímico incorporando trazadores internos para tener en cuenta la eficiencia de dicho

procedimiento y realizaremos las medidas de concentración de actividad (Bq/ml o dpm/l) mediante espectrometría alfa. Y debido a que nuestro procedimiento, como veremos en los apartados siguientes, requiere de dos etapas de medidas, vamos a necesitar realizar correcciones por decaimiento.

5.1 Descripción de la zona de muestreo y muestras recogidas

Tal y como hemos comentado anteriormente, para poder estimar flujos de POC a partir de la técnica de radionúclidos se necesitan tomar muestras de agua, de partículas y de POC.

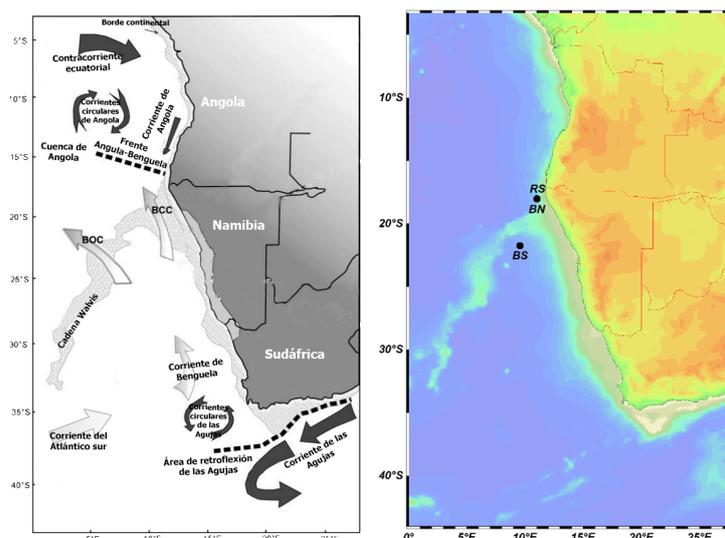
Cabe destacar que mientras que en las muestras de agua están presente el ^{210}Pb y el ^{210}Po tanto disueltos como adheridos a las partículas, las muestras de partículas, que suelen diferenciarse según los tipos de filtros que se usen, en partículas pequeñas (de entre 1–10 hasta 53 μm) y partículas grandes ($>53 \mu m$), no presentan contribución disuelta.

5.1.1 Benguela site

En Benguela se muestrearon 5 estaciones de la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po , sin embargo, a día de hoy, por diversos motivos, se conservan los perfiles de 3 estaciones casi completos y un par de muestras de los otros dos. Las muestras recogidas se obtuvieron en dos estaciones bien diferenciadas, estas estaciones se situaron en Benguela Sur (BS) a 21.5°S, 9.5°E (BS1-71) y Benguela Norte (BN) a 18°S, 11°E (BN1-186, BN2-260, BN3-369 y RS-450). Siendo BS1-71, BN1-186 y RS-450 los perfiles que disponemos casi en su totalidad.

Dicha región está caracterizada por corrientes que aportan nutrientes (*nutrient upwelling*) que ocasionan un aumento de la producción de materia orgánica con su respectivo hundimiento y remineralización a lo largo de la columna de agua provocando que en dicha región se formen zonas con niveles de oxígenos bajos (Shannon and Nelson, 1996) (Mohrholz et al., 2008).

El *upwelling* costero de Benguela se extiende desde el sur de Angola a lo largo de la costa occidental de Namibia y Sudáfrica. En sus extremos septentrional y meridional, el sistema está bordeado por regímenes de aguas cálidas muy dinámicos, el frente Angola-Benguela y la zona de retroflexión de las Agujas, respectivamente. La Corriente de Benguela, que fluye hacia el ecuador, se divide en la Corriente Oceánica de Benguela (COB) y la Corriente Costera de Benguela (CCB). En nuestra zona de investigación aparece la BCC que continúa su recorrido paralelo a la costa hasta encontrarse con la Corriente de Angola en el Frente Angola-Benguela situado entre los 14° y 17°S, según la época del año (Meisel et al., 2011).



Figuras 8 y 9. Ilustración de las corrientes presentes en la zona y localizaciones del muestreo, respectivamente.

5.1.2 Muestro de la columna de agua

Las muestras se recogieron mediante botellas Niskins incorporadas en una roseta como vimos en el apartado 3.3. En BS-71, BN1-186, BN2-260 y RS-450 se tomaron 10 muestras de 5 l entre los 5 y los 1000 m, a 5, 10, 50, 75, 100, 150, 250, 350, 500 y 1000 m. En BN3-369 se prescindió de la medida a 50 m para medir a 2500 m (Henson, 2018). Sin embargo, debido a ciertos problemas imprevistos con las muestras, se perdieron varios botes donde se encontraban dichas muestras. Por lo que, las profundidades de cada perfil de las que disponemos son:

BS-71 datos a 5, 10, 50, 75, 100, 150 y 1000 m. BN1-186 a 5, 10, 75, 100, 350 y 500 m. BN2-260 a 50 y 75 m. BN3-369 a 350 y 2500 m. De RS-450 disponemos de todas las profundidades previamente comentadas.

5.1.3 Muestreo de las partículas

Siguiendo las técnicas comentadas en el apartado 3.3, las trampas de sedimentos *PELAGRA* fueron desplegadas en cada estación en varias profundidades, para realizar mediciones directas del flujo descendente de partículas entre la parte superior de la capa de mezcla y los 750 m de profundidad, capa de profundidad sobre la que se suele observar la atenuación más rápida del flujo. Fueron desplegadas durante varios días (2-3 días) a profundidades predeterminadas (aproximadamente 12 h en cada profundidad) en Benguela Sur (BS) y Benguela Norte (BN) (Henson, 2018).

5.2 ^{210}Po y ^{210}Pb

5.2.1 Procedimiento radioquímico utilizado

Inmediatamente después de la recogida de las muestras de agua se acidificaron con 10 ml de HNO_3 concentrado hasta obtener un pH igual a 2 para mejorar la conservación de las muestras

y para evitar la adsorción de elementos en las paredes de las botellas contenedoras. Después se añadieron 200 μl de ^{209}Po ($T_{1/2} = 102$ a) y 200 μl Pb^{2+} estable como trazadores internos para evaluar los rendimientos químicos a lo largo del proceso de medida que comentaremos en el siguiente apartado y 0.2 g de Fe^{3+} (4 ml de disolución de FeCl_3).

Las botellas de 5 l se agitaron y, tras 6 h de equilibrio, se ajustó el pH a 8,5 añadiendo entre 11.5-14 ml de NH_4OH permitiendo que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formara un precipitado, que produce la coprecipitación del plomo, el polonio y otros actínidos, dejando el radio y otros elementos disueltos. Las muestras se dejaron precipitar durante al menos 24 h. Una vez esperado dicho tiempo se retiró agua junto a los demás elementos que no precipitaron con la ayuda de un sifón y el precipitado se transfirió a botellas HDPE de 1 l.

Dichas botellas de 1 l se dejaron decantar durante otras 24 h horas antes de retirar la solución de nuevo. El precipitado se transfirió a botellas HDPE de 250 ml enrasándolas con agua MiliQ y se almacenaron a bordo del crucero con sus correspondientes etiquetas para su posterior tratamiento en el Servicio de Radioisótopos del CITIUS.

Además, también se prepararon tres blancos realizando el mismo procedimiento radioquímico con 1000 ml de agua MiliQ.

En las muestras de 250 ml tenemos entonces ^{210}Pb , Pb^{2+} , ^{210}Po , ^{209}Po , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y restos de nitrato. Con el fin de aislar únicamente el plomo y el polonio en las muestras para su posterior medida de desintegraciones alfas. Se evapora el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mediante secado y se disuelve 1 ml de HCl concentrado en tres etapas, eliminando también los restos de nitrato que queden en la disolución. Por último, la muestra resultante se disuelve en aproximadamente 80 ml de HCl 1 M, se introduce una plancheta de plata en cada bote, y se agita durante 24 h dando comienzo la autodeposición. Previamente, las planchetas se preparan con cinta adhesiva en una cara permitiendo así que el polonio se deposite solamente en la otra cara, la cual estará enfrentada al detector para su recuento.

Por otro lado, para evitar que el Fe^{3+} restante que se encuentra disuelto en las muestras se deposite en las planchetas, se añade ácido ascórbico reduciéndolo a Fe^{2+} y eliminando así las probabilidades de la deposición de hierro. Si por el contrario no se añade suficiente ácido ascórbico la plancheta acaba obteniendo un color negruzco que al introducirse en las cámaras alfas, las partículas alfas de la desintegración del polonio se autoabsorben en la plancheta con una gran probabilidad y el número de cuentas que se registra se ve drásticamente reducido, así como la resolución, aunque la deposición se haya realizado correctamente.

Una vez realizada esta primera deposición y su respectiva medida, se realiza una limpieza para retirar las concentraciones de ^{210}Po y ^{209}Po que no se hayan depositado en las planchetas. Esta limpieza se realiza mediante otra deposición en una nueva plancheta, dejando así las botellas con las muestras prácticamente sin polonio en ella, pero sí con el plomo inicial (con su respectivo decaimiento). Una vez realizada la etapa de limpieza se vuelve a añadir una cantidad conocida de ^{209}Po como trazador interno y se dejan las muestras en una cámara oscura durante un tiempo adecuado para que aparezca nuevamente ^{210}Po debido al decaimiento de ^{210}Pb . Una vez pasado dicho tiempo, se vuelve a realizar una segunda deposición con su correspondiente medida. Las correcciones por decaimiento a lo largo de todo el procedimiento de medición

están recogidas en el apartado 5.2.3.

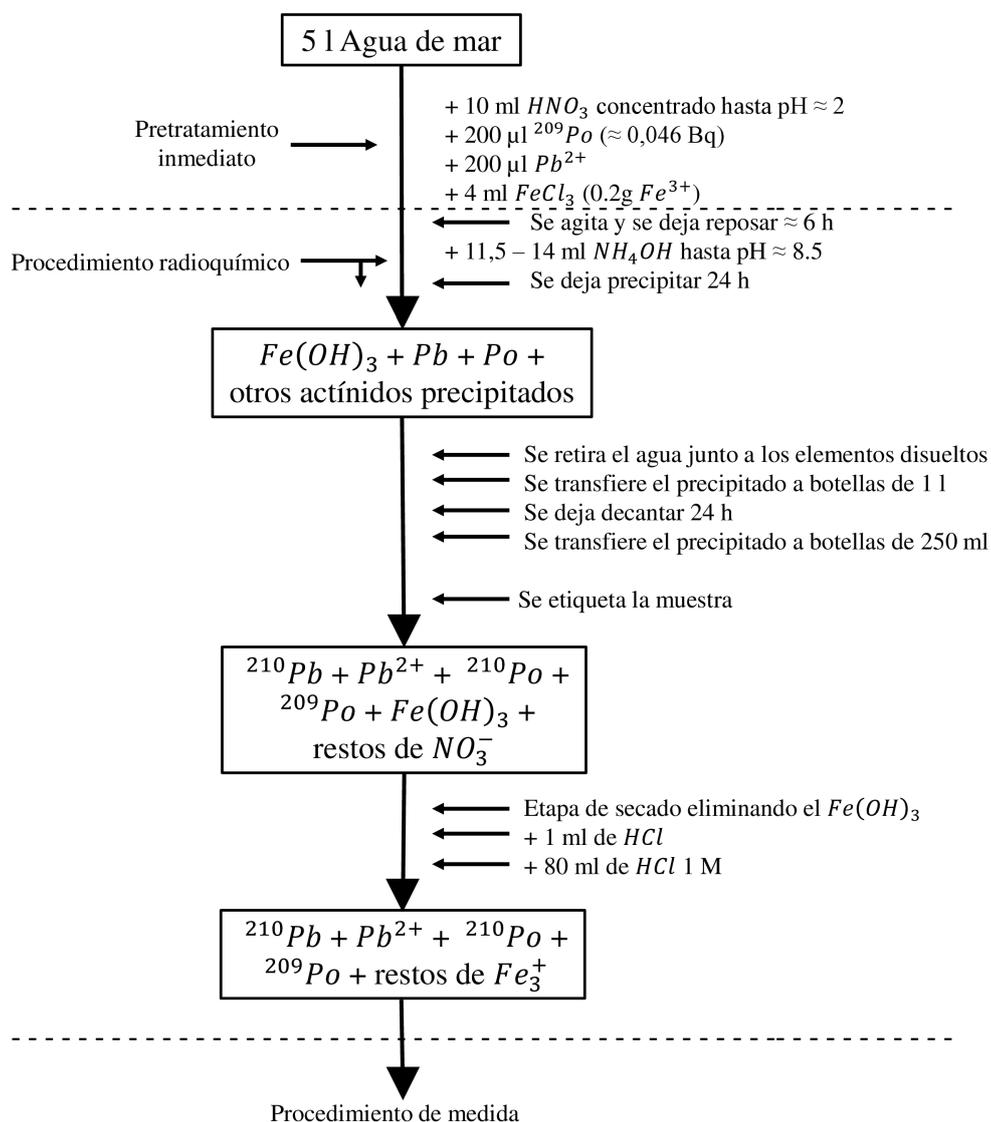


Figura 10. Esquema de procedimiento de tratamiento de las muestras de agua.

A diferencia de las muestras de agua, las muestras de partículas difieren el pretratamiento que reciben debido a las diferencias entre las naturaleza de las muestras. Las muestras se recuperan de la malla del filtro y se llevan a cabo una digestión con una mezcla de aproximadamente 5 ml de HNO₃, 2 ml de HCl, 1 ml de HF y 0.5 ml de H₂O₂. Una vez disponemos de dicha disolución se agregan los trazadores y se etiquetan los botes. Al no necesitar de una precipitación de hierro el resto de pasos no son necesarios.

5.2.2 Medida del ²¹⁰Po en el CITIUS

Después de realizar las respectivas autodeposiciones sobre una cara de las planchetas de

plata, éstas van a ser medidas mediante detección de partículas alfas debido a que tanto el ^{210}Po como el ^{209}Po emiten partículas alfas con energías 5.304 MeV y 4.883 MeV respectivamente. Los detectores que hemos usado se encuentran en el Servicio de Radioisótopos del CITIUS y, tal y como hemos descrito en el Apartado 4.1, son detectores de semiconductores tipo PIPS.

Los detectores se encuentran incorporados dentro de un equipo *Alpha Analyst* de Canberra, siendo éste un instrumento integrado el cual puede ser móvil o situado un emplazamiento fijo. Además, se encuentra conectado a una bomba de vacío y a un MCA que nos proporciona el control de todas las características del detector, así como del vacío de las cámaras, y lleva a cabo el procesado de las señales que recibe la electrónica. Desde el PC con el *software Genie™ 2000 Alpha Analysis* llevamos a cabo el análisis e interpretación de las medidas.

5.2.3 Cálculo concentración de actividad ^{210}Po y ^{210}Pb . Correcciones por decaimiento

A la hora de calcular las concentraciones de actividades iniciales en la columna de agua tendremos en cuenta que la tasa de desintegración del ^{210}Pb que está presente en las muestras no va a verse afectada por el incremento procedente del radionúclido que le precede en la cadena de desintegración tal y como comentamos en el Apartado 3.4, véase la cadena de desintegración en la Figura 6, sino que únicamente va a depender de su semivida al desintegrarse en ^{210}Bi . Así, las correcciones de decaimiento se van a enfocar en una cadena de 3 radionúclidos, ^{210}Pb - ^{210}Bi - ^{210}Po .

El procedimiento hasta poder obtener las concentraciones iniciales que había en las muestras el día del muestreo (para obtener un esquema simplificado, asociaremos esta fecha como t_0) pasa por varias etapas. En primer lugar, se obtienen las muestras e inmediatamente recibe el pretratamiento en el mismo crucero, y posteriormente, en el laboratorio, se realiza la radioquímica necesaria tal y como hemos comentado anteriormente. El procedimiento de medida pasa por dos fases de autodeposición-medida, después de realizar la primera deposición (t_1) se procede a medir las planchetas (t_2) durante aproximadamente 5 días para minimizar las incertidumbres. Justo después de la primera deposición se realiza una limpieza de polonio en la muestra, se añade nuevamente ^{209}Po como trazador interno y se deja un tiempo para que aparezca nuevo ^{210}Po procedente del decaimiento del ^{210}Pb . Después de un tiempo suficiente se vuelve a realizar una segunda deposición (t_3) con su posterior medida (t_4).

Una vez se han realizado las dos medidas se procede a realizar los cálculos necesarios para obtener las concentraciones de actividad iniciales. Para visualizar mejor las correcciones necesarias se incluye la Figura 11.

Las correcciones de decaimiento que haremos serán las ecuaciones de Bateman de orden 1 y de orden 3. Si entre ambas fechas solo se encuentra el radionúclido presente, es decir, se encuentra aislado y no es posible la contribución de su padre usaremos la ecuación de orden 1, o mediante las ecuaciones de Bateman de orden 3 si aparecen estos en ambas fechas.

