

# Radiološka karakterizacija srednjeg i južnog Jadrana

---

**Petrinec, Branko**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2010**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:953214>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-25**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET**  
**FIZIČKI ODSJEK**

**Branko Petrincec**

**RADIOLOŠKA KARAKTERIZACIJA**  
**SREDNJEG I JUŽNOG JADRANA**

**DOKTORSKI RAD**

Voditelj rada:  
dr. sc. Zdenko Franić, dipl. inž. fiz.

**Zagreb, 2010.**

Ovaj je rad izrađen u Jedinici za zaštitu od zračenja Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada pod vodstvom dr. sc. Zdenka Franića, u sklopu Sveučilišnoga poslijediplomskog studija pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvaljujem...

...mentoru dr. sc. Zdenku Franiću na stručnim savjetima te strpljenju tijekom izrade ovoga rada.

...dr. sc. Gordani Marović na roditeljskim savjetima i konstruktivnoj kritici.

...ravnateljici dr. sc. Ani Lucić Vrdoljak na razumijevanju i podršci.

...svim suradnicima Jedinice za zaštitu od zračenja na nesebičnoj pomoći oko pripreme uzoraka i obrade rezultata te svesrdnoj potpori.

...Nikolini Ilijanić s Hrvatskog geološkog instituta na velikodušnoj pomoći oko mineraloške analize i obrade rezultata.

...supruzi Tatjani na lekturi i korekturi rada.

...svima koji su na bilo koji način pomogli nastajanju ovoga rada.

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. MATERIJALI I METODE.....	15
2.1. In-situ gamaspektrometrija.....	15
2.2. Uzorkovanje i priprema uzoraka za mjerenja.....	16
2.2.1. Lokacije.....	16
2.2.2. Stijenje.....	19
2.2.3. Sedimenti.....	19
2.3. Gamaspektrometrija.....	21
2.3.1. Karakteristike korištenog gamaspektrometrijskog sustava.....	21
2.3.2. Osiguranje kvalitete kod gamaspektrometrijske analize uzoraka sedimenata.....	22
2.3.2.1. Izračun koncentracije aktivnosti uzorka i prikaz rezultata.....	23
2.3.2.3. Mjerna nesigurnost kod gamaspektrometrijskog mjerenja.....	28
2.3.2.4. Primjer izračuna koncentracije aktivnosti $^{137}\text{Cs}$ .....	34
2.4. Alfaspektrometrija.....	35
2.5. Rentgenska difraktometrija.....	36
2.5.1. Karakteristike rentgenske difraktometrije.....	36
2.5.2. Korištena metoda rentgenske difraktometrije.....	40
2.6. Metoda gubitka žarenjem (LOI).....	42
2.7. Granulometrija.....	43
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	44
3.1. In-situ gamaspektrometrija.....	44
3.2. Gamaspektrometrija.....	46
3.3. Alfaspektrometrija.....	64

3.4. Rentgenska difraktometrija.....	65
3.5. Metoda gubitka žarenjem (LOI).....	73
3.6. Granulometrija.....	75
3.7. Korelacije.....	83
4. ZAKLJUČAK.....	93
5. CITIRANA LITERATURA.....	96
6. PRILOZI.....	VIII
7. ŽIVOTOPIS.....	102
8. POPIS RADOVA.....	103

## RADIOLOŠKA KARAKTERIZACIJA SREDNJEG I JUŽNOG JADRANA

BRANKO PETRINEC

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada,  
Jedinica za zaštitu od zračenja,  
Ksaverska cesta 2, p.p. 291, 10001 Zagreb, Hrvatska

U ovom doktorskom radu prikazani su rezultati multidisciplinarnog istraživanja koji su unaprijedili spoznaje o raspodjeli koncentracija aktivnosti prirodnih i antropogenih radionuklida i o njihovom ukupnom inventaru u gornjim slojevima sedimenata srednjeg i južnog Jadrana. Rad je pridonio identifikaciji onih područja Jadrana koja su potencijalno osjetljivija na zagađivanje radioaktivnim tvarima.

Proučavao se proces sedimentacije suspendirane tvari u morskoj vodi i određivala se brzina prodiranja radiocezija kroz sedimente što je posredno dalo dodatne informacije o tzv. dubinskoj morskoj vodi i njezinom vremenu boravka u područjima jabučke i južnojadranske kotline.

Istraživala se i prirodna radioaktivnost okoliša na području otoka magmatskog sastava (Brusnik i Jabuka).

Načinjena je analiza radiološkog rizika za stanovništvo na području srednjeg i južnog Jadrana procjenom vanjskog indeksa rizika gama zračenja i ekvivalentne aktivnosti radija te procjenom radioekološke osjetljivosti mora i priobalja.

**Ključne riječi:**  $^{137}\text{Cs}$ , brzina doze, brzina sedimentacije, ekvivalent aktivnosti radija, radiobilježivač, radioekologija mora, vanjski indeks opasnosti

Mentor: dr. sc. Zdenko Franić, dipl. inž. fiz.

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Damir Bosnar, prof. dr. sc. Mladen Vrtar i dr.sc. Zdenko Franić

Rad prihvaćen: 11. svibnja 2010. na sjednici Vijeća Fizičkog odsjeka

**RADIOLOGICAL CHARACTERIZATION  
OF MIDDLE AND SOUTH ADRIATIC SEA**

**BRANKO PETRINEC**

Institute for Medical Research and Occupational Health,  
Radiation Protection Unit,  
Ksaverska cesta 2, P.O. Box 291, HR-10001 Zagreb, Croatia

In this dissertation are presented the results of multidisciplinary research that improved knowledge about distribution and activity concentrations of natural and anthropogenic radionuclides as well as their total inventories in top sediment of Middle and South Adriatic. Also, these investigations helped to identify those Adriatic areas that are more susceptible to radioactive contamination.

