

## OCEANOLOGIJA



# URAN U SEDIMENTU, ŠKOLJKAMA (MYTILUS SP.) I MORSKOJ VODI ŠIBENSKE LUKE

Vlado Cuculić<sup>1</sup>, Neven Cukrov<sup>1</sup>, Delko Barišić<sup>1</sup> i Marina Mlakar<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zavod za istraživanja mora i okoliša, Institut «Ruđer Bošković», Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Hrvatska (cuculic@irb.hr); (ncukrov@irb.hr); (dbarisic@irb.hr); (mlakar@irb.hr)

*Mjerenjem aktivnosti urana (<sup>238</sup>U) u sedimentu i školjkama (Mytilus sp.) njegove ukupne koncentracije u morskoj vodi istražen je utjecaj moderniziranog sustava za prekrcaj na promjene vrijednosti urana u morskom okolišu šibenske luke. Najveće aktivnosti <sup>238</sup>U (485±16 Bq kg<sup>-1</sup> suhe mase) zabilježene su u uzorcima sedimenta uzorkovanog na poziciji najbližoj terminalu. Najveće vrijednosti izmjerene u uzorcima sedimenta veće su od prirodno prisutnih te ukazuju na utjecaj lučkih djelatnosti. Omjeri aktivnosti <sup>238</sup>U/<sup>226</sup>Ra u uzorcima sedimenta ipak pokazuju trend smanjivanja unosa fosfatne rude. Uzorci školjaka pokazali su aktivnosti od 12,1±2.9 do 19,4±7,2 Bq kg<sup>-1</sup> suhe mase, što je malo iznad onih koje imaju školjke za jelo. Koncentracije ukupnog urana u morskoj vodi na razini su onih koje su izmjerene u čistoj morskoj vodi (2,1±0,2 µg L<sup>-1</sup>), dok je povišena koncentracija ukupnog urana (3,1±0,2 µg L<sup>-1</sup>) izmjerena u uzorku morske vode uzetom neposredno iznad dna, na mjestu najbližem terminalu. Nakon što je 1988. godine moderniziran sustav za prekrcaj šibenske luke, znatno se smanjio unos fosfatne rude u morski okoliš, a time i koncentracije urana u morskoj vodi. Međutim, nađene su povećane aktivnosti urana u dubljim slojevima sedimenta i u školjkama.*

## Uvod

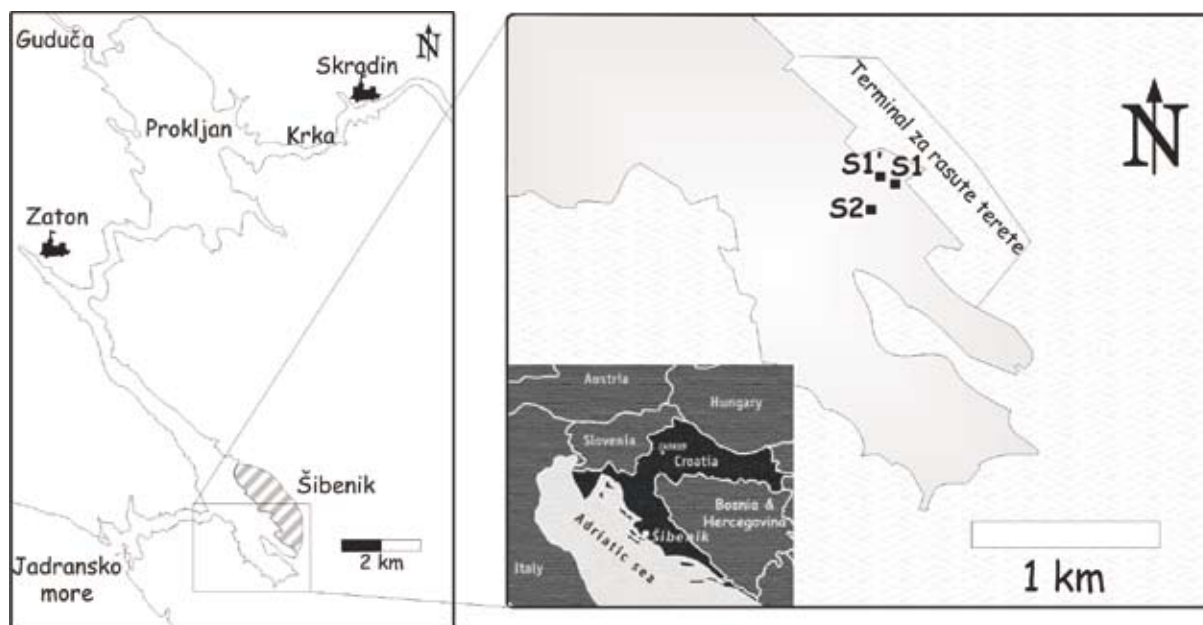
Šibenik je glavna hrvatska luka za uvoz fosfatne rude, a ta je ruda glavni izvor radioaktivnog materijala u donjem dijelu estuarija rijeke Krke i šibenske luke. Fosfati koji se koriste za proizvodnju fosfatnih gnojiva sadrže povišenu radioaktivnost koja se većim dijelom sastoji od produkata raspada <sup>238</sup>U niza [1]. Prvi transporti fosfatne rude u šibensku luku započeli su 1966. godine [2]. Najveći promet zabilježen je 1988. godine (740 000 tona), s prekidom od 1992. do 1995. radi Domovinskog rata. Godine 2003. promet fosfatnih ruda pao je na približno 300 000 tona. Godine 1988. sagrađen je moderni, zatvoreni sustav za prekrcaj broskog tereta u terminalu šibenske luke te se od tada unos fosfatne rude u more znatno smanjio.