Estas ecuaciones de Bateman vienen de resolver las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dX_1(t)}{dt} = -\lambda_1 X_1(t) \quad (5.1)$$

$$\vdots$$

$$\frac{dX_2(t)}{dt} = \lambda_1 X_1(t) - \lambda_2 X_2(t) \quad (5.2)$$

$$\vdots$$

$$\frac{dX_3(t)}{dt} = \lambda_2 X_2(t) - \lambda_3 X_3(t) \quad (5.3)$$

Donde las correcciones de orden 1 y 3 tienen las siguientes formas respectivamente:

$$X_1(t) = X_1(t_0) \cdot e^{-\lambda_1(t-t_0)} \quad (5.4)$$

$$X_3(t) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)} \cdot X_1(t_0) \cdot e^{-\lambda_1(t-t_0)} + \quad (5.5)$$

$$\left[\frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} \cdot X_1(t_0) + \frac{\lambda_2}{(\lambda_3 - \lambda_2)} \cdot X_2(t_0) \right] \cdot e^{-\lambda_2(t-t_0)} +$$

$$\left[\frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot X_1(t_0) + \frac{\lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot X_2(t_0) + X_3(t_0) \right] \cdot e^{-\lambda_3(t-t_0)}$$

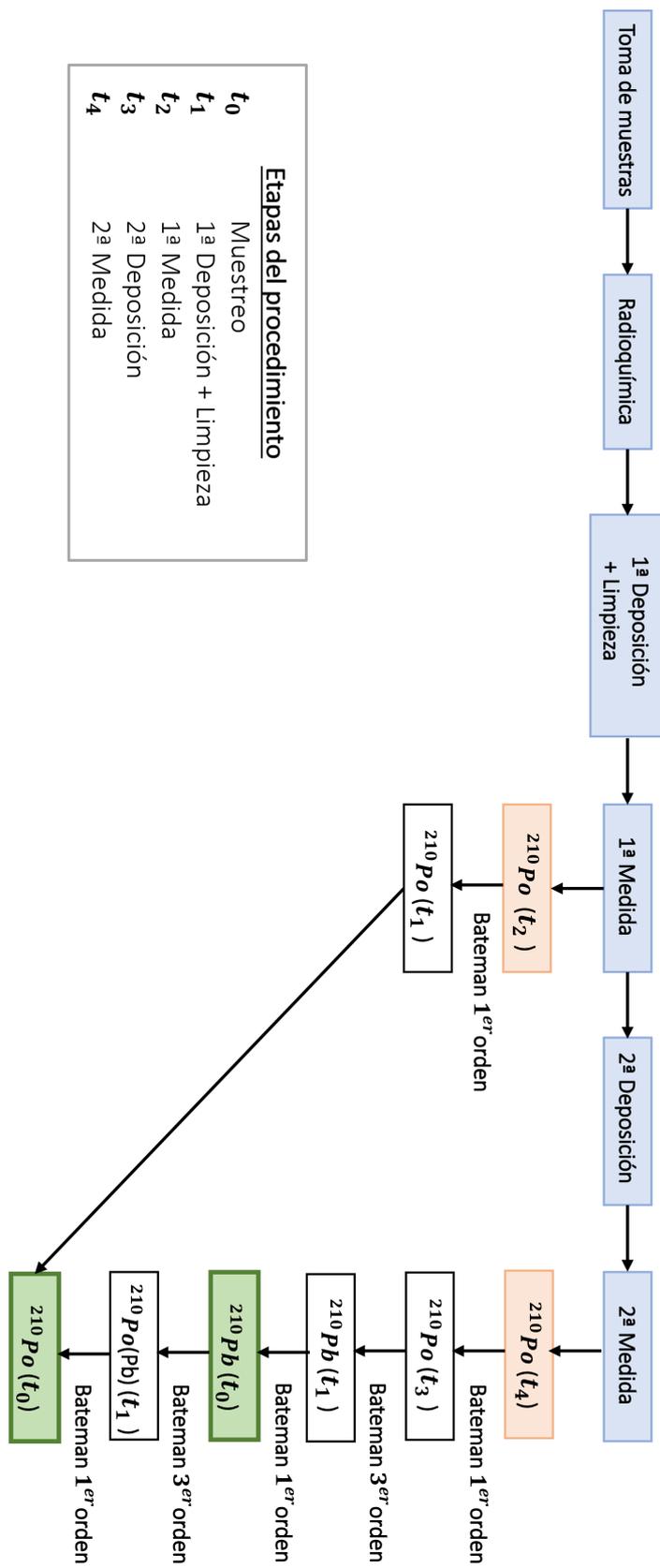


Figura 11. Esquema del procedimiento de medida.

Tal y como se puede observar en la Figura 11, a partir de la primera medida obtenemos la concentración de ^{210}Po en t_2 , y si usamos la ecuación de Bateman de primer orden junto con el rendimiento que nos proporciona la medida del trazador interno (^{209}Po) podemos obtener la concentración que había en la fecha en la que realizamos la primera deposición (t_1). Por lo tanto, la relación tiene la siguiente forma:

$$^{210}\text{Po}_{\frac{m\text{Bq}}{l}}(t_1) = \frac{^{210}\text{Po}_{\text{cps}}(t_2) \cdot e^{-\lambda_3(t_1-t_2)}}{V_{ml} \text{ muestra}} \cdot \frac{A^{209}\text{Po}_{\frac{\text{Bq}}{ml}}(t') \cdot V_{ml} \text{ trazador} \cdot e^{\lambda_4(t'-t_2)}}{^{209}\text{Po}_{\text{cps}}(t_2)} \cdot 1000 \cdot 1000 \quad (5.6)$$

Donde el volumen de la muestra corresponde a los 5 l muestreados, el volumen del trazador a los 200 μl de ^{209}Po , t' es la fecha de calibración de la actividad del trazador y el orden de las contantes de desintegración va como $\lambda_1 = \lambda_{210\text{Pb}}$, $\lambda_2 = \lambda_{210\text{Bi}}$, $\lambda_3 = \lambda_{210\text{Po}}$ y $\lambda_4 = \lambda_{209\text{Po}}$. Además, como hemos comentado en los apartados anteriores, las unidades con las que vamos a trabajar van a ser desintegraciones por unidad de volumen; como la actividad del trazador se encuentra en Bq ml^{-1} (o en Bq g^{-1} , dependiendo de cómo se tome, mediante pipeta o mediante el uso de la balanza de precisión) incluimos dos factores 1000 para tener las unidades deseadas, sin embargo, en el apartado de resultados, dichos valores se encontrarán en $\text{dpm}/100\text{ l}$, pues son las unidades comúnmente usadas en este campo ($1\text{ dpm}/100\text{ l} = 6\text{ mBq}/\text{l} = 6\text{ Bq}/\text{m}^3$).

Además, debido al retraso que hay entre la fecha del muestreo (t_0) y la primera deposición (t_1), en esta concentración $^{210}\text{Po}(t_1)$ se incluye el ^{210}Po originario del muestreo restante debido a su propio decaimiento entre ambas fechas ($^{210}\text{Po}_{\text{agua}}(t_1)$) y el ^{210}Po procedente de la desintegración del ^{210}Pb ($^{210}\text{Po}_{\text{Pb}}(t_1)$). Por lo que

$$^{210}\text{Po}(t_1) = ^{210}\text{Po}_{\text{agua}}(t_1) + ^{210}\text{Po}_{\text{Pb}}(t_1) \quad (5.7)$$

De aquí la necesidad de realizar una limpieza de polonio en la primera deposición y su consiguiente espera, para poder conocer cuánto polonio procedente del decaimiento del plomo hemos obtenido en nuestra primera medida y poder despejar la concentración que realmente nos interesa ($^{210}\text{Po}_{\text{agua}}(t_1)$) y poder realizar correcciones por decaimiento hasta t_0 tal que:

$$^{210}\text{Po}_{\text{agua}}(t_0) = (^{210}\text{Po}(t_1) - ^{210}\text{Po}_{\text{Pb}}(t_1)) \cdot e^{\lambda_3(t_1-t_0)} \quad (5.8)$$

Para conocer las concentraciones en la segunda deposición (t_3) tras la segunda medida (t_4) realizamos la misma corrección mediante la ecuación de Bateman de primer orden que en la primera medida.

$$^{210}\text{Po}_{\frac{m\text{Bq}}{l}}(t_3) = \frac{^{210}\text{Po}_{\text{cps}}(t_4) \cdot e^{-\lambda_3(t_3-t_4)}}{V_{ml} \text{ muestra}} \cdot \frac{A^{209}\text{Po}_{\frac{\text{Bq}}{ml}}(t') \cdot V_{ml} \text{ trazador} \cdot e^{\lambda_4(t'-t_4)}}{^{209}\text{Po}_{\text{cps}}(t_4)} \cdot 1000 \cdot 1000 \quad (5.9)$$

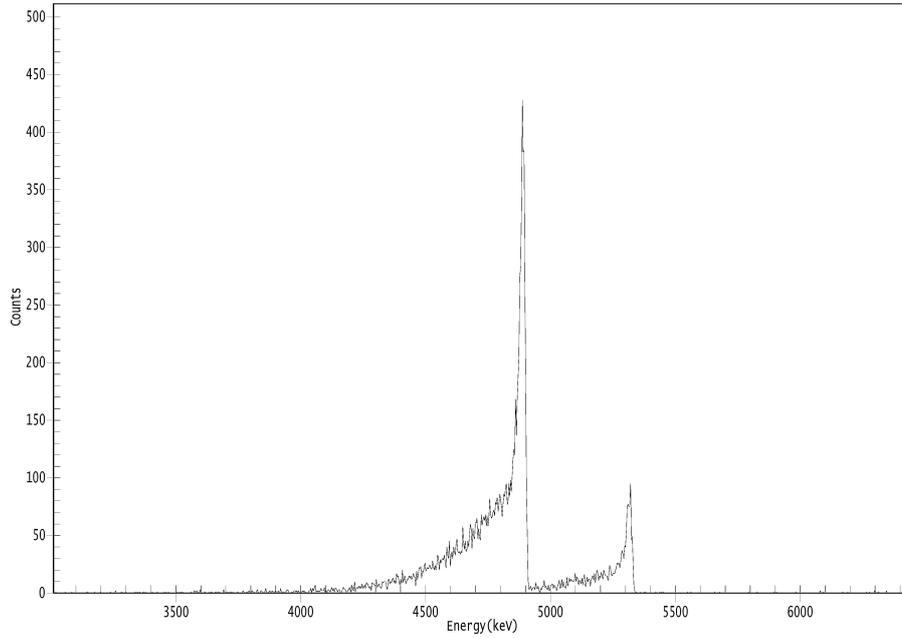


Figura 12. Espectro de una plancheta tras una deposición (segunda medida de la muestra 12.6.1-75).

Una vez hemos realizado ambas medidas, el siguiente paso es calcular la concentración de ^{210}Pb que estaba presente en la fecha de la primera deposición y limpieza mediante las ecuaciones de Bateman para una cadena de 3 radionúclidos (^{210}Pb , ^{210}Bi y ^{210}Po). Para conocer la expresión de dicha ecuación podemos obtenerla directamente de los desarrollos que aparecen en (Bateman, 1908) o podemos desarrollar el laplaciano que desarrolló (Catchen, 1984). En ambos casos vamos a obtener la misma expresión que nos relaciona la concentración de ^{210}Po en un instante t con la concentración inicial de ^{210}Pb , de ^{210}Bi y de ^{210}Po , relaciones que hemos visto al inicio de este apartado. Como vamos a relacionar la concentración de ^{210}Po en t_3 con la concentración de ^{210}Po en t_1 , cabe señalar que en t_1 justo después de la deposición no tenemos ^{210}Po por lo que dicha concentración inicial se puede despreciar. Además, debido a la suposición que hicimos en el Apartado 3.4 de que el ^{210}Bi se encuentra en equilibrio secular con el ^{210}Pb , no lo incluimos en la corrección.

Por lo tanto, llegamos a

$$^{210}\text{Pb}(t_1) = \frac{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1 \lambda_2} \cdot ^{210}\text{Po}(t_3) \cdot \frac{1}{(\lambda_3 - \lambda_2)e^{-\lambda_1(t_3-t_1)} - (\lambda_3 - \lambda_1)e^{-\lambda_2(t_3-t_1)} + (\lambda_2 - \lambda_1)e^{-\lambda_3(t_3-t_1)}} \quad (5.10)$$

A partir de $^{210}\text{Pb}(t_1)$ podemos obtener $^{210}\text{Pb}(t_0)$ usando la ley de desintegración radiactiva:

$$^{210}\text{Pb}(t_0) = ^{210}\text{Pb}(t_1) e^{-\lambda_1(t_0-t_1)} \quad (5.11)$$

Como comentábamos anteriormente, la concentración de polonio que medimos en t_1 posee una porción procedente del decaimiento de ^{210}Pb por lo que ahora ya podemos obtener dicha concentración usando nuevamente la ecuación de Bateman de tercer orden relacionando $^{210}_{\text{Pb}}\text{Po} (t_1)$ con $^{210}\text{Pb} (t_0)$ quedando la siguiente relación:

$$^{210}_{\text{Pb}}\text{Po} (t_1) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_3 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_1) (\lambda_2 - \lambda_1)} \cdot ^{210}\text{Pb} (t_0) \cdot \left[(\lambda_3 - \lambda_2) e^{-\lambda_1(t_3-t_1)} - (\lambda_3 - \lambda_1) e^{-\lambda_2(t_3-t_1)} + (\lambda_2 - \lambda_1) e^{-\lambda_3(t_3-t_1)} \right] \quad (5.12)$$

Por lo tanto, ya podemos obtener $^{210}_{\text{agua}}\text{Po} (t_0)$ como vimos anteriormente,

$$^{210}_{\text{agua}}\text{Po} (t_0) = \left(^{210}\text{Po} (t_1) - ^{210}_{\text{Pb}}\text{Po} (t_1) \right) \cdot e^{\lambda_3(t_1-t_0)} \quad (5.13)$$

Así ya obtendríamos las concentraciones de actividad iniciales de la pareja de radionúclidos ^{210}Pb - ^{210}Po para cada muestra tomada.

6 | Resolución del modelo mediante MATLAB

El modelo de una caja descrito en el apartado 3.4 para calcular flujos de los radionúclidos que estemos tratando como de POC lo hemos implementado en MATLAB junto con el modelo inverso descrito anteriormente en el apartado 3.5 para la determinación de forma numérica de la función $\delta(z)$ que mejor ajuste los perfiles de desequilibrio tanto de la pareja ^{238}U - ^{234}Th como de ^{210}Pb - ^{210}Po .

La ventaja que nos ofrecen este tipo de programas en el análisis de datos, tanto en calidad como en reducción de tiempo de trabajo, con respecto a otros programas los convierte en una herramienta imprescindible en prácticamente todas las áreas de investigación. En nuestro caso, buscamos el parámetro $\delta(z)$ que mejor ajuste los perfiles usando las funciones de la herramienta de optimización de MATLAB para así, mediante la Ecuación 19, obtener una estimación de la velocidad media de hundimiento de las partículas en esa columna de agua.

Además, hemos desarrollado un código que tome los datos de NPP que proporcionan los satélites a lo largo de un año y podemos discriminar los valores a unas coordenadas y fecha precisas, permitiéndonos así obtener la eficiencia de exporte en dicha columna de agua.

En el Anexo A presentamos el código usado para la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po junto con una descripción detallada en cada uno de los pasos seguidos; no se incluye el código para la pareja ^{238}U - ^{234}Th pues es prácticamente el mismo variando el nombre de las variables. Además, se incluye el código usado para leer los datos de NPP procedentes de los satélites.

7 | Resultados

Una vez descrita la parte metodológica y los procedimientos realizados para la obtención de las concentraciones iniciales, en este apartado vamos a mostrar y describir los resultados que se han obtenido y, posteriormente, en el apartado 8 realizaremos una discusión sobre estos.

El orden que se seguirá será: en primer lugar, los resultados de concentraciones de actividades iniciales obtenidas a partir de las medidas que hemos realizado en el laboratorio mediante espectrometría alfa, tanto de muestras de agua como en partículas del par ^{210}Pb - ^{210}Po . Posteriormente mostraremos los perfiles que nos han proporcionado tanto de Georgia del Sur (COMICS I) como de Benguela (COMICS II). Seguidamente se expondrán los valores estimados de los parámetros que obtenemos mediante los modelos, flujos de POC y velocidades medias de hundimiento, y los que obtenemos mediante los satélites, NPP, y finalmente la eficiencia de exporte en ambas zonas.

7.1 Perfiles de ^{210}Po en la columna de agua en Benguela

Las muestras que hemos medido se corresponden a muestras recogidas de Benguela y nos las enviaron al laboratorio del Servicio de Radioisótopos del CITIUS. En él, en 2018, se llevó a cabo la primera deposición y su correspondiente medida y, debido a la pandemia provocada por el COVID-19, la segunda deposición y su correspondiente medida no han sido realizadas hasta el inicio de este Trabajo de Fin de Máster. Por lo que nosotros nos hemos encargado de la radioquímica necesaria para realizar la segunda deposición y su correspondiente recuento mediante espectrometría alfa (i.e. preparar las planchetas de plata, añadir ^{209}Po como trazador interno, añadir ácido ascórbico).

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las concentraciones de actividades iniciales en las distintas estaciones que hemos obtenido tras realizar la segunda medida y las correspondientes correcciones desarrolladas en el apartado 5.2.3. En el Anexo B.I se encuentran las concentraciones de actividades que hemos obtenido en cada una de las etapas hasta llegar a las concentraciones iniciales (el orden de izquierda a derecha es: ^{210}Po en la segunda deposición, ^{210}Po en la primera deposición, ^{210}Po en la primera deposición procedente del decaimiento del ^{210}Pb desde el muestreo, concentración inicial de ^{210}Pb y de ^{210}Po).

Las muestras están etiquetadas con 3 dígitos, los dos primeros corresponden al día-mes del muestreo y el tercero es la profundidad a la que se tomó dicha muestra, p. ej. 28.5-10 es la muestra a 10m de la estación BS1-71.

ID	$^{210}\text{Pb}(t_0)$	$^{210}\text{Po}(t_0)$
	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)
28.5-10	17 ± 3	-4.0 ± 1.0
28.5-50	13 ± 3	-3.0 ± 1.0
28.5-75	12.0 ± 2.5	-3.5 ± 0.9
28.5-100	10 ± 4	0.8 ± 1.2
28.5-150	11 ± 4	2.7 ± 1.4
28.5-1000	15 ± 3	1.5 ± 1.0
6.6-5	5 ± 3	-0.1 ± 0.9
6.6-10	20 ± 4	-5.5 ± 1.2
6.6-75	7 ± 5	-1.7 ± 1.5
6.6-100	10.5 ± 2.4	-1.2 ± 0.8
6.6-350	18 ± 3	-4.1 ± 1.0
6.6-500	22 ± 4	-5.3 ± 1.1
11.6-50	15 ± 7	-1.5 ± 1.2
11.6-75	11.0 ± 1.7	1.5 ± 0.5
16.6-350	20 ± 8	-3.1 ± 2.5
16.6-2500(2)	12 ± 3	-0.9 ± 0.8
16.6-2500(3)	10 ± 3	-4.3 ± 1.0
20.6-5	4 ± 3	4.8 ± 1.0
20.6-10	5 ± 3	22.1 ± 1.5
20.6-50	11.4 ± 1.9	1.3 ± 0.7
20.6-100(1)	10 ± 3	2.6 ± 1.0
20.6-100(2)	10 ± 3	0.6 ± 1.1
20.6-150	6 ± 3	4.4 ± 0.9
20.6-250	21 ± 3	-3.5 ± 1.0
20.6-350	17 ± 8	0.3 ± 2.4
20.6-500(1)	9 ± 4	2.5 ± 1.3
20.6-500(2)	5 ± 4	1.2 ± 1.1
20.6-1000	8 ± 3	2.8 ± 1.0

Tabla 1. Valores de las concentraciones en las distintas etapas del procedimiento de medida de las muestras de agua.