The sedimentation process of suspended matter in the sea-water has been investigated and radiocaesium penetration rate to lower sediments was estimated, which supplied additional information about deep water and its residence time in the areas of Jabuka and South-Adriatic pits.

Natural radioactivity of the islands of magmatic origin (Brusnik and Jabuka) has been investigated.

Analysis of radiological risk for population dwelling in the areas of the Middle and South Adriatic was performed using external hazard index of gamma radiation, radium equivalent activity and radioecological sensitivity as tools.

**Keywords:**  $^{137}\text{Cs}$ , dose rate, external hazard index, marine radioecology, radiotracer, radium equivalent activity, sedimentation rate

Menthor: dr. sc. Zdenko Franić, dipl. ing. fiz.

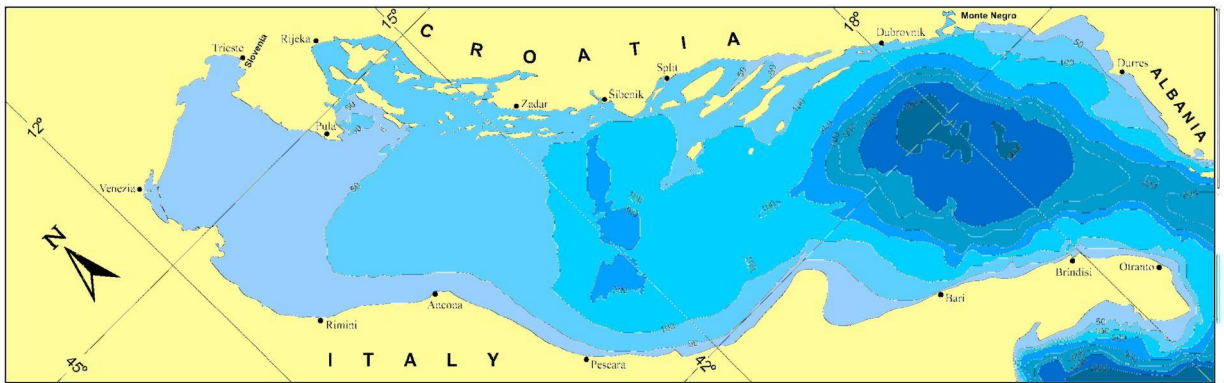
Reviewers: prof. dr. sc. Damir Bosnar, prof. dr. sc. Mladen Vrtar and dr.sc. Zdenko Franić

Thesis accepted: 11<sup>th</sup> May 2010



## 1. UVOD

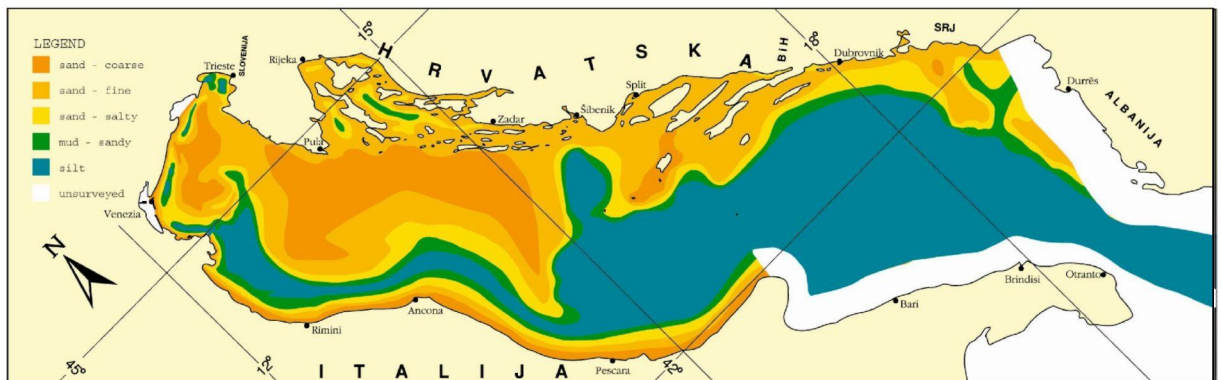
Jadransko more je epikontinentalno, poluzatvoreno more koje čini posebnu podregiju u mediteranskoj regiji. To je duboko razveden zaljev (dug oko 800 km i širok oko 200 km), smješten između Apeninskog i Balkanskog poluotoka, na geografskoj dužini između  $12^{\circ} 15' I$  i  $19^{\circ} 45' I$ , te na širini između  $39^{\circ} 45' S$  i  $45^{\circ} 45' S$  (Slika 1) (Leder, 2004.).



Slika 1. Batimetrijska karta Jadranskog mora (Leder, 2004.)