U ovom radu prikazane su i uspoređene s onima iz literature koncentracije urana u sedimentu, školjakama (*Mytilus sp.*) i morskoj vodi iz donjeg dijela estuarija rijeke Krke i šibenske luke. Također je raspravljen utjecaj novog terminala na promjene koncentracije urana u akvatoriju šibenske luke.

## EKSPERIMENTALNI DIO

### Mjesta uzorkovanja i priprema uzoraka

Uzorci sedimenta i školjaka prikupljeni su 2003. i 2004. godine, a uzorci morske vode u listopadu 2004. Morska voda uzorkovana je na dvama mjestima (S1, S2), a sediment je uzet s tri (S1, S1' i S2) (sl. 1). Mjesto uzorkovanja S1 (N 43°43'.672, E 15°53'.874; najveća dubina = 10 m) bilo je 20 m udaljeno od terminala, dok je mjesto uzorkovanja S1' (N 43°43'.668, E 15°53'.851; najveća dubina = 20 m) bilo 30 m zapadnije od S1 i imalo vrlo sličan sedimentarni sastav kao S1. Oba mjesta (S1 i S1') su na padini i formirana su od puno malih tokova sedimenta. Brzina bioturbacije u ovom području je zanemariva. Detaljni postupak oko pripreme sedimenta za mjerenje opisan je u literaturi [3]. Mjesto uzorkovanja S2 (N 43°43'.580, E 15°53'.782; najveća dubina = 14,5 m) nalazi se 220 m od terminala za prekrcaj i 210 m od mjesta uzorkovanja S1. S2 mjesto je na vrhu malog, potopljenog brijega i sadrži estuarijski sediment koji je pod utjecajem lučkih aktivnosti.



Slika 1. Karta s lokacijama uzorkovanja

Školjke (*Mytilus sp.*) su uzorkovane na 4-6 m dubine odmah ispod terminala za prekrcaj. Svaki put su ronci uzimali 2-4 kilograma mokre mase, a 90% školjaka bilo je od 3 do 5 cm dužine.

Uzorci morske vode uzeti su na dvijema pozicijama: 4 uzorka (4 dubine) na mjestu S1 (3, 5, 7 i 9,5 m) te na S2 (5, 9, 14 i 14,4 m). Ronci su uzimali uzorke [4] u prethodno oprane SIMAX Sklárny Kavalier boce od borosilikatnog stakla (Sázava, Češka Republika) s ukupnim obujmom 0,5 l. Salinitet je odmah određen Atago refraktometrom S-10E (Tokio, Japan). Vrijednosti saliniteta bile su u rasponu od 33 (3 m) do 36‰ za S1 te od 37 do 38‰ za S2 mjesto uzorkovanja. Uzorci

morske vode nisu filtrirani i zakiseljeni su na  $\text{pH} < 2,5$  suprapur dušičnom kiselinom (Merck, Darmstadt, Njemačka) na temperaturi od  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  radi stvaranja optimalnih uvjeta za mjerenje koncentracije ukupnog urana voltometrijskom analizom.