Como se puede observar en la Tabla 1, tras aplicar las distintas correcciones temporales recogidas en la metodología se llega a valores negativos de ^{210}Po en la columna de agua. Si se observa la Tabla B.I.1 del Anexo B.I vemos que la contribución de ^{210}Po procedente del decaimiento de ^{210}Pb desde el muestreo hasta la primera deposición es mayor que las concentraciones de actividades que se midieron en la primera medida, por lo tanto, a la hora de realizar la diferencia entre ambas componentes nos resultan valores negativos de la concentración de actividad de ^{210}Po en el agua el día de muestreo, lo cual no tiene sentido físico.

Los resultados negativos indican que o bien la segunda deposición y su correspondiente medida, y por tanto los valores de ^{210}Pb , son incorrectos, sobreestimando el ^{210}Pb , o por el contrario, el ^{210}Po correspondiente de la primera medida está infraestimado.

Con el fin de comprobar que no se trataba de un fallo a la hora de realizar la segunda medida, que pudo producir una sobreestimación en los resultados de ^{210}Pb , se realizó una tercera de-

posición con su respectiva tercera medida, en aproximadamente la mitad de las muestras de agua, de esta manera usando las correcciones de Bateman adecuadas y teniendo en cuenta el rendimiento de la radioquímica que nos había proporcionado el trazador interno podía volver a calcularse la concentración de ^{210}Pb en la muestra y comparar con la anterior. La concentración de ^{210}Pb en las muestras, obtenida con esta tercera medida coinciden con los resultados obtenidos en la segunda medida. Y los resultados siguen presentando concentraciones de actividades negativas de ^{210}Po .

La razón que pensamos que es la causante de estos valores pequeños de concentraciones de actividad de ^{210}Po en la primera medida es que los detectores del servicio de Radioisótopos del CITIUS empezaron a fallar en el momento de la primera medida, debido a que se sospecha que Canberra tiene obsolescencia programada en sus detectores PIPS y sólo duran alrededor de 10 años en uso, a partir de ese tiempo empiezan a fallar. Durante dichas medidas, realizadas en 2018, los detectores empezaron a fallar uno tras otro proporcionando resultados aleatorios de forma que no hay manera de saber qué datos pueden estar bien y cuáles no.

Como comparación, en el Anexo B.II se presenta una tabla donde se muestran las concentraciones de actividad en las distintas etapas del procedimiento de medida de los perfiles de ^{210}Pb - ^{210}Po que nos han proporcionado de la región de Georgia del Sur y que siguieron el mismo procedimiento, en ella observamos que tanto los valores de la segunda medida como las concentraciones de ^{210}Po proveniente de la desintegración del ^{210}Pb poseen valores semejantes a los que hemos obtenido nosotros en Benguela. Sin embargo, las concentraciones obtenidas de la primera medida difieren, por lo que se concluye que en la primera medida del procedimiento se infraestimaron las concentraciones de ^{210}Po .

7.2 Resultados de ^{210}Po en partículas en Benguela

En este apartado mostraremos las concentraciones de actividad iniciales de ^{210}Pb y de ^{210}Po en partículas grandes y pequeñas a lo largo de la columna de agua. Las muestras de partículas, a diferencia de las medidas de agua, recibieron la primera medida antes, evitando así el fallo de los detectores y sus infraestimaciones en las medidas.

En este trabajo nosotros nos hemos encargado de la radioquímica necesaria para realizar la segunda deposición y su correspondiente recuento mediante espectrometría alfa de las partículas pequeñas pues el procedimiento de medida de las partículas grandes se completó antes de que se empezara este trabajo.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de las partículas pequeñas de las concentraciones de actividades iniciales que hemos obtenido tras realizar la segunda medida. Con el objetivo de observar las posibles diferencias que presenten de cuánto ^{210}Pb o ^{210}Po se adhiere a dichas partículas mostramos en la Tabla 3 las concentraciones de actividad iniciales de las partículas grandes.

La identificación de estas muestras está compuesta por 4 dígitos, los dos primeros son el día y el mes del muestreo, el tercero corresponde al tamaño del filtro en micras (partículas pequeñas $1\ \mu\text{m}$ y partículas grandes $53\ \mu\text{m}$) y el último corresponde a la profundidad en m .

ID	$^{210}\text{Pb}(t_0)$	$^{210}\text{Po}(t_0)$
	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)
27.5.1-80	0.0513 ± 0.0017	0.20 ± 0.04
27.5.1-120	0.070 ± 0.003	0.18 ± 0.04
27.5.1-200	0.058 ± 0.003	0.37 ± 0.07
27.5.1-450	0.186 ± 0.015	0.33 ± 0.07
29.5.1-30	0.229 ± 0.013	0.60 ± 0.11
29.5.1-120	0.0517 ± 0.0026	0.28 ± 0.05
29.5.1-200	0.084 ± 0.005	0.19 ± 0.04
29.5.1-400	0.236 ± 0.019	0.3 ± 1.5
4.6.1-80	0.0497 ± 0.0019	0.23 ± 0.05
4.6.1-120	0.162 ± 0.012	0.23 ± 0.05
4.6.1-250	0.0218 ± 0.0011	0.36 ± 0.07
4.6.1-400	0.0634 ± 0.0025	0.39 ± 0.07
12.6.1-35	0.140 ± 0.004	1.6 ± 0.3
12.6.1-75	0.0800 ± 0.0020	0.41 ± 0.08
12.6.1-100	0.0674 ± 0.0022	0.38 ± 0.07
12.6.1-250	0.0307 ± 0.0013	0.39 ± 0.07
12.6.1-500	0.0351 ± 0.0017	0.4 ± 1.0
15.6.1-35	0.099 ± 0.003	0.024 ± 0.025
15.6.1-75	0.0650 ± 0.0018	0.34 ± 0.11
15.6.1-100	0.0799 ± 0.0024	0.29 ± 0.06
15.6.1-250	0.0262 ± 0.0011	0.36 ± 0.07
15.6.1-500	0.0337 ± 0.0015	0.38 ± 0.07
17.6.1-35	0.078 ± 0.003	0.79 ± 0.15
17.6.1-75	0.0545 ± 0.0018	0.30 ± 0.06
17.6.1-100	0.062 ± 0.003	0.47 ± 0.09
17.6.1-250	0.0546 ± 0.0020	0.51 ± 0.12
17.6.1-500	0.0107 ± 0.0008	0.02 ± 0.03
21.6.1-35	0.078 ± 0.003	1.279 ± 0.024
21.6.1-75	0.0585 ± 0.0023	0.41 ± 0.08
21.6.1-100	0.0659 ± 0.0021	0.41 ± 0.08
21.6.1-250	0.0330 ± 0.0018	0.35 ± 0.08

Tabla 2. Valores de las concentraciones iniciales de las muestras de partículas pequeñas en COMICS II.

ID	$^{210}\text{Pb}(t_0)$	$^{210}\text{Po}(t_0)$
	(dpm / 100 l)	(dpm / 100 l)
27.5.53-80	0.016 ± 0.0012	0.020 ± 0.013
27.5.53-120	0.0160 ± 0.0010	0.016 ± 0.012
27.5.53-200	0.0287 ± 0.0018	0.320 ± 0.011
27.5.53-450	0.0267 ± 0.0022	0.124 ± 0.008
29.5.53-30	0.0213 ± 0.0019	0.020 ± 0.016
29.5.53-120	0.0182 ± 0.0012	0.033 ± 0.016
29.5.53-200	0.0251 ± 0.0024	0.062 ± 0.020
29.5.53-450	0.0200 ± 0.0014	0.032 ± 0.015
4.6.53-30	0.0269 ± 0.0016	0.030 ± 0.022
4.6.53-80	0.0379 ± 0.0024	0.040 ± 0.013
4.6.53-120	0.0266 ± 0.0017	0.011 ± 0.016
4.6.53-400	0.0260 ± 0.0020	0.014 ± 0.019
9.6.53-20	0.037 ± 0.003	0.035 ± 0.022
9.6.53-100	0.035 ± 0.003	0.028 ± 0.019
9.6.53-250(1)	0.137 ± 0.012	0.023 ± 0.012
9.6.53-250(2)	0.034 ± 0.003	0.137 ± 0.011
12.6.53-35	0.078 ± 0.005	0.06 ± 0.03
12.6.53-75	0.0285 ± 0.0024	0.015 ± 0.012
12.6.53-100	0.040 ± 0.003	0.017 ± 0.021
12.6.53-250	0.0131 ± 0.0020	0.025 ± 0.004
12.6.53-500	0.0239 ± 0.0025	0.084 ± 0.006
15.6.53-35	0.028 ± 0.003	0.02 ± 0.03
15.6.53-75	0.026 ± 0.003	0.02 ± 0.03
15.6.53-100	0.025 ± 0.003	0.16 ± 0.08

Tabla 3. Valores de las concentraciones iniciales de las muestras de partículas grandes en COMICS II.

7.3 Perfiles de ^{210}Po en la columna de agua y en partículas en Georgia del Sur

En este apartado mostramos los perfiles que nos han proporcionado de la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po muestreados en Georgia del Sur durante la campaña COMICS I y cuyas muestras se midieron en el servicio de Radioisótopos del CITIUS siguiendo el mismo procedimiento descrito en este trabajo. Además, en el Anexo B.II se muestran las concentraciones de actividad iniciales que se midieron en las partículas pequeñas y grandes.

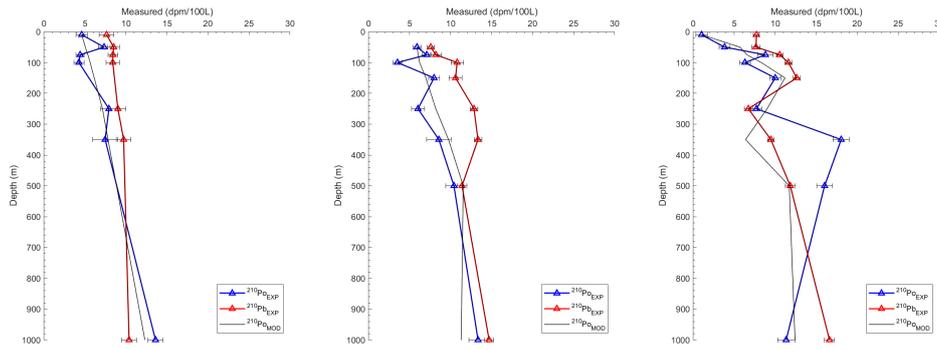


Figura 13. Perfiles de desequilibrio de ^{210}Pb - ^{210}Po de COMICS I. Fig. 13.a 15.11 (P3A) / Fig. 13.b 02.12 (P3B) / Fig. 13.c 12.12 (P3C).

Como podemos observar en los perfiles de desequilibrio, y recordando lo descrito en el Apartado 3.2, vemos que las concentraciones de tanto el ^{210}Pb como el ^{210}Po varían con la profundidad debido a que ambos interactúan con las partículas. Además, el ^{210}Po al tener mayor probabilidad de interactuar se observa que prácticamente en toda la columna de agua aparezca una relación de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb} < 1$, sufriendo algunas variaciones debido a que el muestreo se realizó en medio de un *bloom* y la columna de agua se encuentra en un régimen no estacionario.

7.4 Perfiles de ^{234}Th de agua y en partículas en Benguela

En este apartado mostramos los perfiles que nos han proporcionado de la pareja ^{238}U - ^{234}Th muestreados en la misma campaña oceanográfica, y por tanto mismas estaciones, que las muestras que nos hemos encargado de obtener las concentraciones de actividad iniciales en este trabajo. Estos perfiles han sido medidos por Katsiaryna Pabortsava en el NOC.

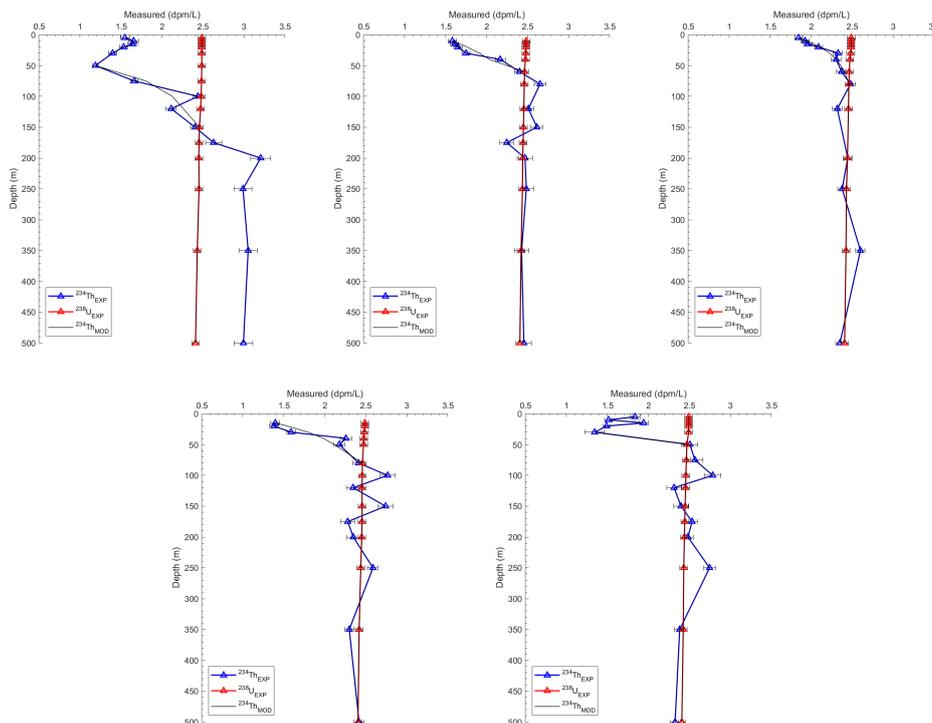


Figura 14. Perfiles de desequilibrio de ^{238}U - ^{234}Th de COMICS II . Fig. 14.a BS1-71 / Fig. 14.b BN1-186 / Fig. 14.c BN2-260 / Fig. 14.d BN3-369 / Fig. 14.e RS-450.

Podemos observar en dichos perfiles, cómo a diferencia de la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po en la que ambos radionúclidos interaccionan con las partículas, el ^{238}U permanece constante a lo largo de la columna de agua, mientras que el ^{234}Th interacciona en los primeros metros hasta alcanzar prácticamente el equilibrio a partir de la capa fótica. En BS1-79 a partir de la capa fótica aparece una fuerte remineralización haciendo que la concentración de ^{234}Th aumente, nuestro modelo al no modelar este tipo de procesos asumirá que se encuentra en equilibrio secular.

7.5 Cálculo de flujos de POC y velocidades de hundimiento durante COMICS I (Georgia del Sur) y COMICS II (Benguela)

A partir de dichos perfiles de desequilibrio a lo largo de la columna de agua y de los ratios $\text{POC}/^{210}\text{Po}$ y $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ que nos han proporcionado podemos calcular tanto el flujo de dichos radionúclidos y los flujos de POC en la base de la capa fótica (Ez). En ambas campañas, se hicieron muestreos con *gliders* (vehículos autónomos no tripulados que mediante diversos sensores recogen información) y llegaron a la conclusión que la capa fótica se encontraba aproximadamente a 95 m en Georgia del Sur, a 49 m en Benguela norte y a 126 m en Benguela sur, por lo que para nuestro tratamiento de datos hemos tomado como dicho valor la posición muestreada más cercana y que, además, bajo previa interpretación muestre un cambio de comportamiento significativo.

COMICS I	Profundidad Ez (m)	^{210}Po flux ($dpm\ m^{-2}\ d^{-1}$)	POC flux ($mg\ m^{-2}\ d^{-1}$)
15.11	100	14.0 ± 1.4	370 ± 90
02.12	100	14.7 ± 1.2	160 ± 30
12.12	100	19.3 ± 2.1	350 ± 80
COMICS II	Profundidad Ez (m)	^{234}Th flux ($dpm\ m^{-2}\ d^{-1}$)	POC flux ($mg\ m^{-2}\ d^{-1}$)
BS1-71	150	2700 ± 400	230 ± 40
BN1-186	60	840 ± 120	60 ± 10
BN2-260	60	450 ± 60	13.0 ± 1.9
BN3-369	50	1000 ± 150	91 ± 14
RS-450	50	770 ± 140	55 ± 12

Tabla 4. Valores de flujos obtenidos en ambas campañas en Ez .

Además, modelando los perfiles mediante el modelo descrito en el Apartado 3.5, podemos obtener las velocidades medias de hundimiento en Ez .

COMICS I	$SV Ez$ ($m d^{-1}$)
15.11	140 ± 24
02.12	134 ± 23
12.12	82 ± 15
COMICS II	$SV Ez$ ($m d^{-1}$)
BS1-71	260 ± 40
BN1-186	65 ± 10
BN2-260	44 ± 7
BN3-369	67 ± 10
RS-450	65 ± 10

Tabla 5. Velocidades de hundimiento obtenidos en ambas campañas.

Tal y como comentamos previamente, el modelado de los perfiles, así como la estimación de estos parámetros, ha sido realizado mediante la compilación de toda la información necesaria de cada estación y la implementación de ésta en los códigos desarrollados en MATLAB.

7.6 Resultados de NPP por imágenes satélite y cálculo de la eficiencia de exporte de POC

Como hemos comentado en este trabajo, los valores de NPP que vamos a asociar a cada una de las estaciones van a provenir de imágenes satélites que proporciona la universidad de Oregon. En este trabajo hemos realizado una compilación de tanto el año 2017 como del año 2018, años en los que tuvieron lugar tanto COMICS I como COMICS II respectivamente. Tras la compilación hemos discriminado los valores hasta obtener valores de NPP integrados a lo largo de 16 días previos a la fecha de muestreo y en las coordenadas precisas.