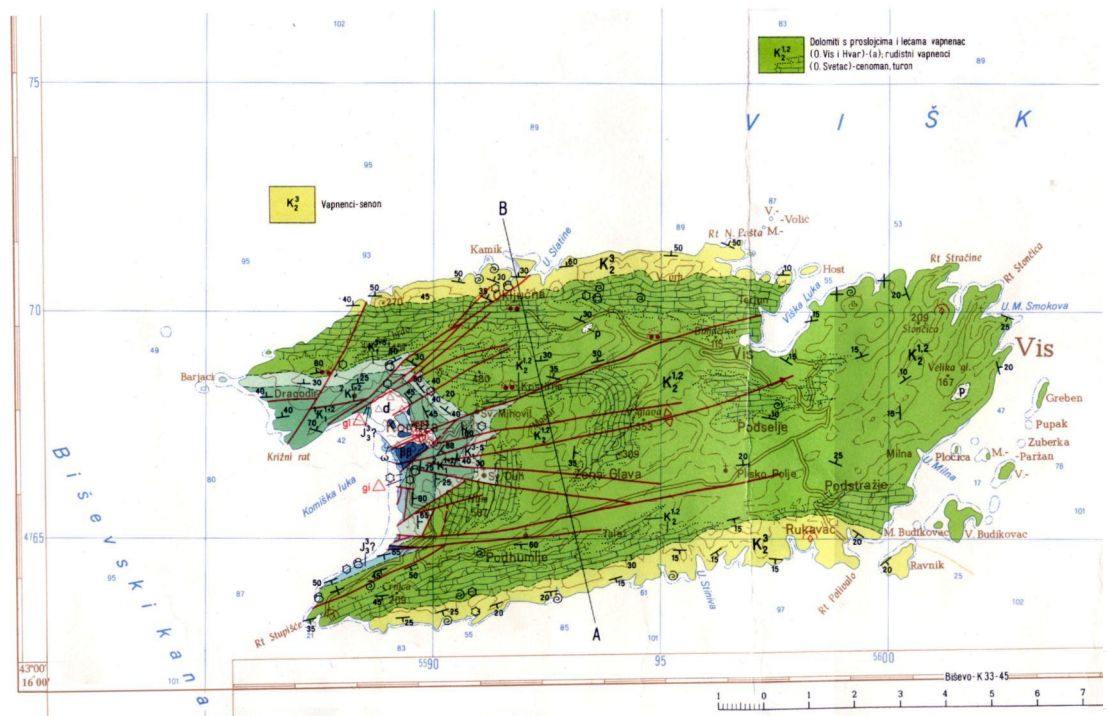
Južna granica Jadranskog mora uključuje i područje Otrantskih vrata s granicom koja se proteže od ušća rijeke Butrinto ( $39^{\circ} 44' N$ ) u Albaniji do rta Karagol na otoku Corfu, preko rta Kephali (ova dva rta su na geografskoj širini  $39^{\circ} 45' S$ ) sve do rta Santa Maria di Leuca (IHO, 1953.). Površina Jadranskog mora iznosi  $138595 \text{ km}^2$  (Buljan i Zore-Armanda, 1976.), a ukupna duljina jadranske obale (kopna i otoka) je 8281 km (Leder, 2005.). Područje hrvatskih otoka (slika 1) čini drugi po veličini arhipelag na Mediteranu. Hrvatski dio Jadranskog mora sa 79 otoka, 525 otočića i 642 stijene i preplavljene stijene (1246 ukupno) proteže se na 4398 km duljine otočne obale i 6278 km otočne dužine (Duplančić Leder i dr., 2004.). Najplići dio Jadranskoga mora nalazi se u Tršćanskom zaljevu, a najdublji na južnojadranskoj kotlini (1233 m).

Prema tipu sedimenata i njihovom podrijetlu razlikuju se dvije zone jadranskog dna: vanjska i priobalna. Vanjska zona pokriva područje dubokog mora, od otoka prema otvorenom moru, a podijeljena je na sjeverno pjeskovito područje i južno područje prekriveno miješanim sedimentima. Sjeverno područje zauzima cijeli sjeverni Jadran sve do linije spajanja Kornatskog otočja i Pescara. Morsko dno prekriveno je pijeskom te na nekim mjestima mješavinom pijeska, gline i mulja. (Slika 2) (Leder, 2004.).

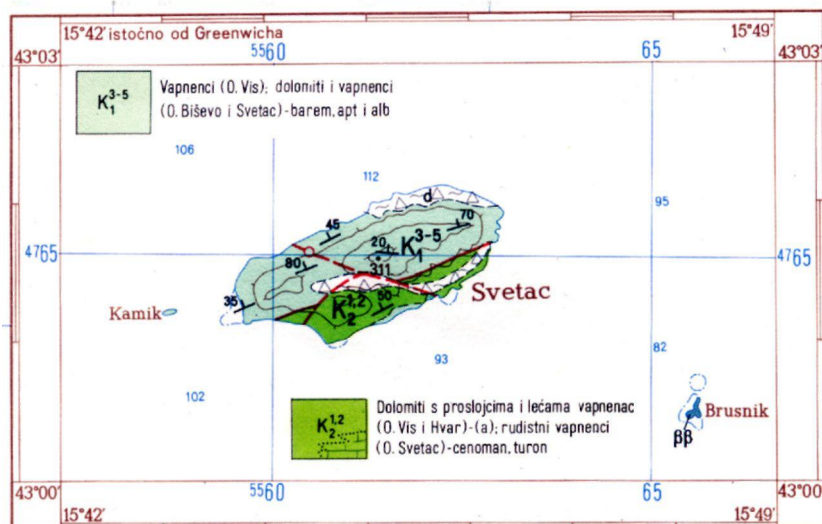


Slika 2. Karta teksture sedimenata uzorkovanih na dosadašnjim istraživanjima (Leder, 2004.)