### **Eksperimentalni postupci**

Mjerenja urana u uzorcima sedimenta i školjaka obavljena gama spektrometrijom na HPGe detektoru s Canberra 8192 kanalnim analizatorom (Meriden, SAD). Cijeli postupak mjerenja do detalja je opisan u literaturi [3, 5, 6, 7]. Standardi za kalibraciju bili su IAEA morski sediment 306 i riječni sedimenti 313 i 314.

Prije mjerenja površina školjaka je očišćena i uzorci su stavljeni u mikrovalnu peć na  $1,5$  minutu. Meko tkivo je odvojeno, ocijeđeno i osušeno na  $106\text{ }^{\circ}\text{C}$  do konstantne mase. Suhi uzorci spremljeni su u specijalnu posudu i pohranjeni  $4$  tjedna da se postigne radiokemijska ravnoteža.

Mjerenje uzoraka morske vode izvedeno je elektranalitičkom tehnikom na ECO Chemie  $\mu$ AUTOLAB multimode potenciostatu upravljanom programom GPES 4.5, (Utrecht, Nizozemska). Upotrebljen je troelektrodni sustav Metrohm 663 VA STAND (Herissau, Švicarska).

Upotrebljena tehnika bila je voltometrija linearne promjene potencijala s katodnim otapanjem sa sljedećim parametrima: potencijal adsorpcije ( $E_{\text{ads}}$ ) =  $-0,1\text{ V}$ , vrijeme adsorpcije ( $t_{\text{ads}}$ ) =  $60\text{ s}$  s miješanjem otopine ( $3000 \pm 450\text{ min}^{-1}$ ), vrijeme uravnoteženja ( $t_{\text{eq}}$ ) =  $5\text{ s}$ , promjena potencijala ( $E_{\text{inc}}$ ) =  $2\text{ mV}$  i brzina snimanja ( $\nu$ ) =  $0,1\text{ V s}^{-1}$ .

Elektrokemijska metoda sinergetske adsorpcije, koja je u ovom radu korištena u mjerenjima koncentracije ukupnog urana u uzorcima morske vode, detaljno je opisana u literaturi [8, 9, 10]. Temelji se na stvaranju hidrofobnog miješanog kompleksa adsorbiranog na živinu kap, što dovodi do višestrukog povećanja koncentracije na kap u odnosu na onu u otopini, a time i višestruko povećane osjetljivosti.

### **Kemikalije i otopine**

Pripravljene su otopine liganada  $2 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$  2-tenoiltrifluoroacetona (TTA) i  $3,7\text{ mol L}^{-1}$  tri-*n*-butilfosfata (TBP) otapanjem odgovarajuće količine krute soli TTA i koncentrirane otopine TBP (Merck, Darmstadt, Njemačka) u deioniziranoj Milli-Q vodi (Millipore corp., Bedford, SAD). Otopina uranil perklorata ( $6,2 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ ) pripravljena je iz uranil nitrata i gravimetrijski standardizirana prema postupku detaljno opisanom u literaturi [11].

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Uzorci sedimenta i školjki

U tablici 1 prikazane su aktivnosti radionuklida  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  mjerenih u sedimentu sa S1, S1' i S2 mjesta uzorkovanja. Te aktivnosti bile su otprilike deset puta više na površini i trideset puta više na dubini sedimenta od 16 cm nego one u nezagađenim (9-17 Bq kg<sup>-1</sup>) obalnim sedimentima Jadranskog mora [12]. Aktivnosti  $^{238}\text{U}$  iz S2 mjesta bile su 3-4 puta niže od onih na S1 mjestu. S1' uzorak sedimenta služio je samo za određivanje raspodjele  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  prema granulometrijskim frakcijama.

U S1 uzorcima  $^{238}\text{U}$  aktivnosti od  $485 \pm 16$  u dubljem i  $145 \pm 12$  Bq kg<sup>-1</sup> u površinskom sloju sedimenta ukazuju da aktivnosti radionuklida u stupcu sedimenta ovise o unosu fosfatne rude u estuarijski okoliš.  $^{238}\text{U}$  aktivnost bila je do 30% niža u usporedbi s aktivnošću  $^{226}\text{Ra}$  (tab. 1). Omjer aktivnosti  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  je oko 0,7. Slični omjeri aktivnosti izmjereni su na dubini sedimenta od 5 cm na mjestu S2, dok su u dubljim slojevima sedimenta njihovi omjeri nešto veći od 1 (tab. 1). Ti omjeri aktivnosti također upućuju na smanjenje unosa fosfatne rude.