A continuación vamos a presentar el comportamiento temporal a lo largo de todo el 2017 en Georgia del Sur y de 2018 en Benguela con el fin de comprender dichas regiones y en qué momento se realizaron los muestreos.

En primer lugar, COMICS I tuvo lugar entre noviembre y diciembre de 2017 en la isla Georgia del Sur, cerca de la costa de la Antártida, y cuyo objetivo principal era estudiar los efectos que provocaban las etapas del *bloom* debido a su naturaleza altamente estacional y los rápidos cambios que se producen en la biota marina requiriendo, por lo tanto, múltiples observaciones a lo largo de la progresión del *bloom*.

Podemos observar en la Figura 15 que aproximadamente a partir del día del año (DOY) 300 empieza a apreciarse un aumento de NPP en la región del muestreo presentando un máximo en torno al día 325.

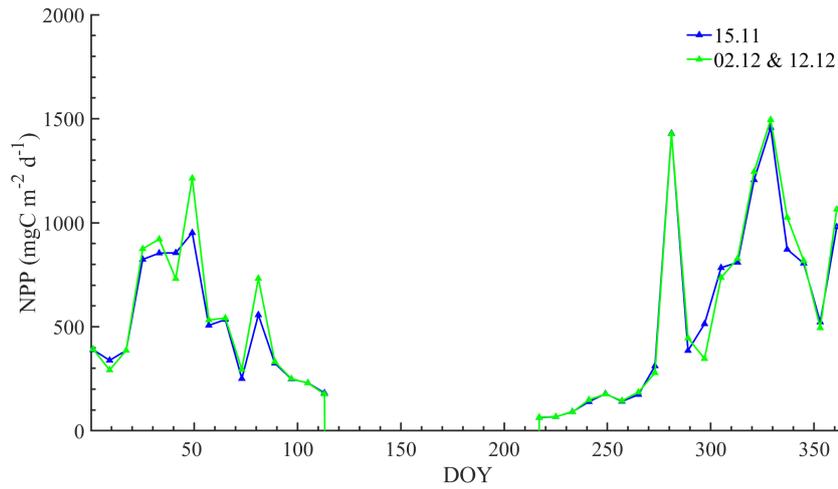


Figura 15. Variación de NPP a lo largo del año en las coordenadas muestreadas de COMICS I.

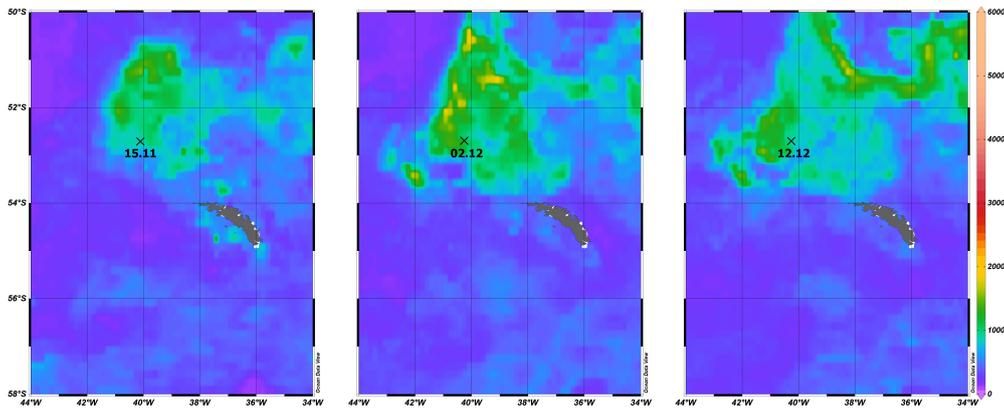


Figura 16. NPP integrado a lo largo de 16 días desde la fecha del muestreo. Fig. 16.a P3A / 16.b P3B / 16.c P3C.

Dichos muestreos experimentaron unos valores de NPP tales que:

ID	Coordenadas		Fecha Muestreo	DOY	NPP 16d $mgC\ m^{-2}\ d^{-1}$
	Latitud N (°)	Longitud W (°)			
15.11	-52.709	-40.105	15/11/2017	319	933.1
02.12	-52.695	-40.252	02/12/2017	336	1255.5
12.12	-52.702	-40.254	12/12/2017	346	1112.8

Tabla 6. Fechas y coordenadas muestreadas de las estaciones de COMICS I con sus respectivos valores de NPP integrados a lo largo de 16 días.

Por otro lado, COMICS II tuvo lugar desde el día del año 148 hasta el 171 de 2018 en la región de Benguela. Los datos proporcionados por los satélites no muestran una variación temporal significativa respecto a los días previos o posteriores al muestreo, ver Figura 17. Mientras que en las coordenadas de BN la NPP a lo largo del año oscila entre 1000 y 2100 $mgC\ m^{-2}\ d^{-1}$, en

BS la NPP es más baja y aproximadamente constante en $600 \text{ mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. En BN se aprecia un pico significativo en torno al día 50 que, aunque no nos influya en nuestros resultados posteriores ya que integramos solamente 16 días éste puede deberse a un *bloom* corto o a un *outlayer* en los datos que proporciona el satélite, pues al utilizar otro modelo en vez del usado (VGPM) hemos observado el mismo comportamiento.

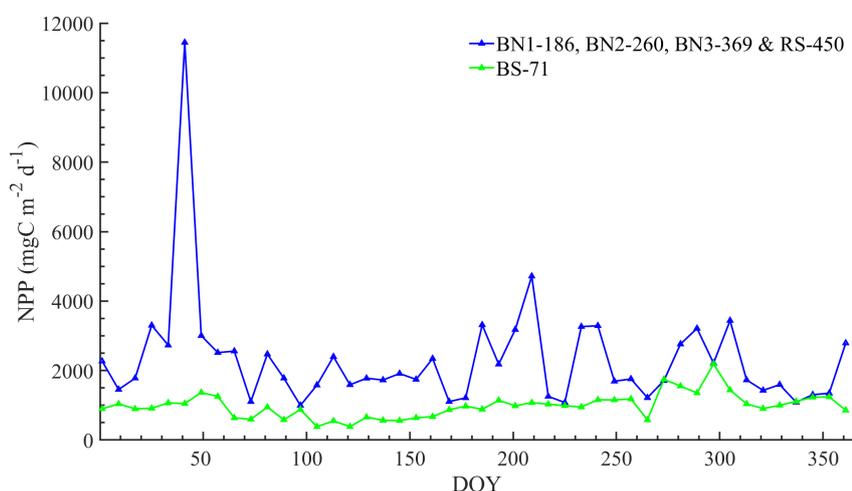


Figura 17. Variación de NPP a lo largo del año en las coordenadas muestreadas de COMICS II.

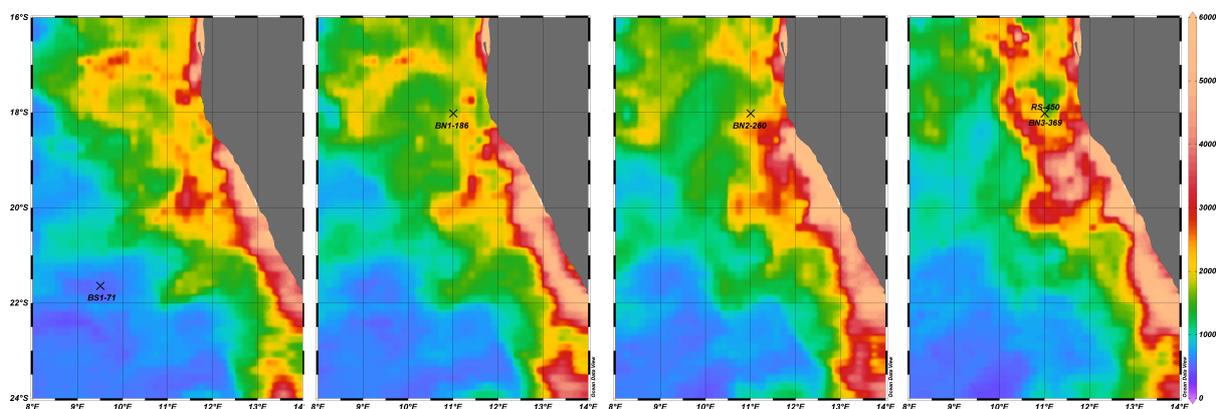


Figura 18. NPP integrado a lo largo de 16 días desde la fecha del muestreo. Fig. 18.a BS1-71 / Fig. 18.b BN1-186 / Fig. 18.c BN2-260 / Fig. 18.d BN3-369 & RS-450.

Dichos muestreos experimentaron unos valores de NPP tales que:

ID	Coordenadas		Fecha Muestreo	DOY	NPP 16d $\text{mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
	Latitud N (°)	Longitud W (°)			
BS1-71	-21.731	9.556	28/05/2018	148	539.6
BN1-186	-18.020	11.008	06/06/2018	157	1795.1
BN2-260	-18.020	11.008	11/06/2018	162	2000.5
BN3-369	-18.012	11.008	16/06/2018	167	1731.4
RS-450	-18.020	11.008	20/06/2018	171	1731.4

Tabla 7. Fechas y coordenadas muestreadas de las estaciones de COMICS II con sus respectivos valores de NPP integrados a lo largo de 16 días.

Una vez conocido los valores de los flujos de POC en la base de la capa fótica y la NPP en cada una de las estaciones podemos obtener la eficiencia de exporte como:

$$ExpEff(\%) = \frac{POC\ flux}{NPP} \cdot 100 \quad (7.1)$$

ID	<i>ExpEff</i> (%)
15.11	40 ± 19
02.12	13 ± 5
12.12	31 ± 14
BS1-71	43 ± 6
BN1-186	3.2 ± 0.4
BN2-260	0.65 ± 0.07
BN3-369	5.3 ± 0.6
RS-450	3.2 ± 0.5

Tabla 8. Eficiencias de exporte de POC obtenidos en ambas campañas.

8 | Discusión

8.1 ^{210}Pb y ^{210}Po en partículas

Podemos observar en ambas tablas (Tablas 2 y 3) que en las partículas pequeñas hay una tendencia de sorber más eficientemente el ^{210}Po respecto al ^{210}Pb que en las partículas grandes. Obteniendo una media de ratios Po/Pb, entre todas las profundidades, en partículas pequeñas de 6.8 ± 0.7 mientras que en partículas grandes es de 2.04 ± 0.04 .

En las partículas pequeñas tenemos casi un orden de magnitud más en la concentración de ^{210}Po , esto es debido a varios factores como que el número de partículas pequeñas es mayor que de partículas grandes, la relación volumen-superficie que presentan las partículas, como también debido a que estas partículas se hunden más despacio que las partículas grandes, pasando más tiempo en la columna de agua y, por ende, la probabilidad de que se le adhiera ^{210}Po aumenta.

Esta tendencia de observar concentraciones de ^{210}Po mayores en un orden de magnitud en las partículas pequeñas también se ha observado en los datos de COMICS I, ver Anexo B.II. donde se observó relaciones Po/Pb similares, sin embargo, se observó aproximadamente un orden de magnitud superior en las concentraciones de ^{210}Pb y de ^{210}Po en las partículas pequeñas con respecto a las partículas grandes, nuestros resultados presentan aproximadamente un factor $\times 2$ en el caso de ^{210}Pb y un factor $\times 10$ en el ^{210}Po , por lo que se corrobora el comportamiento esperado.

8.2 Flujos de POC y velocidades de hundimiento en Georgia del Sur y vénguela. Valores comunes y diferencias

En cuanto a los flujos de POC, en Georgia del Sur puesto se midieron durante un *bloom* primaveral, lo que podríamos esperar es que justo después del *bloom* observáramos un pico de flujo de POC debido al aumento de NPP, ya que el máximo de NPP se produce aproximadamente el 25 de noviembre según VGPM (nuestras estaciones se corresponden al 15 de noviembre (P3A), al 2 de diciembre (P3B) y al 12 de diciembre (P3C)). Lo que observamos son valores similares de flujo de ^{210}Po y de flujos de POC en P3A y P3C en Ez (95 m), y valores más bajos en P3B (ver Tabla 4 y Figura 19). No se observa una evolución temporal significativa. Presumiblemente, debido a que los efectos de no estado estacionario pueden influir en los resultados, ya que se ha utilizado un modelo que asume estado estacionario y esta situación es probablemente no estacionaria.

En Benguela al ser una zona subtropical y no presentar estaciones bien marcadas, no hay incrementos notables de fitoplancton, por esta razón se esperan valores similares de NPP y de flujos de POC en todas las estaciones de BN, la estación BS1 al estar más alejada de la costa puede tener características diferentes a las demás y podría considerarse como otro ecosistema

distinto. Lo que observamos cerca de la costa es un NPP que, aunque no presenta estaciones marcadas, en un corto periodo de tiempo puede haber variaciones considerables de NPP (ver Figura 17). Si nos alejamos de la costa hacia BS presenta valores más bajos y estables que en BN. No se observa un flujo constante de POC en BN en Ez, como podemos observar en la Figura 19. Vemos como BN1, BN3 y RS siguen una misma tendencia en los primeros metros de la columna de agua pero una vez llegados a la capa fótica, BN1 y RS presentan valores similares (58 ± 10 y $55 \pm 12 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ respectivamente) y BN3 presenta valores mayores de flujo de POC ($91 \pm 14 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Sin embargo, BN2 aunque se encuentre en BN presenta valores menores ($13 \pm 2 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) hasta alcanzar aproximadamente los 100 m donde ya todas las estaciones han alcanzado el equilibrio secular y muestran un valor prácticamente constante.

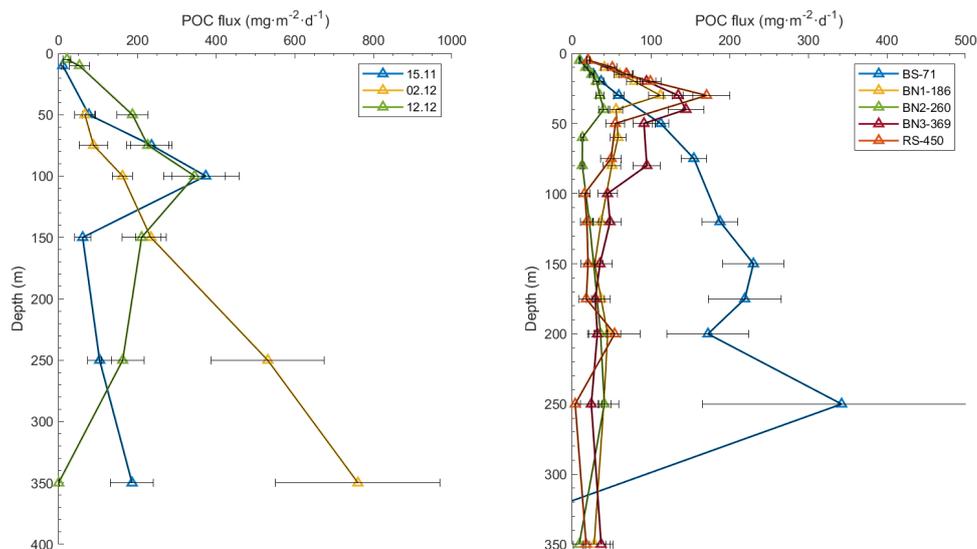


Figura 19. Perfiles de flujos de POC usando la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po en Georgia del Sur (Izquierda) y usando la pareja ^{238}U - ^{234}Th en Benguela (derecha).

Observamos que en la base de la capa fótica de SG los valores de flujo de POC son mayores que en BN, mientras que, BS, a pesar de estar en una zona subtropical, presenta valores similares a los observados en 02.12 de SG. Mostrando, así, que la región de SG durante un *bloom* puede llegar a presentar mayores exportes de POC que los que se alcanzan en una región subtropical, caracterizada por sus altos valores de NPP.

Por otro lado, en las velocidades medias de hundimiento, lo que podríamos esperar es que las velocidades de hundimiento deberían aumentar con la profundidad debido a varios factores ya que lo que observamos es una media entre partículas lentas y rápidas, por lo que a medida que aumenta la profundidad es más probable que las partículas lentas ya se hayan remineralizado y sólo queden las rápidas, aumentando el valor de la velocidad estimada. Además de otros factores entre los que se encuentran la formación de agregados a lo largo del camino hacia el fondo oceánico formando partículas más densas y por tanto más rápidas (Villa-Alfageme et al., 2014).

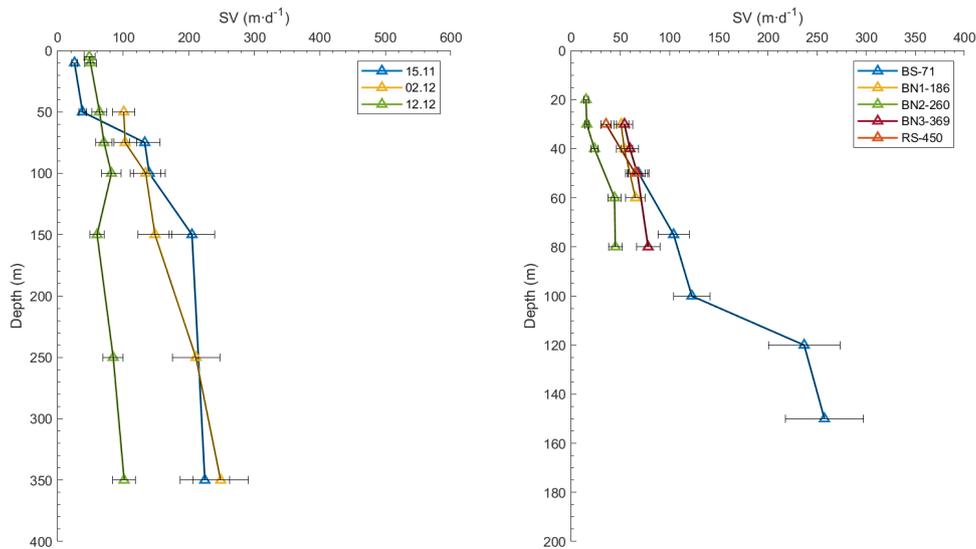


Figura 20. Perfiles de SV usando la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po en Georgia del Sur (Izquierda) y Benguela (derecha).