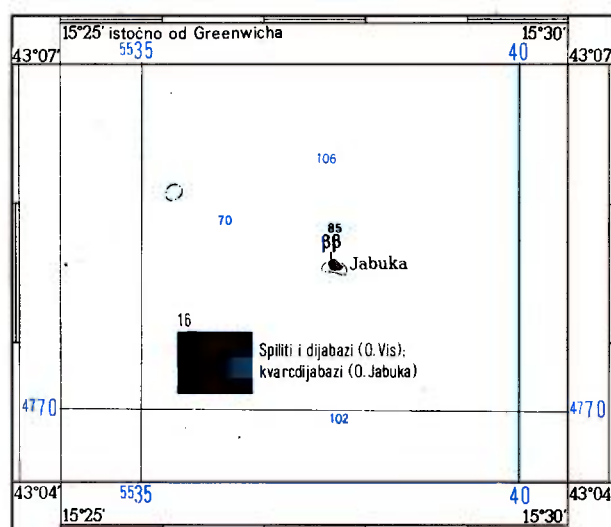
Središnji dio Jadranskoga mora također ima zanimljive geološke karakteristike, kao što je pojava magmatskog stijenja na otocima Jabuka i Brusnik (Slika 3), što je općenito iznimno rijetko na površinskom dijelu Jadranskoga mora. Nedavno su, osim na Jabuci i Brusniku, pronađene nove lokacije s magmatskim stijenjem u Jadranskom moru. (Juračić i dr., 2004.). Opće je poznato da je stijenje magmatskog podrijetla povezano s povišenom razinom osnovnog zračenja dok se sedimentarno kamenje povezuje sa sniženom razinom zračenja. (UNSCEAR, 2000.).



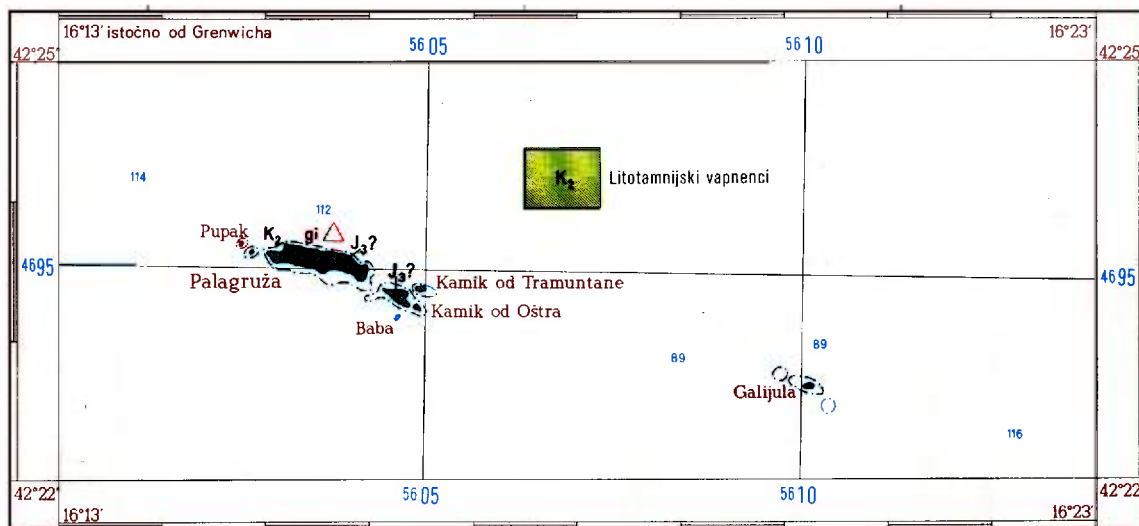
Slika 3. Geološka karta otoka Visa:  $K_2^3$  – vapnenci, senon,  $K_2^{1,2}$  – dolomiti s međuslojevima i lećama od vapnenca (Borović, 1967.)



Slika 4. Geološka karta otoka Sveca:  $K_1^{3-5}$  – vapnenci (Vis); dolomiti,  $K_2^{1,2}$  – dolomiti s međuslojevima i lećama od vapnenca (Borović, 1967.)



Slika 5. Geološka karta otoka Jabuke: ββ (spilit i dijabaz; kvarcdijabaz) (Borović, 1967.)



Slika 6. Geološka karta otoka Palagruže:  $K_2$  – litotamnijski vapnenci (Borović, 1967.)

Dok su mjerenja gama zračenja i mjerenja brzine doze vrlo česta na vulkanskim otocima u nekim dijelovima Mediterana, posebno u Egejskom moru, mjerenja radioaktivnosti magmatskog stijena u Jadranu su iznimno rijetka ili čak ne postoje.

Radioekološko praćenje vode Jadranskoga mora, posebno na istočnoj obali, počelo je u ranim 1960-ima i zauzelo je značajnu ulogu u dugotrajnom programu nadziranja radioaktivnog zagađenja ljudskog okoliša u Hrvatskoj. Rezultati ovog praćenja vrlo su dobro dokumentirani (Popović, 1963.–1978.; Bauman i dr., 1979.–1992.; Kovač i dr., 1993.–1998.; Marović i dr., 1999.–2008.). Podaci o dugoročnom ispitivanju  $^{90}\text{Sr}$ , koji je učinkoviti pokazatelj kretanja morske vode, omogućili su procjenu izmjene vode u Jadranskom moru (oko 3,4 godine) (Franić i Bauman, 1993.; Franić, 2005.; Franić i Petrincec, 2006.). Nadalje, procjena radiološkog utjecaja na stanovništvo i okoliš posebno je važna jer može imati značajan doprinos ukupnoj spoznaji o dozi koju primi stanovništvo.

Međutim, ova su istraživanja usredotočena na fizijske radionuklide, tj. radiostroncij i radiocezij, dok su podaci o prisutnosti prirodnih radionuklida u vodi Jadranskoga mora i na jadranskim otocima manje obilni, s iznimkom  $^{40}\text{K}$ .