Tablica 1. Aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  u uzorcima sedimenta (suha masa) s 95%-tnom granicom pouzdanosti te  $^{238}\text{U} / ^{226}\text{Ra}$  omjeri aktivnosti

	dubina / cm	$^{226}\text{Ra}$ / Bq kg <sup>-1</sup>	$^{238}\text{U}$ / Bq kg <sup>-1</sup>	$^{238}\text{U} / ^{226}\text{Ra}$ omjeri aktivnosti
S1	0 - 2	193 ± 4	145 ± 12	0,75
	2 - 4	210 ± 3	139 ± 10	0,66
	4 - 6	246 ± 3	157 ± 10	0,64
	6 - 8	245 ± 3	177 ± 10	0,72
	8 - 10	312 ± 4	225 ± 10	0,71
	10 - 12	424 ± 4	333 ± 13	0,78
	12 - 14	403 ± 4	264 ± 12	0,66
	14 - 16	662 ± 6	485 ± 16	0,73
S2	0 - 3	58 ± 2	43 ± 5	0,74
	3 - 5	46 ± 1	38 ± 4	0,82
	5 - 7	48 ± 1	56 ± 5	1,16
	7 - 9	45 ± 1	50 ± 4	1,09
S1'	veličina zrna / mm			
	nesortirano	83 ± 2	87 ± 6	1,04
	2 - 0,063	121 ± 2	105 ± 7	0,86
	< 0,063	42 ± 1	61 ± 5	1,45

Na mjestu S1' aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  u nesortiranom sedimentu (tab. 1) bile su šest puta više od onih u nezagađenom obalnom sedimentu Jadrana (12). U granulometrijskoj frakciji od 2 i 0,063 mm aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  bile su više prema nesortiranom sedimentu. U frakciji veličine zrna ispod 0,063 mm aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  bile su najniže. U S1' nesortiranim uzorcima aktivnosti  $^{238}\text{U}$  i  $^{226}\text{Ra}$  bile su slične, dok su u frakciji veličine zrna između 2 i 0,063 mm aktivnosti  $^{238}\text{U}$  bile približno 14% niže u usporedbi s  $^{226}\text{Ra}$ .

U frakciji zrna manjeg od 0,063 mm aktivnosti  $^{238}\text{U}$  bile su oko 45% više u usporedbi s aktivnostima  $^{226}\text{Ra}$ . Ova frakcija (zrno manje od 0,063 mm) obično ima više aktivnosti, ali u ovom se slučaju izuzetak objašnjava time da je veličina zrna fosfatne rude uglavnom bila veća od 0,063 mm [13].

Razina aktivnosti  $^{238}\text{U}$  u sedimentima šibenske luke znatno se smanjila slijedeći smanjenje unosa fosfatne rude u more od 1988. godine. Međutim, 14 godina poslije aktivnosti su ipak više u usporedbi s razinama u obalnim sedimentima Jadrana [12].

Aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  mjerene u školjkama (*Mytilus sp.*) prikazani su u tablici 2. Aktivnosti  $^{238}\text{U}$  bile su u rasponu od  $12,1 \pm 2,9$  do  $19,4 \pm 7,1$  Bq kg<sup>-1</sup> suhe mase. Ove aktivnosti bile su nekoliko puta veće od onih u školjkama za jelo (2-3 Bq kg<sup>-1</sup> suhe mase) koje su prikupljene 5 km uzvodno [14].