Lo que se observa es que, en efecto, la velocidad aumenta con la profundidad tanto en Georgia del Sur como en Benguela. Cabe recordar que las velocidades han sido calculadas asumiendo estado estacionario, cuando en realidad el océano se encuentra en estado no estacionario, esto hace que podamos observar perfiles de velocidad de hundimiento que no sean coherentes con el tiempo aun habiéndose medido en las mismas condiciones y coordenadas, y observemos en Georgia del Sur una disminución de la velocidad en 12.12 respecto a 15.11 y 02.12 o en BN2-186 velocidades inferiores al resto de BN.

A diferencia de Georgia del Sur, las velocidades de hundimiento de las partículas a lo largo del tiempo se mantienen prácticamente constantes con un valor medio en BN en Ez (50 m) de $60 \pm 9 \text{ m d}^{-1}$ y en BS (120 m) de $260 \pm 40 \text{ m d}^{-1}$. Además, BS presenta a 50 m una velocidad de $70 \pm 10 \text{ m d}^{-1}$, encontrándose dentro del rango de velocidades que presenta a esa profundidad las estaciones de BN. Dado que el equilibrio se alcanza en BN alrededor de los 60 m y no podemos estimar velocidades a mayor profundidad. Por lo que no puede evaluarse la evolución de la velocidad de hundimiento en profundidad para su comparación con BS.

8.3 Relación de SV con parámetros de la BCP (flujos de POC, NPP y eficiencia de exporte)

Anteriormente hemos comentado los valores de flujo de POC y SV, ahora se presentan las relaciones encontradas entre los parámetros presentados y la eficiencia de exporte ($ExpEff$). Se muestran las gráficas con la curva de mejor ajuste y los valores de correlación r^2 y p (r^2 nos proporciona el grado de ajuste de los datos con respecto al modelo de regresión, por otro lado, el test de Pearson es un número entre -1 y 1 que mide la fuerza y la dirección de la relación entre dos variables).

Si observamos la Figura 21, SV vs $ExpEff$ en Ez , muestra una buena correlación en p , en la que cuanto mayor es la velocidad de hundimiento, mayor es la eficiencia de exporte. Esto se

explica teniendo en cuenta que, si aumenta la velocidad media de hundimiento de las partículas presentes en la zona, disminuye el tiempo que están en los primeros metros de la columna de agua, que es donde las partículas tienen más posibilidades de remineralizarse provocado por los procesos relacionados con el ecosistema, y por tanto si el carbono se elimina de la zona fótica disminuye la eficiencia de exporte.

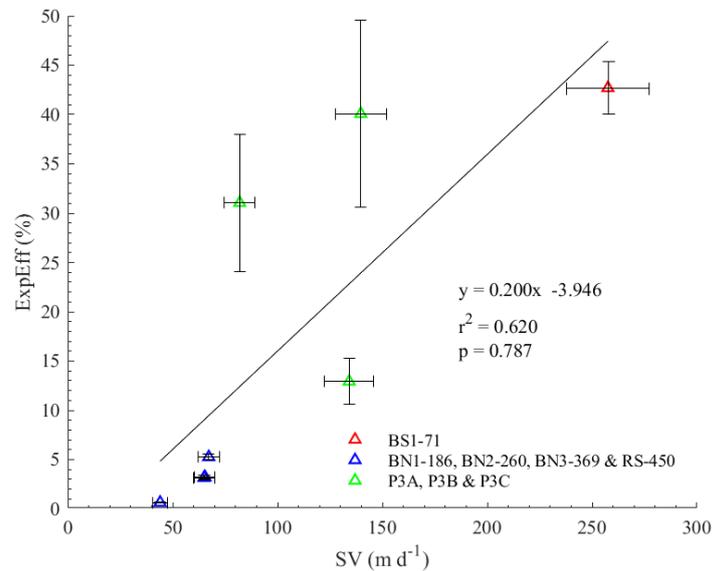


Figura 21. Relación de la velocidad de hundimiento frente a la eficiencia de exporte.

La Figura 22 muestra la relación entre la NPP y el flujo de POC y se observa una relación inversa entre estos parámetros, cuando lo que esperaríamos es que un aumento de NPP en la zona provocara un aumento del flujo de POC ya que, al aumentar la producción primaria, se esperaría un aumento del flujo de POC. Esta relación inversa estaría indicando que a pesar de producirse partículas con carbono y aumentar la concentración de POC en el agua, este carbono no se hunde eficientemente, disminuyendo el flujo de POC, a pesar de un aumento de NPP.

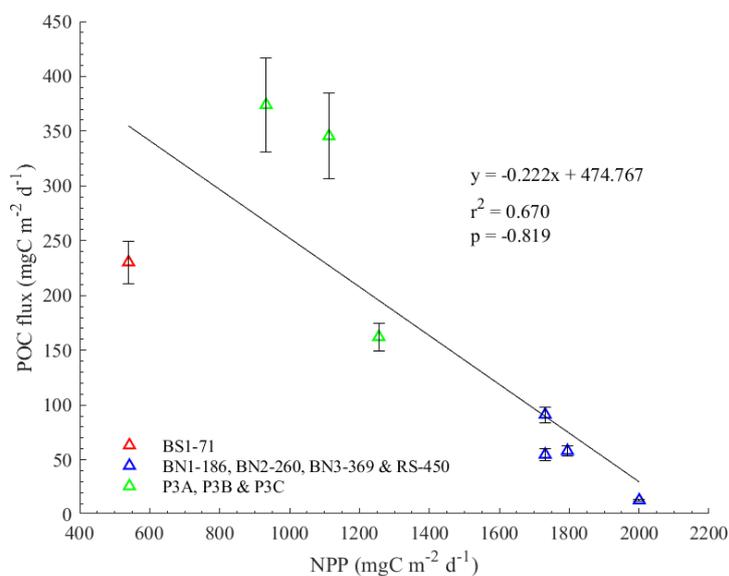


Figura 22. Relación de la producción primaria frente al flujo de POC.

Además, esta relación inversa también se observa entre la NPP y la *ExpEff* (Figura 23) y entre la NPP y la *SV* en *Ez* (Figura 24). Esta misma relación, entre la NPP y el flujo de POC fue observada por (Maiti et al., 2013), también en Georgia del Sur. Las posibles explicaciones a este comportamiento pueden estar relacionadas con procesos relacionados con el ecosistema (Henson et al., 2011) o con la descorrelación temporal entre estos procesos y el método de medida de estos pares de radionúclidos (Ceballos-Romero et al., 2018).

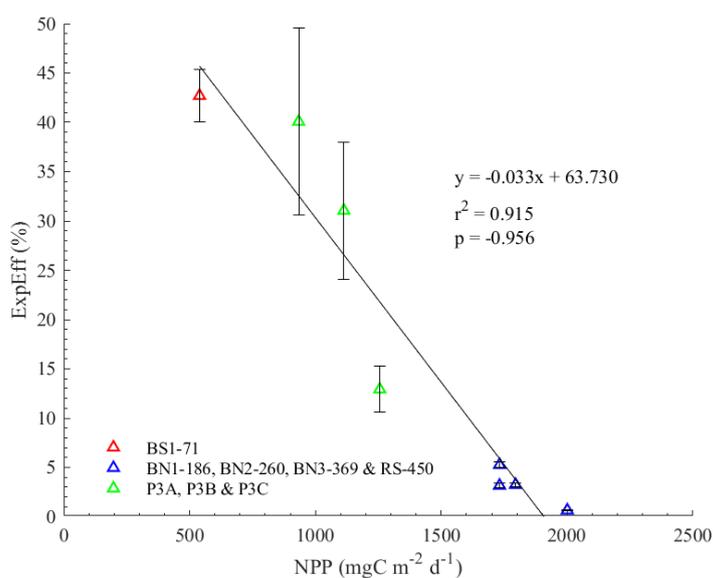


Figura 23. Relación de la producción primaria frente a la eficiencia de exporte.

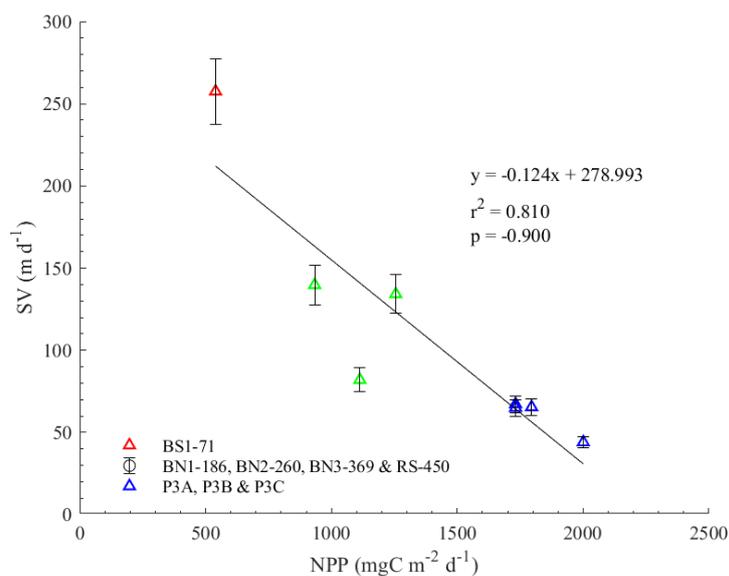


Figura 24. Relación de la producción primaria frente a la velocidad de hundimiento.

En resumen, la conclusión que obtenemos de esta comparación es que cuanto mayor es la NPP, menor es el flujo de POC, menor es el SV y menor es la *ExpEff*. Además, no solo la muestra Georgia del Sur, sino también se observa en Benguela.

En Georgia del Sur, una posible causa puede ser la incorporación de Fe proveniente del hielo de la Antártida (Person et al., 2020); en Benguela, el aporte de nutrientes que transporta las corrientes que hay presentes en dicha región podría ser el factor que provoca esta relación inversa; o puede que exista algún elemento limitante que por ejemplo, aunque los satélites capten en la superficie oceánica valores de NPP elevados si estamos en una zona anóxica como es el caso de Benguela la eficiencia se vea afectada. Sin embargo, hay que estudiar más a fondo las características que provocan estas relaciones inversas y estudiar si pueden deberse a algún factor general y no regional, que produzca esta correlación negativa y que pueda usarse globalmente para introducirla, por ejemplo, en los modelos de descripción de los parámetros oceánicos.

9 | Resumen y conclusiones

A lo largo de este Trabajo de fin de Máster hemos completado el procedimiento de medida de las concentraciones de actividades de muestras de agua y de partículas pequeñas del par ^{210}Pb - ^{210}Po realizando la segunda deposición y su correspondiente medida mediante espectrometría alfa.

Tras proceder a la parte del estudio de las concentraciones de actividades iniciales en la columna de agua realizando las diferentes correcciones mediante las ecuaciones de Bateman incluyendo los términos respectivos al trazador interno ^{209}Po , hemos obtenido concentraciones de actividad negativas de ^{210}Po a lo largo de la columna de agua, valores los cuales no tienen sentido físico. Tras una exhaustiva comprobación de que todos los pasos se han seguido correctamente, hemos realizado una tercera deposición con su respectiva tercera medida con el fin de comprobar que no había habido algún fallo durante el proceso seguido. Sin embargo, los resultados coinciden con los que habíamos obtenido anteriormente. Por lo que, hemos llegado a la conclusión de que el problema se encontraba en una infraestimación del ^{210}Po correspondiente a la primera medida debido a que los detectores de Canberra empezaron a no medir correctamente.

Esto nos muestra lo crucial que es la primera medida en el procedimiento que hemos seguido con el fin de obtener perfiles de desequilibrio de ^{210}Pb - ^{210}Po en el océano y cómo circunstancias imprevistas, como la pandemia provocada por el COVID-19, pueden volverse un auténtico impedimento haciendo que al no poder estudiar dichas estaciones correctamente, toda la campaña de muestreo enfocada al desequilibrio de ^{210}Pb - ^{210}Po de COMICS II se ha visto perjudicada. Pero, al fin y al cabo, un resultado malo es un resultado y siempre se puede sacar alguna conclusión de él.

Tras completar el procedimiento de medida de las muestras de partículas pequeñas y comparándolas con las concentraciones de actividades de las muestras grandes, hemos comprobado que las partículas pequeñas presentan mayores concentraciones de estos radionúclidos que las partículas grandes, y además que el ^{210}Po se adhiere más eficientemente que el ^{210}Pb a las partículas.

Por otro lado, hemos puesto a punto un código de MATLAB que automatiza y optimiza el cálculo de los parámetros que hemos descrito a lo largo del trabajo a partir del modelo de una caja y hemos usado los perfiles de desequilibrio del par ^{210}Pb - ^{210}Po y del par ^{238}U - ^{234}Th que nos han proporcionado con el fin de poder mostrar la naturaleza del modelo y los parámetros que hemos descrito, y así poder calcular flujos de POC y velocidades medias de hundimiento usando el par ^{210}Pb - ^{210}Po y el par ^{238}U - ^{234}Th .

Hemos obtenido flujos de POC que muestran que una región como Georgia del Sur, localizada en las costas de Antártida, puede alcanzar flujos de POC similares a los observados en una región subtropical. Y obteniendo velocidades de hundimiento que aumentan con la profundidad, obteniendo datos a mayores profundidades con la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po debido a que la

pareja ^{238}U - ^{234}Th alcanza el equilibrio mucho antes por diferencias en sus comportamientos biofísicoquímicos y no permite calcular velocidades a mayor profundidad.

Por último, al buscar relaciones entre los distintos parámetros que hemos estudiado llegamos a la conclusión de que la velocidad de hundimiento de las partículas rige la eficiencia del exporte de POC desde la atmósfera hasta el fondo oceánico, y que no porque una zona sea más productiva, y por ende presentar valores de NPP mayores, consigue mayores exportes de POC, sino que los resultados nos han mostrado lo contrario y que para una correcta interpretación es necesario que se realicen más estudios sobre dichas zonas enfocado a las eficiencias de exporte de POC y los distintos parámetros que puedan estar involucrados en ese comportamiento.

Bibliografía

- Bacon, M. P., Belostock, R. A., Tecotzky, M., Turekian, K. K., and Spencer, D. W. (1988). Lead-210 and polonium-210 in ocean water profiles of the continental shelf and slope south of New England. *Continental Shelf Research*, 8(5-7):841–853.
- Bam, W. and Maiti, K. (2021). ^{210}Po - ^{210}Pb distribution and carbon export in the northern Gulf of Mexico continental slope. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 172:103535.
- Bateman, H. (1908). The solution of a system of differential equations occurring in the theory of radio-active transformations. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1908, 15:423–427.
- Buesseler, K. O. (1991). Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of particle flux? *Nature*, 353(6343):420–423.
- Buesseler, K. O., Cochran, J. K., Bacon, M. P., Livingston, H. D., Casso, S. A., Hirschberg, D., Hartman, M. C., and Fleer, A. P. (1992). Determination of thorium isotopes in seawater by nondestructive and radiochemical procedures. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 39(7-8):1103–1114.
- Catchen, G. L. (1984). Application of the equations of radioactive growth and decay to geochronological models and explicit solution of the equations by Laplace transformation. *Chemical geology*, 46(3):181–195.
- Ceballos-Romero, E., De Soto, F., Le Moigne, F. A., García-Tenorio, R., and Villa-Alfageme, M. (2018). ^{234}Th -Derived Particle Fluxes and Seasonal Variability: When Is the SS Assumption Reliable? Insights From a Novel Approach for Carbon Flux Simulation. *Geophysical Research Letters*, 45(24):13–414.
- Ceballos-Romero, E., Le Moigne, F. A., Henson, S., Marsay, C., Sanders, R., García-Tenorio, R., and Villa-Alfageme, M. (2016). Influence of bloom dynamics on Particle Export Efficiency in the North Atlantic: a comparative study of radioanalytical techniques and sediment traps. *Marine Chemistry*, 186:198–210.
- Chen, J., Wasserburg, G., Von Damm, K., and Edmond, J. (1986). The U-Th-Pb systematics in hot springs on the East Pacific Rise at 21 N and Guaymas Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(11):2467–2479.
- Feely, R. A., Sabine, C. L., Takahashi, T., Wanninkhof, R., et al. (2001). Uptake And Storage Of Carbon Dioxide In The Ocean: The Global CO_2 Survey. *OCEANOGRAPHY-WASHINGTON DC-OCEANOGRAPHY SOCIETY-*, 14(4):18–32.
- Fisher, N., Teyssie, J.-L., Krishnaswami, S., and Baskaran, M. (1987). Accumulation of Th, Pb, U, and Ra in marine phytoplankton and its geochemical significance 1. *Limnology and Oceanography*, 32(1):131–142.

- Fisher, N. S., Burns, K. A., Cherry, R., and Heyraud, M. (1983). Accumulation and cellular distribution of ^{241}Am , ^{210}Po , and ^{210}Pb in two marine algae. *Marine Ecology-Progress Series*, 11:233–237.
- Friedlingstein, P., Jones, M. W., O'Sullivan, M., Andrew, R. M., Bakker, D. C., Hauck, J., Le Qué-ré, C., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., et al. (2022). Global carbon budget 2021. *Earth System Science Data*, 14(4):1917–2005.
- Giering, S. L., Hosking, B., Briggs, N., and Iversen, M. H. (2020). The interpretation of particle size, shape, and carbon flux of marine particle images is strongly affected by the choice of particle detection algorithm. *Frontiers in Marine Science*, 7:564.
- Henson, S. (2018). RRS Discovery Cruise DY090, 23 May 2018–28 June 2018. Walvis Bay, Namibia–Cape Town, South Africa. COMICS2: Controls over ocean mesopelagic interior carbon storage.
- Henson, S. A., Sanders, R., Madsen, E., Morris, P. J., Le Moigne, F., and Quartly, G. D. (2011). A reduced estimate of the strength of the ocean's biological carbon pump. *Geophysical Research Letters*, 38(4).
- Hodge, V., Koide, M., and Goldberg, E. (1979). Particulate uranium, plutonium and polonium in the biogeochemistries of the coastal zone. *Nature*, 277(5693):206–209.
- International Atomic Energy Agency (1985). *Sediment K_d 's and concentration factors for radio-nuclides in the marine environment*. Technical Reports Series 247. IAEA, Vienna, Austria.
- International Atomic Energy Agency (2017). *The environmental behaviour of polonium*. Technical Reports Series 484. IAEA, Vienna, Austria.
- Johansson, L. Y. (2008). *Determination of Pb-210 and Po-210 in aqueous environmental samples*. PhD thesis, Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- Kim, S. H. and Hong, G.-H. (2019). On the role of ^{210}Bi in the apparent disequilibrium of ^{210}Pb – ^{210}Po at sea. *Journal of environmental radioactivity*, 208:106024.
- Knoll, G. F. (2019). *Radiation Detection And Measurement, 4th Edition, Chapter 8*. John Wiley & Sons.
- Ku, T.-L., Mathieu, G. G., and Knauss, K. G. (1977). Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep Sea Research*, 24(11):1005–1017.
- Lampitt, R. S., Boorman, B., Brown, L., Lucas, M., Salter, I., Sanders, R., Saw, K., Seeyave, S., Thomalla, S. J., and Turnewitsch, R. (2008). Particle export from the euphotic zone: Estimates using a novel drifting sediment trap, ^{234}Th and new production. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(11):1484–1502.
- Laufkötter, C., John, J. G., Stock, C. A., and Dunne, J. P. (2017). Temperature and oxygen dependence of the remineralization of organic matter. *Global Biogeochemical Cycles*, 31(7):1038–1050.