Razine prirodnog kopnenog gama zračenja odgovaraju geološkom sastavu svakog područja koje isto tako odgovara sadržaju U, Th i K. Naime, prirodna radioaktivnost u tlu najčešće dolazi od U i Th niza, od rodočelnika  $^{238}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$  te od prirodnog  $^{40}\text{K}$ . Radionuklidi u tlu čine znatan doprinos osnovnom zračenju. U konačnici ta područja s povišenim pozadinskim zračenjem uzrokuju veću izloženost za stanovništvo.

U područjima magmatskog podrijetla trajno praćenje potomaka  $^{222}\text{Rn}$  ( $^{214}\text{Pb}$  i  $^{214}\text{Bi}$ ) te potomaka  $^{220}\text{Rn}$  ( $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ) velika je briga za znanstvenu zajednicu. Na primjer, varijacije  $^{222}\text{Rn}$  ozbiljan su problem za praćenje bilo kakvog otpuštanja plina radionuklida iz područja magmatske morfologije. Nadalje, omjer aktivnosti radona i torija može dati značajne informacije za proučavanje magmatskih područja. Kvantitativne informacije o koncentraciji aktivnosti prirodnih radionuklida u morskoj vodi izmjerene in-situ mjernim sustavom s mogućnošću prenošenja podataka u bilo koje operacijsko središte (metoda stvarnog vremena) vrlo su rijetke zbog potrebe opsežnih priprema prije razmještaja sustava i pomnih prilagodbi za potrošnju energije, uvjeta stabilnosti i prijenosa podataka. Dakle, problem kvantitativne procjene otkrivenih aktivnosti in-situ metodom (tj. bez sakupljanja uzoraka) velik je problem, iako postoji napredak u razvoju računalnih programa za simulaciju podvodnog NaI detektorskog sustava. (Vlachos i Tsabaris, 2004.). Test i aplikacije in-situ sustava praćenja gama zračenja "KATERINA" podijeljeni su na dvije lokacije Jadranskoga mora da bi pokazali povećanje radioaktivnosti radona u pojedinim područjima.

U ovome doktorskom radu prikazana su istraživanja prirodne radioaktivnosti na otocima: Brusnik, Vis, Jabuka i Vela Palagruža, smještenih u središnjem dijelu Jadranskoga mora.

Uzorci su sakupljeni za vrijeme "International Scientific Cruise to Adriatic and Ionian Seas", 17.-28. rujna 2007., koje je organizirao International Atomic Energy Project (IAEA). To je regionalni TC projekt RER/7/003 "Marine Environmental Assessment of the Mediterranean Region".

Morsko dno je najvećim dijelom prekriveno sedimentima. Ti sedimenti pokazuju veliku raznolikost. Neki su ostaci nastali trošenjem kopna; ljušture i organska tvar potječu od organizama; sol se taloži iz morske vode (86% NaCl otopljeno je u morskoj vodi); a postoje i vulkanski produkti, kao što su pepeo i plavac (vulkanski šljunak). Terigeni sedimenti su oni koji su došli u ocean u obliku čestica i produkti su trošenja stijena ili vulkanske aktivnosti. Transportirani su u more rijekama, ledenjacima, vjetrom. Dijelimo ih prema veličini čestica na šljunak, pijesak, silt, gline i mulj. Krupnije čestice su šljunak i pijesak (2-0,063 mm), dok su silt (0,063-0,002 mm) i gline (<2  $\mu\text{m}$ ) sitnozrnate čestice. Silt je karakterističan za kontinentalne padine i podnožja. Silt s glinama čini mulj. Glineni su sedimenti prisutni posvuda – na šelfovima, padinama i u dubokom moru. Gline se većinom sastoje od minerala glina, koji su produkti trošenja doneseni rijekama i vjetrom te raznošeni valovima i strujama. Hidrogeni (autgeni) sedimenti talože se iz morske vode. Razlikujemo marinske evaporite koji

nastaju evaporacijom morske vode. To je moguće uglavnom u poluzatvorenim bazenima kao što su lagune, plitki šelfovi. Najmanje topive soli talože se prve: kalcijev karbonat (aragonit) i kalcijev sulfat (gips). Mnogi evaporiti sadrže samo karbonat i gips (ili anhidrit), drugi imaju tanke slojeve halita ili rijetko kalijeve soli. U moru također možemo pronaći minerale željeza, kao što je pirit ( $\text{FeS}_2$ ), koji je vezan za anoksične uvjete, te okside željeza i hidrokside (goethit), koji su vezani za oksidativne okoliše. Manganske nodule nalazimo u morskom dnu sa sporom ili vrlo sporom sedimentacijom. Javljaju se tamo gdje je topivi oblik  $\text{Mn}^{2+}$  oksidirao u  $\text{Mn}^{4+}$ , koji je netopiv u vodi. Čertovi ili rožnjaci javljaju se umetnuti u vapnenačkim slojevima ili u obliku nodula u vapnencima. Nastaju od opalnih ostataka dijatomeja i spužvi. Biogeni sedimenti morskog dna nastaju pomoću organizama – to su ostaci organizama (kalcit, aragonit, opal-hidratizirani silicijev oksid) te organska tvar. Najveći dio kalcijevog karbonata koji se taloži u moru je biogenog porijekla. Na šelfu prevladavaju ostaci školjaka i skeleti bentičkih organizama, dok u dubokomorskim predjelima dominiraju planktonski organizmi (kokoliti i foraminifere). Koji će karbonatni mineral nastati, ovisi o organizmima koji se nalaze u moru. Aragonit i kalcit stvaraju različiti organizmi i udio magnezija varira u različitim organizmima. Kokoliti su izgrađeni od kalcita, dok foraminifere mogu biti izgrađene od kalcita i magnezijeva kalcita. Opalni skeleti su također važni u padinskim i dubokomorskim sedimentima. To je biogeni opal ( $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ) koji je ostatak spužvi, dijatomeja, radiolarija. Osim karbonata i silike, fosfatne čestice (apatiti i fosforiti) također su produkti organizama. Fosforiti se talože u područjima gdje je velika primarna produkcija, dijelom su to skeletni ostaci, a dijelom zamjenjuju prethodno istaložene karbonatne minerale. Osim vulkanske i seizmičke aktivnosti uzrokovane prodorom magme na dno oceana, na srednjooceanskim grebenima značajna je hidrotermalna aktivnost, odnosno, morska voda cirkulira kroz vruće stijene i otapa pojedine minerale.