Tablica 2. Eksperimentalni podaci iz uzoraka školjaka. Aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{238}\text{U}$  izraženi prema suhoj masi s 95%-tnom granicom pouzdanosti

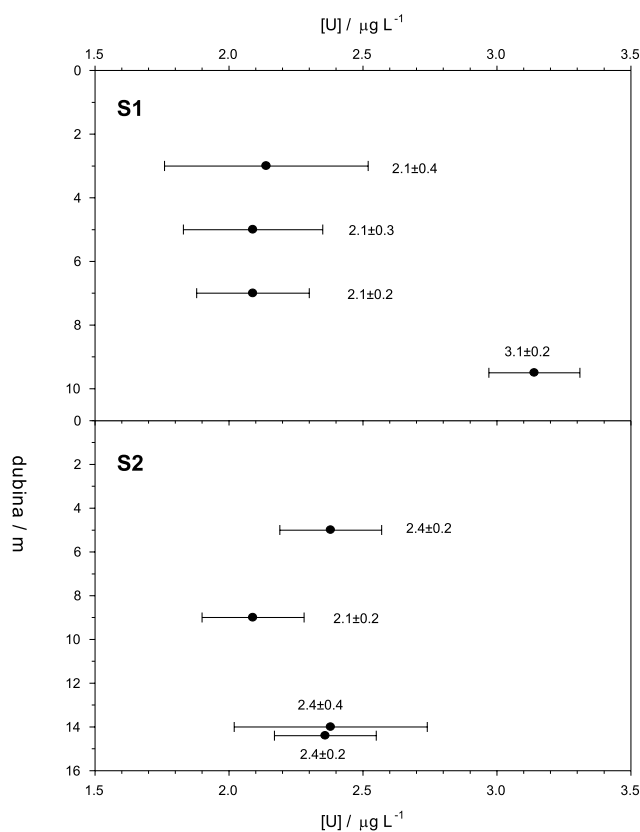
Dani uzorkovanja	23.04.2003.	29.10.2003.	16.04.2004.	31.10.2004.
Svježi uzorak / g	2 035	3 482	2 173	4 449
Ljuštura / g	1 015	1 591	925	1 810
Svježi uzorak / ljuštura	2,01	2,19	2,35	2,46
Tkivo i voda / g	606	698	250	800
Morska voda / g	414	1 193	998	1 839
Prije sušenja / g	567	630	208	765
Osušena masa / g	62	126	40	171
Koncentracijski faktor	9,20	5,01	5,23	4,48
$^{226}\text{Ra}$ / Bq kg <sup>-1</sup>	$5,9 \pm 1,1$	$2,6 \pm 0,7$	$6,5 \pm 1,6$	$1,9 \pm 0,5$
$^{238}\text{U}$ / Bq kg <sup>-1</sup>	$13,4 \pm 4,8$	$13,5 \pm 3,9$	$19,4 \pm 7,2$	$12,1 \pm 2,9$

Aktivnosti  $^{238}\text{U}$  u sedimentu više su od onih u školjkama (tab. 1, 2). Uzimajući u obzir da biota ima ograničen životni vijek u kojem uzima radionuklide, kontaminacija sedimenta je stalna (smanjuje se samo sporim procesima kao što su disperzija i razrjeđenje).

## Uzorci morske vode

Koncentracije ukupnog urana u uzorcima morske vode (sl. 2) leže između 2,1 i 3,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  na S1 mjestu uzorkovanja (najveća dubina = 10 m). Najveća koncentracija urana ( $3,1 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) nađena je u uzorku uzetom 0,5 m iznad dna na 9,5 m ( $S = 36\text{‰}$ ). Niže koncentracije urana (oko  $2,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) izmjerene su u trima gornjim slojevima (dubine 3, 5 i 7 m) i nema značajne statističke razlike među njima. Međutim, ta razlika postoji između najdubljeg (9,5 m) i plićih uzoraka (sl. 2). Plići uzorci (3, 5 i 7 m) su morska voda saliniteta od 33 do 36‰ i koncentracije ukupnog urana leže unutar onih za obalne morske uzorke od 1,3 do  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  [15]. Najveća koncentracija ( $3,1 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) vjerojatno je rezultat ravnoteže između sedimenta i vodenog stupca iznad, kao i prisutnosti veće količine suspendiranog materijala u pridnenom sloju morske vode (tab. 1). Treba uzeti u obzir da je S1 mjesto najbliže terminalu, prema tome tu je najveći utjecaj unosa fosfatne rude na sastav sedimenta. Ova koncentracija ukupnog urana ( $3,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) još uvijek se nalazi unutar prirodnih koncentracija urana u morskoj vodi [16].

Koncentracije ukupnog urana u morskoj vodi na S2 mjestu uzorkovanja (5, 9, 14 i 14,4 m; najveća dubina = 14,5 m) nalaze se između 2,1 i  $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$  (sl. 2) te imaju gotovo jednake vrijednosti s plićim uzorcima sa S1 mjesta bez statistički značajne razlike.