- Le Moigne, F. A., Villa-Alfageme, M., Sanders, R., Marsay, C., Henson, S., and García-Tenorio, R. (2013). Export of organic carbon and biominerals derived from ^{234}Th and ^{210}Po at the Porcupine Abyssal Plain. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 72:88–101.
- L'Annunziata, M. F. (2020). The atomic nucleus, nuclear radiation, and the interaction of radiation with matter. In *Handbook of Radioactivity Analysis, Chapter 1*. Elsevier.
- Maiti, K., Charette, M. A., Buesseler, K. O., and Kahru, M. (2013). An inverse relationship between production and export efficiency in the Southern Ocean. *Geophysical Research Letters*, 40(8):1557–1561.
- Masqué, P., Sanchez-Cabeza, J., Bruach, J., Palacios, E., and Canals, M. (2002). Balance and residence times of ^{210}Pb and ^{210}Po in surface waters of the northwestern Mediterranean Sea. *Continental Shelf Research*, 22(15):2127–2146.
- Meisel, S., Emeis, K.-C., Struck, U., and Kristen, I. (2011). Nutrient regime and upwelling in the northern Benguela since the middle Holocene in a global context – a multi-proxy approach. *Fossil Record*, 14(2):171–193.
- Mirion Technologies (Canberra). (2017). PIPS Detectors Passivated Implanted Planar Silicon Detectors.
- Mohrholz, V., Bartholomae, C., van der Plas, A., and Lass, H. (2008). The seasonal variability of the northern benguela undercurrent and its relation to the oxygen budget on the shelf. *Continental Shelf Research*, 28(3):424–441.
- Niedermiller, J. and Baskaran, M. (2019). Comparison of the scavenging intensity, remineralization and residence time of ^{210}Po and ^{210}Pb at key zones (biotic, sediment-water and hydrothermal) along the East Pacific GEOTRACES transect. *Journal of environmental radioactivity*, 198:165–188.
- Nozaki, Y. and Tsunogai, S. (1976). ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po disequilibria in the western North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 32(2):313–321.
- Nozaki, Y., Thomson, T., and Turekian, K. (1976). The distribution of ^{210}Pb and ^{210}Po in the surface waters of the Pacific Ocean. *Earth Planet Sci Lett*, 32:304.
- Passow, U. and Carlson, C. A. (2012). The biological pump in a high CO_2 world. *Marine Ecology Progress Series*, 470:249–271.
- Person, R., Vancoppenolle, M., and Aumont, O. (2020). Iron incorporation from seawater into Antarctic sea ice: A model study. *Global Biogeochemical Cycles*, 34(11):e2020GB006665.
- Sanders, R. J., Henson, S. A., Martin, A. P., Anderson, T. R., Bernardello, R., Enderlein, P., Fielding, S., Giering, S. L., Hartmann, M., Iversen, M., et al. (2016). Controls over ocean mesopelagic interior carbon storage (COMICS): fieldwork, synthesis, and modeling efforts. *Frontiers in Marine Science*, 3:136.

- Savoie, N., Benitez-Nelson, C., Burd, A. B., Cochran, J. K., Charette, M., Buesseler, K. O., Jackson, G. A., Roy-Barman, M., Schmidt, S., and Elskens, M. (2006). ^{234}Th sorption and export models in the water column: A review. *Marine Chemistry*, 100(3-4):234–249.
- Shannon, L. and Nelson, G. (1996). The Benguela: large scale features and processes and system variability. In *The south atlantic*, pages 163–210. Springer.
- Sholkovitz, E. R., Cochran, J. K., and Carey, A. E. (1983). Laboratory studies of the diagenesis and mobility of $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs in nearshore sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(8):1369–1379.
- Siegel, D. A., Buesseler, K. O., Behrenfeld, M. J., Benitez-Nelson, C. R., Boss, E., Brzezinski, M. A., Burd, A., Carlson, C. A., D'Asaro, E. A., Doney, S. C., et al. (2016). Prediction of the export and fate of global ocean net primary production: The EXPORTS science plan. *Frontiers in Marine Science*, 3:22.
- Stewart, G. M., Fowler, S. W., and Fisher, N. S. (2008). The bioaccumulation of U-and Th-series radionuclides in marine organisms. *Radioactivity in the Environment*, 13:269–305.
- Villa-Alfageme, M., De Soto, F., Le Moigne, F. A., Giering, S., Sanders, R., and García-Tenorio, R. (2014). Observations and modeling of slow-sinking particles in the twilight zone. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(11):1327–1342.
- Volk, T. and Hoffert, M. I. (1985). Ocean carbon pumps: Analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO_2 changes. *The carbon cycle and atmospheric CO_2 : natural variations Archean to present*, 32:99–110.

Anexos

A Códigos

I Modelado de perfiles de desequilibrio del par ^{210}Pb - ^{210}Po

- *Function*

```

%% Creación de la ecuación que vamos a modelar
function [Po210mod] = modeladoPbPo(depth,Po210exp,Pb210exp,delta_list,z0)
%Se define un vector vacío del 210Pomodelado.
Po210mod=zeros(length(depth),1);
%El primer valor modelado se toma como el primer experimental.
Po210mod(1)=Po210exp(1);
%Se define un vector vacío para los valores de la delta.
delta=zeros(length(depth),1);
%Separamos el valor de delta para antes y después de z0
%donde z0 es aproximadamente el fin de la capa de mezclas.
delta(depth<=z0)=delta_list(1);
delta(depth>z0)=delta_list(2);
%Calculamos h como la diferencia entre 2 profundidades consecutivas.
h=zeros(length(depth),1);
for i=2:length(depth)
    h(i)=depth(i)-depth(i-1);
end
%Aplicamos la relación recursiva del modelo de una caja.
for i=2:length(depth)
    Po210mod(i)=1./delta(i).*(delta(i-1).*Po210mod(i-1)+h(i).*(Pb210exp(
        i-1)-Po210mod(i-1)));
end
end

```

- *Script*

```

%% Código para el TFM

clear all
close all
clc
%% Cargamos el perfil a modelar
load('Perfil.mat')

% Semivida y constante de desintegración de 210Po
Tm=138.4;%d

```

```

lambdam=log(2)/Tm;%d^-1

%-----
% Las variables que se van a cargar son:
% depth----- Profundidad
% Pb210exp y sPb210exp---- Concentraciones de actividad y error de 210Pb
% Po210exp y sPo210exp---- Concentraciones de actividad y error de 210Po
% gPartPo y sgPartPo----- Concentraciones de actividad y error de 210Po
%                               en partículas
% ratio y sratio----- Ratio POC/210Po y error
%-----

%% Sección para eliminar puntos del perfil

%-----
% Descomentar en caso de querer eliminar puntos
% y colocar el valor de la posición del punto entre los []
% -----

% punto_que_queremos_quitar=[];
%
% depth(punto_que_queremos_quitar)=[];
% Pb210exp(punto_que_queremos_quitar)=[];
% sPb210exp(punto_que_queremos_quitar)=[];
% Po210exp(punto_que_queremos_quitar)=[];
% sPo210exp(punto_que_queremos_quitar)=[];
% gPartPo(punto_que_queremos_quitar)=[];
% sgPartPo(punto_que_queremos_quitar)=[];
% ratio(punto_que_queremos_quitar)=[];
% sratio(punto_que_queremos_quitar)=[];

%% Calculo de flujo de 210Po y flujo de POC

% Creamos las cajas que vamos a ir integrando
n=n(1);
profundidadesparaflujo=zeros(length(depth),1);
superficie=0; % primera caja contando desde 0
for i=1:length(profundidadesparaflujo)
    profundidadesparaflujo(i)=depth(i);
end
anchuracajas=zeros(length(depth),1);
anchuracajas(1)=profundidadesparaflujo(1)-superficie;
for i=2:length(anchuracajas)
    anchuracajas(i)=profundidadesparaflujo(i)-profundidadesparaflujo(i-1)
    );

```

```

end

% Creamos vectores
flujoPo=zeros(length(depth),1);%(Pb210exp(dpm/m^3)-Po210exp(dpm/m^3))*an_j
↳ churacaja(m)*lambdam(d^-1)
%dpm*m^-2*d^-1
sflujoPo=zeros(length(depth),1);
flujoC=zeros(length(depth),1); %mmol*m^-2*d^-1
sflujoC=zeros(length(depth),1);

%-----
% En algunas estaciones no disponemos de valores de ratios en todas las
% profundidades por lo que escogemos los valores que se encuentren más
% cerca. Asegurándonos posteriormente que tenga sentido
%-----

% lugardondequieravelocidad=[1 2 3 4 5 6 7 8];
if ratio(lugardondequieraratio)==0
    indicesdelugaresconratio=find(ratio);
    [val,idx]=min(abs(indicesdelugaresconratio-lugardondequieraratio));
    ratio(lugardondequieraratio)=ratio(lugardondequieraratio+val);
    sratio(lugardondequieraratio)=sratio(lugardondequieraratio+val);
end
if ratio(lugardondequieraratio)==0
    indicesdelugaresconratio=find(ratio);
    [val,idx]=min(abs(indicesdelugaresconratio-lugardondequieraratio));
    ratio(lugardondequieraratio)=ratio(lugardondequieraratio-val);
    sratio(lugardondequieraratio)=sratio(lugardondequieraratio-val);
end

% Diferencia entre 210Pb y 210Po, teniendo en cuenta que si es negativa
↳ no
% reste sino que su contribución sea cero
difPb210Po210=Pb210exp-Po210exp;
difPb210Po210v2=zeros(length(difPb210Po210),1);
sdifPb210Po210v2=sqrt((sPo210exp./Po210exp).^2+(sPb210exp./Pb210exp).^2);

for i=1:length(difPb210Po210)
    if difPb210Po210(i)<0
        difPb210Po210v2(i)=0;
    else
        difPb210Po210v2(i)=difPb210Po210(i);
    end
end
end

```

```

% Calculamos los flujos
for i=2:length(anchuracajas)
    flujoPo(1)=difPb210Po210v2(1).*anchuracajas(1)*lambdam*10;%dpm*m^-2*
    ↪ d^-1
    sflujoPo(1)=flujoPo(1)*(sdifPb210Po210v2(1)/difPb210Po210v2(1));
    flujoPo(i)=flujoPo(i-1)+difPb210Po210v2(i).*anchuracajas(i)*lambdam*
    ↪ 10;%dpm*m^-2*d^-1
    if difPb210Po210v2(i)==0
        sflujoPo(i)=sflujoPo(i-1);
    else
        sflujoPo(i)=sflujoPo(i-1)+flujoPo(i)*(sdifPb210Po210v2(i)/difPb210Po
    ↪ 210v2(i));
    end

    flujoC(1)=ratio(1)*flujoPo(1)./1000;%mmol*m^-2*d^-1
    if flujoC(1)==0
        sflujoC(1)=0;
    else
        sflujoC(1)=flujoC(1)*sqrt((sratio(1)/ratio(1)).^2+(sflujoPo(1)/flujo
    ↪ Po(1)).^2);
    end
    flujoC(i)=ratio(i)*flujoPo(i)./1000;%mmol*m^-2*d^-1
    if flujoC(i)==0
        sflujoC(i)=0;
    else
        sflujoC(i)=flujoC(i)*sqrt((sratio(i)/ratio(i)).^2+(sflujoPo(i)/flujo
    ↪ Po(i)).^2);
    end
end
end
%% Creamos la función a optimizar (chi_square)

%-----
% Para no asumir donde está z0 calculamos el valor de chi-square
% para todas las profundidades y aquel valor de z0 que minimice
% chi-square es el que tomaremos a priori.
%-----

% Creamos un vector que recoja los valores de Chi^2 reducido
lista_chi=zeros(length(depth),1);
% Creamos un vector que recoja los valores de cada pareja de delta
posibles_valores_delta=zeros(length(depth),2);

for i=1:length(depth) % Proceso iterativo para cada profundidad
    z0=depth(i);
    n=length(depth); % Número de grados de libertad de Chi^2 reducido

```

```

% Llamamos a la función modeladoPbPo creada en el Script
fun=@(delt) ((modeladoPbPo(depth,Po210exp,Pb210exp,delt,z0)-Po210exp)
↳ ) ./sPo210exp);
% Seleccionamos valor inicial y condiciones de contorno para optimizar
x0=[300];
lb=[0];
ub=[1000];
% Optimizamos el valor de la pareja delta
posibles_valores_delta(i,:)=lsqnonlin(fun,[500 1000]);
%Calculamos los valores de Po210modajuste con este z0
[Po210modajuste] = modeladoPbPo(depth,Po210exp,Pb210exp,posibles_val
↳ ores_delta(i,:),z0);
%Calculamos ahora el valor de chi square
chi_square_ajuste=1/n*sum(((Po210modajuste-Po210exp) ./sPo210exp).^2)
↳ );
lista_chi(i)=chi_square_ajuste;
end
% Calculamos en qué posición (j) se encuentra la profundidad que lo
↳ minimiza
[chi_square_ajuste j]=min(lista_chi);

% Primer filtro para comprobar que tiene sentido físico
if posibles_valores_delta(j,1)<1000 && posibles_valores_delta(j,2)<1000
↳ && depth(j)<500
    valor_delta=posibles_valores_delta(j);
    z0=depth(j);
else
    %buscamos los siguientes mínimos que sí lo satisfagan
    for i=2:length(lista_chi)
        lista_chi_ordenada = unique(lista_chi(:));
        j=find(lista_chi==lista_chi_ordenada(i));%número del mínimo
        if posibles_valores_delta(j,1)<1000 &&
↳ posibles_valores_delta(j,2)<1000 && depth(j)<500
            valor_delta=posibles_valores_delta(j);
            z0=depth(j);
            break
        end
    end
end
end

% Calculamos los valores de delta con este valor de z0 y el 210Po
↳ modelado
fun=@(delta) ((modeladoPbPo(depth,Po210exp,Pb210exp,delta,z0)-Po210exp)
↳ ./sPo210exp);

```

```

valores_delta=lsqnonlin(fun,[300 500]);
[Po210modajuste] =
↳ modeladoPbPo(depth,Po210exp,Pb210exp,valores_delta,z0);
% Asignamos un error del 15% de la medida
sPo210modajuste = 0.15*Po210modajuste;
chi_square_ajuste=1/n*sum((((Po210modajuste-Po210exp)./sPo210exp).^2));
%% Elección manual de z0 tras una previa interpretación del perfil

%-----
% Si los resultados que nos proporciona la optimización no se ajusta con
% lo que tendría sentido escogemos los valores manualmente, siempre y
% cuando que Chi^2 reducido no crezca demasiado
%-----
%
% fun=@(delta) ((modeladoPbPo(depth,Po210exp,Pb210exp,delta,z0)-Po210exp)
↳ )./sPo210exp);
% valores_delta=lsqnonlin(fun,[300 500]);
% [Po210modajuste] =
↳ modeladoPbPo(depth,Po210exp,Pb210exp,valores_delta,z0);
% sPo210modajuste = 0.15*Po210modajuste;
%
% chi_square_ajuste=1/n*sum((((Po210modajuste-Po210exp)./sPo210exp).^2));
%
%-----
% Con esto ya hemos obtenido el valor z0 que minimiza Chi^2 reducido
% que tiene sentido físico, así como la pareja de valores de delta
%-----

%% Recogemos los valores de delta para antes y después de z0.

v1=valores_delta(1);
v2=valores_delta(2);
formatSpec = 'Los valores de delta para z0= %4.2f son: %4.2f y %8.3f
↳ \n';
fprintf(formatSpec,z0,v1,v2)

%% Representamos los perfiles
% Representación de los datos experimentales
f=figure;

plot(Po210exp, depth,'^-b','LineWidth',1.4)
hold on
errorbar(Po210exp,depth,sPo210exp,'horizontal','k');
plot (Pb210exp, depth,'^-r','LineWidth',1.4)
errorbar(Pb210exp,depth,sPb210exp,'horizontal','k');

```

```

xlabel('Measured (dpm/100L)')
ylabel('Depth (m)')
set(gca, 'YDir', 'reverse')
box off

set(gca, ...
    'XMinorTick' , 'on' , ...
    'YMinorTick' , 'on', 'XAxisLocation', 'top')
xlabel('Measured (dpm/100L)')
axis([0 30 0 1000])

% Representación de los datos modelados
plot (Po210modajuste, depth, '-k', 'Linewidth',0.7);

legend('^{210}Po_{EXP}', '', '^{210}Pb_{EXP}', '', '^{210}Po_{MOD}', 'Locatio
    ↵ n', 'southeast')
dim = [.1 .5 .3 .3];

% Líneas de código para asignar un tamaño a la imagen y guardarlas
f.Position = [100 100 500 600];
str=string('Muestra');
saveas(gcf,str,'png')
%% Calculo de la velocidad

%-----
% En algunas estaciones no disponemos de valores de partículas en todas
% las profundidades por lo que escogemos los valores que se encuentren
% más cerca. Asegurándonos posteriormente que tenga sentido
%-----

% lugardondequieravelocidad=[1 2 3 4 5 6 7 8];
if gPartPo(lugardondequieravelocidad)==0
    indicesdelugaresconpart=find(gPartPo);
    [val,idx]=min(abs(indicesdelugaresconpart-lugardondequieravelocidad)
    ↵ );
    gPartPo(lugardondequieravelocidad)=gPartPo(lugardondequieravelocidad
    ↵ +val);
    sgPartPo(lugardondequieravelocidad)=sgPartPo(lugardondequieravelocid
    ↵ ad+val);
end
if gPartPo(lugardondequieravelocidad)==0
    indicesdelugaresconpart=find(gPartPo);