Morska je voda bitan faktor kada govorimo o taloženju sedimenata na morskom dnu, bilo u plitkom, bilo u otvorenom moru. Njezine kemijske karakteristike vrlo su bitne, kao i mehaničko djelovanje. Morska se voda sastoji od otopljenih soli, od čega 86% čini natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ). Uz  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  zastupljeni su i  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{K}^+$  te anioni  $\text{SO}_4^-$  i  $\text{HCO}_3^-$ . PH mora lagano je bazičan i iznosi oko 8. Sastav morske vode ovakav je zbog otapanja kiselih plinova iz vulkana (klorovodične, sulfatne i ugljične kiseline) i njihovog djelovanja na silikatne stijene, opće formule  $\text{MeSi}_a\text{Al}_b\text{C}_c$ , gdje je Me natrij, kalij, magnezij i kalcij, te na kraju preostanu netopivi silicij-aluminijski oksidi, odnosno, minerali glina. Utjecaj slane morske vode odnosi se na materijal koji rijeke donose sa sobom. To se događa na ušćima rijeka u

more (estuariji i delte). Riječna voda, za razliku od morske, ne sadrži otopljene soli, nego uglavnom kalcijev bikarbonat i ortosilicijsku kiselinu. Ulazak sedimenata u slanu vodu uzrokuje izmjenu otopljenih kationa u međuslojevima glina. Morska voda utječe svojom dinamikom na tip i raspored sedimenata koji se talože. More oduzima materijal kontinentima djelovanjem valova na obalama. Obale i plitkovodni okoliš često sadrže sitnozrnate čestice. Razina mora također je bitan element za ukupnu sedimentaciju u morima. Ukoliko je morska razina visoka, širi šelfovi djelovat će kao zamka za terigene sedimente. Suprotno, kad je morska razina nisko (bliže rubu šelfa), više terigenih sedimenata nakupljat će se na rubu slaza te će se češće transportirati mutnim strujama u dubokomorsko područje (Chamley, 1989.).

Gline u moru pripadaju terigenim/klastičnim (litogenim) sedimentima. Definiraju se kao materijali koji su manji od 2  $\mu\text{m}$ . Krupnije čestice su pijesak (2-0,063 mm) i silt (0,063-0,002 mm). Pijesak je tipičan sediment plaža i šelfova, sastoji se od fragmenata minerala kvarca, feldspata, škriljavaca i drugih. Osim kvarca, svi su minerali alumo-silikati. Kvarc ( $\text{SiO}_2$ ) je mineral koji je najotporniji na abraziju i otapanje, pijesci koji su jako trošeni, obogaćeni su kvarcom. Na tropskim plažama česti su vapnenački pijesci, koji trošenjem također postaju bogati kvarcom. Silt je karakterističan za kontinentalne padine i podnožja, gdje je niska energija okoliša. Prijelazan je oblik između pijesaka i glina. Silt i gline čine mulj, koji je sastavni dio šelfova (uz pijesak). Glineni su sedimenti prisutni posvuda – na šelfovima, padinama i dubokom moru. Česti minerali glina koji se javljaju u morskim sedimentima su montmorilonit (pripada grupi smektita), ilit, klorit i kaolinit. Glinene čestice imaju veliku specifičnu površinu koja im daje posebna svojstva. One apsorbiraju različite supstance, pa tako reagiraju s ionima iz morske vode i tijekom dijageneze mogu se formirati novi minerali. Gline su u područjima brze sedimentacije obično bogate organskom tvari, jer se organska tvar lijepi na gline tijekom taloženja i jer su uvjeti u kojima se taloži glina (mirna sredina) pogodni i za taloženje mekane organske tvari. Glina također može biti donesena na morsko dno zajedno s fekalnim peletima organizama koji padaju kroz vodu.

Plitkomorski okoliš obuhvaća područja donosa materijala rijekama u more (ušća), područja pod utjecajem valova i morskih struja (plaže, lagune, plimne ravnice) te taloženje na šelfovima. Dva su osnovna tipa riječnih ušća: delte i estuariji. Delte su proširenja kopna u more, a estuariji su proširenja mora u kopno. Za estuarije možemo reći da su oni potopljeni dijelovi riječnih dolina. Čine poluzatvoreno vodeno tijelo povezano s otvorenim morem u kojem je morska voda pomiješana s riječnom vodom. To je dio mora koji ulazi u riječnu dolinu do mjesta gdje se osjeća utjecaj morskih mijena. Donos materijala rijekama toliko je

---

mali da se ne stvaraju delte ili struje raznose sav materijal čime je također onemogućeno stvaranje delti. Delte nastaju taloženjem sedimenata koje rijeka donosi sa sobom. To su područja s velikim donosom terigenog materijala. Smanjenjem brzine toka vode, kako se približava ušću, smanjuje se i snaga vode kojom nosi razne vrste sedimenata te se on zbog toga taloži na dno i stvara prepreku. Akumulacija terigenog materijala brža je od njegovog odnošenja. Kako bi zaobišla prepreku, voda mijenja smjer, razdvaja se na rukavce i stvara lepezasti oblik delte. Transport sedimenata je prema moru, iako se u vrijeme plime prenosi i prema kopnu. Za delte je karakteristično granulometrijsko razdvajanje, najprije se talože krupnije čestice, a potom sve sitnije koje se prenose u more. Istaloženi sediment je pod stalnim utjecajem valova i lagano se pomiče prema kopnu tvoreći plaže. Niske akumulacijske obale s velikim plimskim oscilacijama nazivaju se plimske ravnice. To su mjesta taloženja sitnozrnatih čestica gdje je život bujan.