Slika 2. Koncentracije ukupnog urana u uzorcima morske vode s 95%-tnom granicom pouzdanosti



Radi veće udaljenosti od terminala, pretpostavljeno je da na S2 mjesto uzorkovanja nije utjecao prekrcaj fosfatne rude radi konfiguracije dna (objašnjeno u eksperimentalnom dijelu). Ova pretpostavka potvrđena je mjerenjem aktivnosti urana u S1 i S2 uzorcima sedimenta (tab. 1). Uzorci uzeti na S2 pokazuju normalne koncentracije urana ( $2,4 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) koje su karakteristične za prirodne, nezagađene morske uzorke, čije koncentracije leže između  $2,9 \pm 0,2$  i  $5,3 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  [15, 16].

Koncentracije ukupnog urana u uzorcima sa S1 i S2 (sl. 2) približno su tri puta niže od onih opisanih u literaturi:  $6,7 \pm 1,2 \mu\text{g L}^{-1}$  [9,17],  $5,7 \pm 1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  i  $6,2 \pm 1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  [11].

## Zaključci

Mjerenjem aktivnosti urana ( $^{238}\text{U}$ ) u sedimentu i školjkama (*Mytilus sp.*) i njegove ukupne koncentracije u morskoj vodi istražen je utjecaj moderniziranog sustava za prekrcaj na promjene vrijednosti urana u morskom okolišu šibenske luke.

Najveće aktivnosti  $^{238}\text{U}$  ( $485 \pm 16 \text{ Bq kg}^{-1}$  suhe mase) zabilježene su u uzorcima sedimenta uzorkovanog na poziciji najbližoj terminalu. Najveće vrijednosti izmjerene u uzorcima sedimenta nalaze se dosta iznad prirodno prisutnih ( $9\text{-}17 \text{ Bq kg}^{-1}$  suhe mase) te ukazuju na utjecaj lučkih djelatnosti. Omjeri aktivnosti  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  u uzorcima sedimenta ipak pokazuju trend smanjivanja unosa fosfatne rude. Uzorci školjaka pokazali su aktivnosti od  $12,1 \pm 2,9$  do  $19,4 \pm 7,2 \text{ Bq kg}^{-1}$  suhe mase, što je nešto iznad onih koje imaju konzumne školjke ( $2\text{-}3 \text{ Bq kg}^{-1}$  suhe mase).

Koncentracije ukupnog urana u morskoj vodi ( $2,1 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na razini su onih koje su izmjerene u čistoj morskoj vodi, dok je povišena koncentracija ukupnog urana ( $3,1 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) izmjerena u uzorku morske vode uzetom neposredno iznad dna na mjestu najbližem terminalu (S1).

Nakon što je 1988. godine moderniziran sustav za prekrcaj šibenske luke znatno se smanjio unos fosfatne rude u morski okoliš, a time i koncentracije urana u morskoj vodi. Međutim, nađene su povećane aktivnosti urana u dubljim slojevima sedimenta i u školjkama.