```

```

[val, idx]=min(abs(indicesdelugaresconpart-lugardondequieravelocidad) ,
↳ );
gPartPo(lugardondequieravelocidad)=gPartPo(lugardondequieravelocidad ,
↳ -val);
sgPartPo(lugardondequieravelocidad)=sgPartPo(lugardondequieravelocid ,
↳ ad-val);
end

% Calculamos la velocidad para aquellas profundidades por debajo de z0
sinking_velocities=zeros(length(depth),1);
error_sinking_velocities=zeros(length(depth),1);

for i=1:length(depth)
    if gPartPo(i)==0
        sinking_velocities(i)=0;
        error_sinking_velocities(i)=0;

    elseif depth(i)<=z0 && gPartPo(i)~=0
        sinking_velocities(i)=lambdam.*valores_delta(1).*Po210modajuste( ,
↳ i)./gPartPo(i);
        error_sinking_velocities(i)=sinking_velocities(i)*sqrt((sPo210mo ,
↳ dajuste(i)./Po210modajuste(i)).^2+(sgPartPo(i)./gPartPo(i)). ,
↳ ^2);

    else depth(i)>z0 && gPartPo(i)~=0
        sinking_velocities(i)=lambdam.*valores_delta(2).*Po210modajuste( ,
↳ i)./gPartPo(i);
        error_sinking_velocities(i)=sinking_velocities(i)*sqrt((sPo210mo ,
↳ dajuste(i)./Po210modajuste(i)).^2+(sgPartPo(i)./gPartPo(i)). ,
↳ ^2);

    end
end

% Creamos dos matrices para facilitar la lectura de los resultados
lugarv=find(sinking_velocities);
Matriz_velocidad=zeros(length(lugarv),7);
delta=zeros(length(depth),1);
for i=1:length(depth)
    if depth(i)<=z0
        delta(i)=v1;
    else
        delta(i)=v2;
    end
end
end

```

```

for i=1:length(lugarv)
    Matriz_velocidad(i,1)=depth(lugarv(i));
    Matriz_velocidad(i,2)=z0;
    Matriz_velocidad(i,3)=delta(i);
    Matriz_velocidad(i,4)=gPartPo(lugarv(i));
    Matriz_velocidad(i,5)=sinking_velocities(lugarv(i));
    Matriz_velocidad(i,6)=error_sinking_velocities(lugarv(i));
    Matriz_velocidad(i,7)=chi_square_ajuste;
end

Matriz_flujos=zeros(length(depth),7);
    Matriz_flujos(:,1)=depth;
    Matriz_flujos(:,4)=ratio;
    Matriz_flujos(:,5)=sratio;
    Matriz_flujos(:,6)=flujoPo;
    Matriz_flujos(:,7)=sflujoPo;
    Matriz_flujos(:,8)=flujoC;
    Matriz_flujos(:,9)=sflujoC;

%% Por último guardamos los resultados
save(fullfile('Resultados.m'))

```

II NPP

```

%% Leer archivos xyz y obtener valores para unas coordenadas y fecha
clear all
close all
clc

%-----
% Nos descargamos de la página: http://orca.science.oregonstate.edu/...
% 1080.by.2160.monthly.hdf.vgpm.m.chl.m.sst.php
% Seleccionando las casillas 2160 by 4320 files, 8day files y xyz files
%
% Incorporamos en la misma carpeta que este código los archivos que se
% descarguen, deben ser 46
%-----

% Vamos a leer cada uno de los archivos que se han descargado, es un
% proceso largo, pues son un total de 321926400 valores, como ejemplo
% detallado describo el caso para el año 2018

```

% En caso de usar datos de otro año solo hace falta cambiar el año

```
matriz1=readmatrix('vgpm.2018001.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz2=readmatrix('vgpm.2018009.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz3=readmatrix('vgpm.2018017.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz4=readmatrix('vgpm.2018025.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz5=readmatrix('vgpm.2018033.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz6=readmatrix('vgpm.2018041.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz7=readmatrix('vgpm.2018049.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz8=readmatrix('vgpm.2018057.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz9=readmatrix('vgpm.2018065.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz10=readmatrix('vgpm.2018073.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz11=readmatrix('vgpm.2018081.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz12=readmatrix('vgpm.2018089.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz13=readmatrix('vgpm.2018097.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz14=readmatrix('vgpm.2018105.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz15=readmatrix('vgpm.2018113.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz16=readmatrix('vgpm.2018121.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz17=readmatrix('vgpm.2018129.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz18=readmatrix('vgpm.2018137.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz19=readmatrix('vgpm.2018145.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz20=readmatrix('vgpm.2018153.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz21=readmatrix('vgpm.2018161.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz22=readmatrix('vgpm.2018169.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz23=readmatrix('vgpm.2018177.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz24=readmatrix('vgpm.2018185.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz25=readmatrix('vgpm.2018193.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz26=readmatrix('vgpm.2018201.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz27=readmatrix('vgpm.2018209.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz28=readmatrix('vgpm.2018217.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz29=readmatrix('vgpm.2018225.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz30=readmatrix('vgpm.2018233.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz31=readmatrix('vgpm.2018241.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz32=readmatrix('vgpm.2018249.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz33=readmatrix('vgpm.2018257.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz34=readmatrix('vgpm.2018265.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz35=readmatrix('vgpm.2018273.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz36=readmatrix('vgpm.2018281.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz37=readmatrix('vgpm.2018289.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz38=readmatrix('vgpm.2018297.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz39=readmatrix('vgpm.2018305.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz40=readmatrix('vgpm.2018313.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz41=readmatrix('vgpm.2018321.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz42=readmatrix('vgpm.2018329.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz43=readmatrix('vgpm.2018337.all.xyz', 'FileType', 'text');
```

```
matriz44=readmatrix('vgpm.2018345.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz45=readmatrix('vgpm.2018353.all.xyz', 'FileType', 'text');
matriz46=readmatrix('vgpm.2018361.all.xyz', 'FileType', 'text');

%% Elegimos unas coordenadas como LAT y LON

% Como ejemplo usamos las coordenadas de BS1-71
COORD=[-21.642715      9.510737];

LAT=COORD(1);
% Elegimos el valor más cercano que haya medido el satélite
[val,idx]=min(abs(matriz22(:,2)-LAT));
lat=matriz22(idx,2); % valor en latitud más cercado

LON=COORD(2);
% Elegimos el valor más cercano que haya medido el satélite
[val,idx]=min(abs(matriz22(:,1)-LON));
lon=matriz22(idx,1); % valor en longitud más cercado

%% Obtenemos los valores de NPP a lo largo del año en esas coordenadas

fechas=linspace(1,361,46);
NPP=zeros(46,1);

% En los valores del satélite la primera columna es la longitud y la
% segunda la latitud
n1=find(matriz1(:,1)==lon & matriz1(:,2)==lat);
NPP(1)=matriz1(n1,3);
n2=find(matriz2(:,1)==lon & matriz2(:,2)==lat);
NPP(2)=matriz2(n2,3);
n3=find(matriz3(:,1)==lon & matriz3(:,2)==lat);
NPP(3)=matriz3(n3,3);
n4=find(matriz4(:,1)==lon & matriz4(:,2)==lat);
NPP(4)=matriz4(n4,3);
n5=find(matriz5(:,1)==lon & matriz5(:,2)==lat);
NPP(5)=matriz5(n5,3);
n6=find(matriz6(:,1)==lon & matriz6(:,2)==lat);
NPP(6)=matriz6(n6,3);
n7=find(matriz7(:,1)==lon & matriz7(:,2)==lat);
NPP(7)=matriz7(n7,3);
n8=find(matriz8(:,1)==lon & matriz8(:,2)==lat);
NPP(8)=matriz8(n8,3);
n9=find(matriz9(:,1)==lon & matriz9(:,2)==lat);
NPP(9)=matriz9(n9,3);
n10=find(matriz10(:,1)==lon & matriz10(:,2)==lat);
```

```
NPP(10)=matriz10(n10,3);
n11=find(matriz11(:,1)==lon & matriz11(:,2)==lat);
NPP(11)=matriz11(n11,3);
n12=find(matriz12(:,1)==lon & matriz12(:,2)==lat);
NPP(12)=matriz12(n12,3);
n13=find(matriz13(:,1)==lon & matriz13(:,2)==lat);
NPP(13)=matriz13(n13,3);
n14=find(matriz14(:,1)==lon & matriz14(:,2)==lat);
NPP(14)=matriz14(n14,3);
n15=find(matriz15(:,1)==lon & matriz15(:,2)==lat);
NPP(15)=matriz15(n15,3);
n16=find(matriz16(:,1)==lon & matriz16(:,2)==lat);
NPP(16)=matriz16(n16,3);
n17=find(matriz17(:,1)==lon & matriz17(:,2)==lat);
NPP(17)=matriz17(n17,3);
n18=find(matriz18(:,1)==lon & matriz18(:,2)==lat);
NPP(18)=matriz18(n18,3);
n19=find(matriz19(:,1)==lon & matriz19(:,2)==lat);
NPP(19)=matriz19(n19,3);
n20=find(matriz20(:,1)==lon & matriz20(:,2)==lat);
NPP(20)=matriz20(n20,3);
n21=find(matriz21(:,1)==lon & matriz21(:,2)==lat);
NPP(21)=matriz21(n21,3);
n22=find(matriz22(:,1)==lon & matriz22(:,2)==lat);
NPP(22)=matriz22(n22,3);
n23=find(matriz23(:,1)==lon & matriz23(:,2)==lat);
NPP(23)=matriz23(n23,3);
n24=find(matriz24(:,1)==lon & matriz24(:,2)==lat);
NPP(24)=matriz24(n24,3);
n25=find(matriz25(:,1)==lon & matriz25(:,2)==lat);
NPP(25)=matriz25(n25,3);
n26=find(matriz26(:,1)==lon & matriz26(:,2)==lat);
NPP(26)=matriz26(n26,3);
n27=find(matriz27(:,1)==lon & matriz27(:,2)==lat);
NPP(27)=matriz27(n27,3);
n28=find(matriz28(:,1)==lon & matriz28(:,2)==lat);
NPP(28)=matriz28(n28,3);
n29=find(matriz29(:,1)==lon & matriz29(:,2)==lat);
NPP(29)=matriz29(n29,3);
n30=find(matriz30(:,1)==lon & matriz30(:,2)==lat);
NPP(30)=matriz30(n30,3);
n31=find(matriz31(:,1)==lon & matriz31(:,2)==lat);
NPP(31)=matriz31(n31,3);
n32=find(matriz32(:,1)==lon & matriz32(:,2)==lat);
NPP(32)=matriz32(n32,3);
```

```
n33=find(matriz33(:,1)==lon & matriz33(:,2)==lat);
NPP(33)=matriz33(n33,3);
n34=find(matriz34(:,1)==lon & matriz34(:,2)==lat);
NPP(34)=matriz34(n34,3);
n35=find(matriz35(:,1)==lon & matriz35(:,2)==lat);
NPP(35)=matriz35(n35,3);
n36=find(matriz36(:,1)==lon & matriz36(:,2)==lat);
NPP(36)=matriz36(n36,3);
n37=find(matriz37(:,1)==lon & matriz37(:,2)==lat);
NPP(37)=matriz37(n37,3);
n38=find(matriz38(:,1)==lon & matriz38(:,2)==lat);
NPP(38)=matriz38(n38,3);
n39=find(matriz39(:,1)==lon & matriz39(:,2)==lat);
NPP(39)=matriz39(n39,3);
n40=find(matriz40(:,1)==lon & matriz40(:,2)==lat);
NPP(40)=matriz40(n40,3);
n41=find(matriz41(:,1)==lon & matriz41(:,2)==lat);
NPP(41)=matriz41(n41,3);
n42=find(matriz42(:,1)==lon & matriz42(:,2)==lat);
NPP(42)=matriz42(n42,3);
n43=find(matriz43(:,1)==lon & matriz43(:,2)==lat);
NPP(43)=matriz43(n43,3);
n44=find(matriz44(:,1)==lon & matriz44(:,2)==lat);
NPP(44)=matriz44(n44,3);
n45=find(matriz45(:,1)==lon & matriz45(:,2)==lat);
NPP(45)=matriz45(n45,3);
n46=find(matriz46(:,1)==lon & matriz46(:,2)==lat);
NPP(46)=matriz46(n46,3);

%% Valores integrados 16 días

% Elegimos el rango de matrices que corresponden a esos 16 días. Si la
% medida fuese el día 17 de enero serían la 1, 2 y 3
rango=[1 2 3];
valores=[];

% Si el satélite no ha podido tomar datos asigna un -999
for i=1:length(rango)
    l=rango(i);
    if NPP(l)>0
        valores(i)=NPP(l);
    else
        valores(i)=0;
    end
end
end
```

% En caso de no tener algún valor preescindimos de él
valores(valores==0)=[] ;

Valor_NPP=mean(valores) % Valor en mgC m⁻² d⁻¹

B Tablas

I Datos de COMICS II

ID	²¹⁰ Po(<i>t</i> ₃)	²¹⁰ Po(<i>t</i> ₁)	²¹⁰ Po(Pb)(<i>t</i> ₁)	²¹⁰ Pb(<i>t</i> ₀)	²¹⁰ Po(<i>t</i> ₀)
	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)
28.5-10	11.8 ± 2.0	3.2 ± 0.3	5.8 ± 1.0	17 ± 3	-4.0 ± 1.0
28.5-50	9.1 ± 1.9	2.6 ± 0.3	4.4 ± 1.0	13 ± 3	-3.0 ± 1.0
28.5-75	8.4 ± 1.7	1.91 ± 0.24	4.1 ± 0.8	12.0 ± 2.5	-3.5 ± 0.9
28.5-100	7.2 ± 2.5	4.0 ± 0.3	3.5 ± 1.2	10 ± 4	0.8 ± 1.2
28.5-150	8 ± 3	5.2 ± 0.4	3.8 ± 1.4	11 ± 4	2.7 ± 1.4
28.5-1000	10.5 ± 1.9	6.1 ± 0.5	5.2 ± 0.9	15 ± 3	1.5 ± 1.0
6.6-5	3.9 ± 2.0	1.71 ± 0.16	1.7 ± 0.9	5 ± 3	-0.1 ± 0.9
6.6-10	14 ± 3	2.7 ± 0.3	6.3 ± 1.2	20 ± 4	-5.5 ± 1.2
6.6-75	5 ± 4	1.11 ± 0.10	2.2 ± 1.5	7 ± 5	-1.7 ± 1.5
6.6-100	7.4 ± 1.7	2.51 ± 0.22	3.3 ± 0.7	10.5 ± 2.4	-1.2 ± 0.8
6.6-350	12.7 ± 2.3	3.0 ± 0.3	5.7 ± 1.0	18 ± 3	-4.1 ± 1.0
6.6-500	15.5 ± 2.5	3.4 ± 0.3	6.9 ± 1.1	22 ± 4	-5.3 ± 1.1
11.6-50	10.4 ± 5	1.40 ± 0.18	2.6 ± 1.2	15 ± 7	-1.5 ± 1.2
11.6-75	8.6 ± 1.3	3.4 ± 0.3	2.2 ± 0.3	11.0 ± 1.7	1.5 ± 0.5
16.6-350	14 ± 6	4.5 ± 0.4	6.2 ± 2.5	20 ± 8	-3.1 ± 2.5
16.6-2500(2)	8.6 ± 1.8	3.0 ± 0.3	3.7 ± 0.8	12 ± 3	-0.9 ± 0.8
16.6-2500(3)	7.1 ± 2.4	0.126 ± 0.012	3.0 ± 1.0	10 ± 3	-4.3 ± 1.0
20.6-5	2.9 ± 2.4	4.4 ± 0.3	1.2 ± 1.0	4 ± 3	4.8 ± 1.0
20.6-10	3.6 ± 2.1	16.5 ± 1.2	1.6 ± 0.9	5 ± 3	22.1 ± 1.5
20.6-50	8.1 ± 1.3	4.2 ± 0.4	3.3 ± 0.5	11.4 ± 1.9	1.3 ± 0.7
20.6-100(1)	6.9 ± 2.1	4.7 ± 0.4	2.9 ± 0.9	10 ± 3	2.6 ± 1.0
20.6-100(2)	7.2 ± 2.4	3.6 ± 0.4	3.2 ± 1.1	10 ± 3	0.6 ± 1.1
20.6-150	4.4 ± 1.9	4.8 ± 0.4	1.8 ± 0.8	6 ± 3	4.4 ± 0.9
20.6-250	15.1 ± 2.3	4.0 ± 0.3	6.4 ± 1.0	21 ± 3	-3.5 ± 1.0
20.6-350	12 ± 6	5.3 ± 0.4	5.1 ± 2.3	17 ± 8	0.3 ± 2.4
20.6-500(1)	6 ± 3	4.4 ± 0.5	2.7 ± 1.2	9 ± 4	2.5 ± 1.3
20.6-500(2)	3 ± 3	2.2 ± 0.2	1.3 ± 1.1	5 ± 4	1.2 ± 1.1
20.6-1000	5.7 ± 2.1	4.3 ± 0.3	2.4 ± 0.9	8 ± 3	2.8 ± 1.0

Tabla B.I.1. Valores de las concentraciones en las distintas etapas del procedimiento de medida de las muestras de agua de COMICS II.