Šelf je morski pojas do 200 m dubine, blago je nagnut. Donos materijala je moguć s kopna, veza s dubokim morem je manja u plićim dijelovima, a veća u dubljim dijelovima. Važna je uloga fizikalnih, bioloških i kemijskih procesa. Valovi snažno utječu na taloženje čestica na šelfu, podiže sedimente s morskog dna u suspenziju. Karakteristična je granulometrijska separacija, brže će se taložiti krupnozrnatiše čestice, dok će se sitnozrnati materijal sporo taložiti iz suspenzije (Tišljarić, 1994.).

Dubokomorski sedimenti su oni koji se talože na dubinama većim od 500 metara. To može biti materijal koji potječe od trošenja stijena na kopnu ili od pretaloživanja sedimenata na morskome dnu. Terigeni sedimenti, koji su nastali fizikalnim i kemijskim trošenjem stijena, na kopnu se prenose u more rijekama, ledenjacima ili vjetrom. Pretaloživanje taloga na morskome dnu moguće je zbog struja koje pokreću taj materijal. Značajne su turbiditne struje iz kojih se talože turbiditi. Za njih je karakteristična Boumina sekvencija, odnosno, ritmično vertikalno redanje slojeva pijesak-pelit-glina. Sitnozrnati materijal taloži se posljednji jer se dugo prenosi u suspenziji. Pelagički okoliš taloženja dijeli se na: pelagičke sedimente u koje spadaju crvene gline (red clays) i uze (ooze, karbonatni i silicijski sedimenti), oni sadrže manje od 25% frakcije veće od 5  $\mu\text{m}$ ; hemipelagičke muljeve u koje spadaju karbonatni muljevi, terigeni muljevi i vulkanogeni muljevi, oni sadrže više od 25% frakcije veće od 5  $\mu\text{m}$ . Brzina sedimentacije ovisi o blizini izvora (kopno, vulkan), udaljavanjem od izvora brzina se smanjuje. Udio gline uvelike ovisi o donosu prašine i smjeru vjetrova. Pelagičke gline dubokog mora obično su crvenkastosmeđe boje. Ograničene su na dubokomorski okoliš. Sedimenti dolaze na morsko dno pelagičkom kišom, a ona se sastoji od fekalnih peleta



različite veličine i oblika te stupnja razgradnje. Peleti nastaju prvenstveno od zooplanktona i ubrzanim tonjenjem, fekalnim transportom, a najsitnije čestice (gline) stižu na morsko dno u relativno kratkom roku (tjedan, dva). Udio organske tvari u dubokom je moru vrlo mali. Povećanu koncentraciju može prouzročiti velika brzina taloženja organske tvari i sezonalnost u brzom taloženju organske tvari. Biološki uvjeti u vodi dominiraju nad ostalim izvorima sedimenanta u dubokom moru te utječu na transport. Crvene gline su izrazito sitnozrnate, a ono što je veće, nastalo je u oceanu (hidrogeni minerali, vulkanske čestice, biogeni ostaci (zubi-fosfat)). Sastav crvenih glina je: minerali glina (montmorilonit, ilit, klorit, kaolinit i mješanoslojne gline); litogeni minerali (feldspati, pirokseni, kremen ili kvarc); hidrogeni (autgeni) minerali (zeoliti, Fe-Mn oksidi i hidroksidi). Hidrogeni minerali predstavljaju veći dio amorfno materijala u crvenim glinama. Željezni oksidi sa  $Fe^{3+}$ , tipičnim za kisikom bogate okoliše, odgovorni su za njihovu crvenu i smeđu boju. Litogeni i hidrogeni minerali javljaju se i u krupnijim frakcijama i mogu se uspoređivati sa stijenama od kojih potječu (bazične ili kisele, vulkaniti, granitne stijene), tako da se njihovo podrijetlo može lako zaključiti (Tišljarić, 1994.).

Sitnozrnate čestice mogu ući u morsku vodu donosom rijeka te će se pritom taložiti veće čestice, zatim sve sitnije što se ide dalje u more. Rijeke daju najveći doprinos materijala (čestica i otopljenih materijala, iona i koloida) koji se taloži u moru. Procjenjuje se da se rijekama unese oko  $12 \text{ km}^3$  godišnje otopljenog i suspendiranog materijala u more. Mutne struje ili turbiditi su vrlo važni jer nose velike količine materijala u suspenziji u duboko more.

Donos materijala u more moguć je pomoću vjetra. Eolski transport važan je donosilac sitnozrnatog materijala. Pomoću njega čestice mogu prijeći velike udaljenosti te tako možemo pronaći sitnozrnate čestice u dubokom moru. One se talože na morsko dno pelagičkom kišom. Eolskim putem mogu se prenositi terigene, ali također i vulkanske čestice (npr. nakon erupcije nekog vulkana). Vulkani su uglavnom smješteni na aktivnim oceanskim rubovima te je na tom području vrlo značajno taloženje vulkanskog pepela.