## Izvori

- [1] Barišić, D., S. Lulić, P. Miletić, 1992. Radium and Uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters. *Wat. Res.* 26, str. 607-611, Oxford.
- [2] Web site of the Port of Šibenik, <http://www.lukasibenik.hr/>, 2001.
- [3] Cuculić, V., N. Cukrov, D. Barišić, M. Mlakar, 2006. Uranium in sediments, mussels (*Mytilus sp.*) and seawater of the Krka river estuary. *J. Environ. Radioactivity* 85, str. 59-70, Amsterdam.
- [4] Kniewald, G., Ž. Kwokal, M. Branica, 1987. Marine sampling by scuba diving. 3. Sampling procedure for measurement of mercury concentrations in estuarine waters and seawater. *Mar. Chem.* 22, str. 343-352, Amsterdam.
- [5] Barišić, D., 1989. The determination of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  by gamma-spectrometry method at energies around 186 keV. *Proc. XV JDZZ Symp*, str. 91-94, Priština.
- [6] Marinez-Lobo, A., J. Palomares, 1991. On the determination of  $^{226}\text{Ra}$  in soils and uranium ores by direct gamma-ray spectrometry. *J. Radioanalytical Nucl. Chem.* 147, str. 225-234, Amsterdam.
- [7] Murray, A. S., M. J. Aitken, 1988. Analysis of low-level natural radioactivity in small mineral samples for use in thermoluminescence dating, using high-resolution gamma spectrometry. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 39, str. 145-158, Amsterdam.
- [8] Mlakar, M., M. Branica, 1989. Stripping voltammetric determination of trace levels of uranium by synergic adsorption. *Anal. Chim. Acta* 221, str. 279-287, Amsterdam.
- [9] Mlakar, M., M. Branica, 1994. Applicability of synergistic adsorption in electroanalysis of dissolved uranium in seawater. *Mar. Chem.* 46, str. 61-66, Amsterdam.
- [10] Mlakar, M., M. Lovrić, M. Branica, 1990. Theory of metal ions accumulation by synergistic adsorption at mercury electrodes. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55, str. 903-923, Prag.
- [11] Djogić, R., I. Pižeta, M. Branica, 2001. Electrochemical determination of dissolved uranium in Krka river estuary. *Wat. Res.* 35, str. 1915-1920, Oxford.
- [12] Barišić, D., A. Vertačnik, S. Lulić, G. Mihelčić, I. Sondi, M. Juračić, E. Prohić, R. Crmarić, 1996. Radiological characteristics of recent marine sediments of the Adriatic sea. *International Seminar on the Use of Isotope Techniques in Marine Environmental Studies*. Greece, IAEA-SR-194/8, str. 15-19, Athens.
- [13] Awadallah, R. M., A. E. Mohamed, N. T., El Hazek, M. Y., Hassan, 1998. Beneficiation of West Sibaiya Phosphate Ores by Flotation in Alkaline Media. *Metall. Mater. Trans. B-Proc. Metall. Mater. Proc. Sci.* 29B, str. 1149-1156, Warrendale.
- [14] Barišić, D., G. Kniewald, 2004. Radionuclides in mussels from the eastern Adriatic coast, Croatia – a case study of the Mediterranean musselwatch program. In: Briand, F. (Ed.), *Rapp. 37 Congress CIESM*, str. 170, Barcelona.

- [15] Veeh, H. H., 1967. Deposition of uranium from the ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 3, str. 145-150, Amsterdam.
- [16] Goldberg, E. D., W.S. Broecker, M. G. Gross, K. K. Turekian, 1971. Radioactivity in the Marine Environment. *Nat. Acad. Sci.*, str. 137-146, Washington DC.
- [17] Mlakar, M., 1988. Synergetic adsorption of uranium (VI) mixed ligand complexes at mercury drop electrode. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, str. 112-117, Zagreb.

Posvećeno pok. prof. dr.sc. Marku Branici

Vlado Cuculić, Neven Cukrov, Delko Barišić and Marina Mlakar

## URANIUM IN SEDIMENT, SHELLS AND SEA WATER OF THE ŠIBENIK PORT

### Summary

The response of an aquatic environment to the decrease of phosphate discharges from a technologically improved transshipment terminal, situated at the Croatian Adriatic coast in the port of Šibenik, has been assessed based on uranium activity and concentration in sediment, seawater and mussels *Mytilus sp.*. The highest  $^{238}\text{U}$  activities ( $485 \pm 16 \text{ Bq kg}^{-1}$  dry weight) were found in the sediment sample collected from the sampling site closest to the terminal. The maximum concentrations in the sediment samples are above the natural ranges and clearly indicate the harbour activities' influence. The  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  activity ratios in sediment samples demonstrate the decreasing trend of phosphate ore input. Mussel samples showed levels of  $^{238}\text{U}$  activities in the range from  $12.1 \pm 2.9$  to  $19.4 \pm 7.2 \text{ Bq kg}^{-1}$  dry weight, being thus slightly higher than in normally consumed mussels. Only the seawater, taken just above the bottom sediment at the sampling site closest to the terminal, shows a slightly higher uranium concentration ( $3.1 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) when compared to the samples taken in upper seawater layers ( $2.1 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) but is in the range of the concentration level of uranium in natural seawater. Since the transshipment terminal in the port of Šibenik was modernised in 1988, discharge of phosphate ore into the seawater was drastically reduced and, consequently, uranium concentration levels in seawater have decreased. However enhanced uranium activity levels are still found in deeper sediment layers samples and in mussel.