ID	$^{210}\text{Po}(t_3)$	$^{210}\text{Po}(t_1)$	$^{210}\text{Po}(\text{Pb})(t_1)$	$^{210}\text{Pb}(t_0)$	$^{210}\text{Po}(t_0)$
	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)
27.5.1-80	0.0438 ± 0.001	0.158 ± 0.007	0.0119 ± 0.0004	0.0513 ± 0.0017	0.20 ± 0.04
27.5.1-120	0.0598 ± 0.0027	0.148 ± 0.006	0.0161 ± 0.0007	0.070 ± 0.003	0.18 ± 0.04
27.5.1-200	0.0492 ± 0.003	0.285 ± 0.011	0.0133 ± 0.003	0.058 ± 0.003	0.37 ± 0.07
27.5.1-450	0.159 ± 0.013	0.286 ± 0.011	0.043 ± 0.003	0.186 ± 0.015	0.33 ± 0.07
29.5.1-30	0.195 ± 0.011	0.499 ± 0.019	0.051 ± 0.003	0.229 ± 0.013	0.60 ± 0.11
29.5.1-120	0.0441 ± 0.0022	0.224 ± 0.009	0.0115 ± 0.0006	0.0517 ± 0.0026	0.28 ± 0.05
29.5.1-200	0.072 ± 0.004	0.162 ± 0.006	0.0186 ± 0.0011	0.084 ± 0.005	0.19 ± 0.04
29.5.1-400	0.201 ± 0.016	0.25 ± 0.21	0.052 ± 0.004	0.236 ± 0.019	0.3 ± 1.5
4.6.1-80	0.0424 ± 0.0017	0.187 ± 0.008	0.0100 ± 0.0004	0.0497 ± 0.0019	0.23 ± 0.05
4.6.1-120	0.1388 ± 0.010	0.212 ± 0.008	0.0328 ± 0.0023	0.162 ± 0.012	0.23 ± 0.05
4.6.1-250	0.0186 ± 0.0009	0.284 ± 0.012	0.00441 ± 0.00022	0.0218 ± 0.0011	0.36 ± 0.07
4.6.1-400	0.0541 ± 0.0021	0.312 ± 0.012	0.0128 ± 0.0005	0.0634 ± 0.0025	0.39 ± 0.07
12.6.1-35	0.119 ± 0.003	1.31 ± 0.05	0.0237 ± 0.0007	0.140 ± 0.004	1.6 ± 0.3
12.6.1-75	0.0684 ± 0.0017	0.341 ± 0.013	0.0136 ± 0.0003	0.0800 ± 0.0020	0.41 ± 0.08
12.6.1-100	0.0576 ± 0.0018	0.314 ± 0.012	0.0125 ± 0.0003	0.0674 ± 0.0022	0.38 ± 0.07
12.6.1-250	0.0263 ± 0.0011	0.308 ± 0.012	0.00571 ± 0.00024	0.0307 ± 0.0013	0.39 ± 0.07
12.6.1-500	0.0300 ± 0.0014	0.335 ± 0.016	0.0067 ± 0.0003	0.0351 ± 0.0017	0.4 ± 1.0
15.6.1-35	0.0850 ± 0.0023	0.037 ± 0.004	0.0177 ± 0.0005	0.099 ± 0.003	0.024 ± 0.025
15.6.1-75	0.0555 ± 0.0015	0.277 ± 0.018	0.0116 ± 0.0003	0.0650 ± 0.0018	0.34 ± 0.11
15.6.1-100	0.0684 ± 0.0020	0.242 ± 0.010	0.0139 ± 0.0004	0.0799 ± 0.0024	0.29 ± 0.06
15.6.1-250	0.0224 ± 0.0009	0.294 ± 0.011	0.00456 ± 0.00019	0.0262 ± 0.0011	0.36 ± 0.07
15.6.1-500	0.0288 ± 0.0013	0.310 ± 0.012	0.0059 ± 0.0003	0.0337 ± 0.0015	0.38 ± 0.07
17.6.1-35	0.0647 ± 0.0023	0.643 ± 0.025	0.0128 ± 0.0005	0.078 ± 0.003	0.79 ± 0.15
17.6.1-75	0.0465 ± 0.0016	0.248 ± 0.010	0.0093 ± 0.0003	0.0545 ± 0.0018	0.30 ± 0.06
17.6.1-100	0.0531 ± 0.0022	0.387 ± 0.015	0.0103 ± 0.0004	0.062 ± 0.003	0.47 ± 0.09
17.6.1-250	0.0466 ± 0.0017	0.416 ± 0.021	0.0090 ± 0.0003	0.0546 ± 0.0020	0.51 ± 0.12
17.6.1-500	0.0092 ± 0.0007	0.015 ± 0.005	0.00183 ± 0.00013	0.0107 ± 0.0008	0.02 ± 0.03
21.6.1-35	0.0669 ± 0.0025	1.06 ± 0.04	0.0120 ± 0.0004	0.078 ± 0.003	1.279 ± 0.024
21.6.1-75	0.0501 ± 0.0020	0.346 ± 0.014	0.0090 ± 0.0004	0.0585 ± 0.0023	0.41 ± 0.08
21.6.1-100	0.0563 ± 0.0018	0.345 ± 0.014	0.0101 ± 0.0003	0.0659 ± 0.0021	0.41 ± 0.08
21.6.1-250	0.0282 ± 0.0016	0.288 ± 0.013	0.0050 ± 0.0003	0.0330 ± 0.0018	0.35 ± 0.08

Tabla B.I.2. Valores de las concentraciones en las distintas etapas del procedimiento de medida de las muestras de partículas pequeñas.

ID	$^{210}\text{Po}(t_3)$ (dpm /100 l)	$^{210}\text{Po}(t_1)$ (dpm /100 l)	$^{210}\text{Po}(\text{Pb})(t_1)$ (dpm /100 l)	$^{210}\text{Pb}(t_0)$ (dpm /100 l)	$^{210}\text{Po}(t_0)$ (dpm /100 l)
27.5.53-80	0.0148 ± 0.0010	0.018 pm 0.013	0.00430 ± 0.0003	0.016 ± 0.0012	0.020 ± 0.013
27.5.53-120	0.0140 ± 0.0009	0.015 ± 0.012	0.00410 ± 0.0003	0.0160 ± 0.0010	0.016 ± 0.012
27.5.53-200	0.0252 ± 0.0016	0.237 ± 0.011	0.00734 ± 0.0005	0.0287 ± 0.0018	0.320 ± 0.011
27.5.53-450	0.0234 ± 0.0019	0.095 ± 0.008	0.00683 ± 0.0006	0.0267 ± 0.0022	0.124 ± 0.008
29.5.53-30	0.0187 ± 0.0016	0.020 ± 0.016	0.00529 ± 0.0005	0.0213 ± 0.0019	0.020 ± 0.016
29.5.53-120	0.0159 ± 0.0010	0.028 ± 0.016	0.00451 ± 0.0003	0.0182 ± 0.0012	0.033 ± 0.016
29.5.53-200	0.0220 ± 0.0021	0.051 ± 0.020	0.00624 ± 0.0006	0.0251 ± 0.0024	0.062 ± 0.020
29.5.53-450	0.0175 ± 0.0012	0.028 ± 0.015	0.00503 ± 0.0004	0.0200 ± 0.0014	0.032 ± 0.015
4.6.53-30	0.0236 ± 0.0014	0.029 ± 0.022	0.00618 ± 0.0004	0.0269 ± 0.0016	0.030 ± 0.022
4.6.53-80	0.0332 ± 0.0021	0.038 ± 0.013	0.00869 ± 0.0005	0.0379 ± 0.0024	0.040 ± 0.013
4.6.53-120	0.0234 ± 0.0015	0.014 ± 0.016	0.00611 ± 0.0004	0.0266 ± 0.0017	0.011 ± 0.016
4.6.53-400	0.0228 ± 0.0017	0.016 ± 0.019	0.00597 ± 0.0005	0.0260 ± 0.0020	0.014 ± 0.019
9.6.53-20	0.0326 ± 0.0025	0.034 ± 0.022	0.00782 ± 0.0006	0.037 ± 0.003	0.035 ± 0.022
9.6.53-100	0.031 ± 0.003	0.029 ± 0.019	0.00744 ± 0.0006	0.035 ± 0.003	0.028 ± 0.019
9.6.53-250(1)	0.120 ± 0.010	0.047 ± 0.011	0.02889 ± 0.0024	0.137 ± 0.012	0.023 ± 0.012
9.6.53-250(2)	0.030 ± 0.003	0.112 ± 0.011	0.00723 ± 0.0007	0.034 ± 0.003	0.137 ± 0.011
12.6.53-35	0.068 ± 0.005	0.065 ± 0.03	0.01544 ± 0.0011	0.078 ± 0.005	0.06 ± 0.03
12.6.53-75	0.0250 ± 0.0021	0.017 ± 0.012	0.00566 ± 0.0005	0.0285 ± 0.0024	0.015 ± 0.012
12.6.53-100	0.035 ± 0.003	0.021 ± 0.021	0.00796 ± 0.0006	0.040 ± 0.003	0.017 ± 0.021
12.6.53-250	0.0115 ± 0.0018	0.022 ± 0.004	0.00296 ± 0.0005	0.0131 ± 0.0020	0.025 ± 0.004
12.6.53-500	0.0209 ± 0.0022	0.068 ± 0.006	0.00538 ± 0.0006	0.0239 ± 0.0025	0.084 ± 0.006
15.6.53-35	0.024 ± 0.003	0.024 ± 0.03	0.00589 ± 0.0007	0.028 ± 0.003	0.02 ± 0.03
15.6.53-75	0.0226 ± 0.0023	0.024 ± 0.03	0.00551 ± 0.0006	0.026 ± 0.003	0.02 ± 0.03
15.6.53-100	0.022 ± 0.003	0.125 ± 0.08	0.00543 ± 0.0007	0.025 ± 0.003	0.16 ± 0.08

Tabla B.I.3. Valores de las concentraciones en las distintas etapas del procedimiento de medida de las muestras de partículas grandes.

II Datos de COMICS I

ID	$^{210}\text{Po}(t_3)$	$^{210}\text{Po}(t_1)$	$^{210}\text{Po}(\text{Pb})(t_1)$	$^{210}\text{Pb}(t_0)$	$^{210}\text{Po}(t_0)$
	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)	(dpm /100 l)
15.11-5	7.3 ± 0.6	15.8 ± 1.2	6.1 ± 0.4	15.1 ± 1.2	18.3 ± 1.4
15.11-10	3.7 ± 0.4	5.4 ± 0.6	3.1 ± 0.3	7.6 ± 0.9	4.5 ± 0.7
15.11-50	4.2 ± 0.4	7.2 ± 0.6	3.4 ± 0.3	8.5 ± 0.7	7.3 ± 0.7
15.11-100	4.2 ± 0.4	5.8 ± 0.5	3.4 ± 0.3	8.4 ± 0.8	4.2 ± 0.6
15.11-150	6.4 ± 0.5	10.6 ± 0.8	3.8 ± 0.3	9.4 ± 0.8	11.8 ± 0.8
15.11-250	14.1 ± 1.5	8.2 ± 0.7	3.7 ± 0.8	9.0 ± 1.0	7.9 ± 1.0
15.11-350	6.7 ± 0.6	8.2 ± 1.5	4.0 ± 0.7	9.7 ± 0.9	7.4 ± 1.5
15.11-1000	7.2 ± 0.6	12.0 ± 0.8	4.2 ± 0.7	10.4 ± 0.9	13.5 ± 0.9
02.12-5	5.3 ± 0.4	8.2 ± 0.6	2.45 ± 0.18	6.6 ± 0.5	9.4 ± 0.7
02.12-10	4.1 ± 0.4	5.0 ± 0.5	1.86 ± 0.15	5.0 ± 0.4	5.1 ± 0.5
02.12-50	6.3 ± 0.4	6.4 ± 0.5	2.79 ± 0.15	7.5 ± 0.5	5.8 ± 0.5
02.12-75	6.7 ± 0.6	7.3 ± 0.5	3.02 ± 0.5	8.1 ± 0.7	7.0 ± 0.6
02.12-100	8.8 ± 0.6	6.1 ± 0.5	4.0 ± 0.5	10.7 ± 0.8	3.5 ± 0.5
02.12-150	8.6 ± 0.6	8.7 ± 0.6	3.9 ± 0.7	10.5 ± 0.8	7.9 ± 0.7
02.12-250	10.4 ± 0.4	8.4 ± 0.8	4.8 ± 0.7	12.8 ± 0.5	6.0 ± 0.8
02.12-350	10.8 ± 0.4	10.1 ± 0.8	5.0 ± 0.8	13.3 ± 0.5	8.5 ± 0.8
02.12-500	9.2 ± 0.5	10.5 ± 1.0	4.3 ± 0.7	11.3 ± 0.6	10.4 ± 1.0
02.12-1000	11.9 ± 0.5	13.5 ± 1.1	5.6 ± 0.9	14.6 ± 0.6	13.3 ± 1.1
12.12-5	6.1 ± 0.3	4.6 ± 0.7	2.60 ± 0.13	7.6 ± 0.4	3.1 ± 0.7
12.12-10	6.2 ± 0.3	3.3 ± 0.7	2.64 ± 0.12	7.7 ± 0.4	1.0 ± 0.7
12.12-50	6.2 ± 0.4	5.0 ± 0.6	2.62 ± 0.17	7.7 ± 0.5	3.8 ± 0.7
12.12-75	8.5 ± 0.3	9.2 ± 0.9	3.62 ± 0.12	10.5 ± 0.4	8.8 ± 0.9
12.12-100	9.4 ± 0.3	8.0 ± 0.7	4.17 ± 0.14	11.6 ± 0.4	6.3 ± 0.7
12.12-150	10.3 ± 0.4	10.6 ± 0.7	4.33 ± 0.14	12.6 ± 0.5	10.0 ± 0.7
12.12-250	5.4 ± 0.4	7.1 ± 0.6	2.41 ± 0.16	6.7 ± 0.5	7.7 ± 0.6
12.12-350	7.6 ± 0.3	14.5 ± 1.0	3.40 ± 0.13	9.5 ± 0.4	18.0 ± 1.0
12.12-500	9.6 ± 0.5	14.1 ± 1.0	4.25 ± 0.20	11.8 ± 0.6	16.0 ± 1.0
12.12-1000	10.4 ± 0.5	12.9 ± 1.0	5.76 ± 2.0	16.6 ± 0.6	11.3 ± 1.0

Tabla B.II.1. Valores de las concentraciones en las distintas etapas del procedimiento de medida de las muestras de agua de COMICS I.

ID	$^{210}\text{Pb}(t_0)$ (dpm / 100l)	$^{210}\text{Po}(t_0)$ (dpm / 100l)
17.11-1-5	0.5779 ± 0.03	1.511 3± 0.05
17.11-1-30	0.4273 ± 0.03	1.2874 ± 0.04
17.11-1-80	0.8284 ± 0.04	0.6642 ± 0.03
17.11-1-180	0.2482 ± 0.014	0.7128 ± 0.025
17.11-1-430	0.3639 ± 0.019	2.0262 ± 0.06
20.11-1-50	0.3100 ± 0.020	0.8830 ± 0.04
20.11-1-150	0.1535 ± 0.011	0.2716 ± 0.014
20.11-1-250	0.1832 ± 0.010	0.7643 ± 0.03
20.11-1-440	0.1489 ± 0.008	1.4229 ± 0.04
01.12-1-25	0.7554 ± 0.13	1.2765 ± 0.11
01.12-1-50	0.3544 ± 0.03	1.2499 ± 0.06
01.12-1-150	0.3988 ± 0.03	0.6199 ± 0.03
01.12-1-250	0.2033 ± 0.015	0.9398 ± 0.03
01.12-1-500	0.1603 ± 0.011	0.7444 ± 0.03
05.12-1-25	0.4278 ± 0.04	1.5024 ± 0.07
05.12-1-50	0.1426 ± 0.011	0.8307 ± 0.04
05.12-1-150	0.1555 ± 0.009	0.5679 ± 0.04
05.12-1-250	0.1645 ± 0.009	1.0303 ± 0.04
05.12-1-450	0.1481 ± 0.008	0.9322 ± 0.03
10.12-1-65	0.4510 ± 0.03	1.1372 ± 0.05
10.12-1-165	0.1499 ± 0.012	0.7768 ± 0.03
10.12-1-260	0.3495 ± 0.03	1.3404 ± 0.07
10.12-1-450	0.1828 ± 0.012	1.1248 ± 0.04

Tabla B.II.1. Valores de las concentraciones iniciales de las muestras de partículas pequeñas usando la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po en COMICS I.

ID	$^{210}\text{Pb}(t_0)$ (dpm / 100 l)	$^{210}\text{Po}(t_0)$ (dpm / 100 l)
17.11-53-5	0.044 ± 0.007	0.224 ± 0.015
17.11-53-30	0.080 ± 0.008	0.184 ± 0.010
17.11-53-80	0.033 ± 0.006	0.055 ± 0.005
17.11-53-180	0.019 ± 0.003	0.048 ± 0.004
17.11-53-430	0.016 ± 0.003	0.050 ± 0.006
20.11-53-25	0.056 ± 0.009	0.152 ± 0.014
20.11-53-50	0.048 ± 0.006	0.111 ± 0.008
20.11-53-150	0.023 ± 0.003	0.040 ± 0.004
20.11-53-250	0.033 ± 0.004	0.053 ± 0.005
20.11-53-440	0.020 ± 0.003	0.103 ± 0.008
01.12-53-25	0.081 ± 0.018	0.180 ± 0.020
01.12-53-50	0.03 ± 0.007	0.102 ± 0.008
01.12-53-150	0.053 ± 0.007	0.080 ± 0.007
01.12-53-250	0.013 ± 0.003	0.065 ± 0.005
01.12-53-450	0.0114 ± 0.0019	0.035 ± 0.004
05.12-53-25	0.053 ± 0.007	0.141 ± 0.016
05.12-53-50	0.028 ± 0.003	0.086 ± 0.011
05.12-53-150	0.0146 ± 0.0016	0.028 ± 0.04
05.12-53-250	0.0122 ± 0.0016	0.054 ± 0.004
05.12-53-450	0.022 ± 0.004	0.021 ± 0.003
10.12-53-65	0.019 ± 0.004	0.065 ± 0.006
10.12-53-165	0.024 ± 0.005	0.114 ± 0.011
10.12-53-260	0.058 ± 0.013	0.115 ± 0.012
10.12-53-450	0.011 ± 0.003	0.081 ± 0.007

Tabla B.II.2. Valores de las concentraciones iniciales de las muestras de partículas grandes usando la pareja ^{210}Pb - ^{210}Po en COMICS I.