Trošenje ledom i prijenos ledenjacima bili su značajniji procesi u ranijim razdobljima (npr. plesitocenu) nego danas. Bitni su jer se njima može prenositi krupno i sitnozrnati materijal duboko u more.

Prema tome, u priobalnom području prevladava donos materijala rijekama i najprije će se taložiti krupnije čestice, potom sitnije, koje su duže vrijeme u suspenziji. Na otvorenom moru sitnozrnate čestice donesene su eolskim putem i talože se pomoću fekalnih peleta.

Lijepe se na organsku tvar i u relativno kratkom vremenu padaju na morsko dno (Weaver, 1989.).

Sitnozrnate čestice sastoje se od više minerala od kojih su vrlo značajni minerali glina. Oni se talože na morsko dno kao terigeni sediment koji je dospio u more pomoću rijeka ili vjetra ili mogu potjecati od vulkanskog materijala koji je nastao na morskom dnu ili je također donesen eolskim putem. Njihova distribucija na morskom dnu ovisi o kojem se mineralu glina radi. Minerali glina pripadaju skupini slojevitih filosilikata. Česti minerali glina koji se javljaju u morskim sedimentima su montmorilonit (pripada grupi smektita), ilit, klorit i kaolinit. Na taloženje glina uvelike utječe je li prijenos čestica vjetrom imao veći utjecaj od donosa materijala rijekama i kakav je materijal koji je nošen prema mjestu taloženja. Da bismo dobili odgovore na takva pitanja, moramo znati sastav sitnozrnatih čestica, njihovu distribuciju na morskom dnu i brzine taloženja.

Smektiti (montmorilonit) su grupa minerala koji imaju jedan oktaedrijski i dva tetraedrijska sloja u "sendvič" strukturi. Oktaedrijsko mjesto zauzimaju  $Mg^{2+}$  (Fe) i  $Al^{3+}$ , a tetraedrijsko  $Al^{3+}$  i  $Si^{4+}$  i to u takvim omjerima da imaju velik površinski negativni naboj. Taj se naboj izjednačava izmjenjivim hidratiziranim kationima između tih slojeva. Glavna karakteristika im je mogućnost bubrenja. Vezani su za niskotermalnu kemijsku alteraciju vulkanskih stijena, na kopnu ili morskom dnu, i nastaje reakcijski produkt hidratiziranog bazaltnog stakla (palagonita) s morskom vodom. Vulkanogenog je porijekla. Ilit je opći naziv za glinovite komponente koje pripadaju tinjcima, a uglavnom je degradirani muskovit. Ima TOT pakete kao i montmorilonit, ali i čvršću strukturu jer sadrži  $K^+$  između slojeva koji nisu hidratizirani (nemaju vodu). On je terigeni mineral. Klorit ima također strukturu TOT paketa, nema dodatne katione osim  $Mg^{2+}$ . Karakterističan je za niskometamorfne stijene i mehaničko trošenje stijena, tako da se pojavljuje u polarnim i umjerenim pojasevima. Kaolinit se sastoji od TO paketa. Nastaje kemijskim trošenjem feldspata i karakterističan je za tropsku klimatsku zonu. Klortit i kaolinit su također terigeni minerali i njihov međusobni odnos je dobar klimatski indikator. Osim montmorilonita minerali glina stižu u dubokomorske prostore s kopna pomoću vjetra, a potom se pomoću fekalnih peleta brzo transportiraju na morsko dno. Najviše montmorilonita i ilita ima u dubokomorskim glinama.

Podrijetlo glina (izvor materijala) i geografska širina imaju velik utjecaj na to koje gline ćemo naći u određenim područjima morskog dna. Dominantni mehanički mehanizam jest segregacija na temelju veličine čestica, iako se mora promatrati u vezi s ostalim parametrima koji utječu na taloženje (turbulencija vode, oksidi i organska tvar). Smektiti

najduže ostaju u suspenziji i talože se sporije u odnosu na druge minerale glina, ponajviše zbog toga jer su male veličine. Ilit i kaolinit istalože se puno prije. Kemijske promjene ne utječu na distribuciju glina. Što se tiče dubokomorskih sedimenata, transportom terigenih čestica eolskim putem najčešće nastaju ilit, kaolinit i klorit, dok su smektiti vulkanogenog podrijetla. Distribucija ovisi o geografskoj širini. Kaoliniti nastaju u područjima s toplom, vlažnom klimom i njegova se pojava povećava prema ekvatoru u svim oceanskim bazenima te se često naziva "mineralom niskih širina". Kloriti su karakteristični za hladnija područja i polarne regije svjetskih oceana. Klorit varira u odnosu na kaolinit i naziva se "mineral visokih širina". Pojava ilita prati klorite i povećava se prema višim geografskim širinama te prati povećanu eroziju u hladnim područjima. Paligorskit, sepiolit i glaukonit su autigene gline, te su vezani za plitkomorske, evaporitne i brakične okoliše. Smektiti se pojavljuju u umjerenim i subaridnim područjima i reflektiraju uvjete između suhe, hladne i tople, vlažne klime. Vulkanske stijene trošenjem prelaze u smektite, uz dovoljnu količinu vode koja omogućuje hidrolitičke procese. U većini područja u svjetskim oceanima, detritične gline reflektiraju kombinirani utjecaj kopnene petrologije i klime. To se posebno odnosi na umjerene pojaseve, gdje je kemijsko trošenje dovoljno slabo da omogući prepoznavanje geološke podloge i dovoljno snažno da omogući postanak minerala pedološkim procesima (Chamley, 1989.).

Radionuklidi od interesa:

a) Cezij

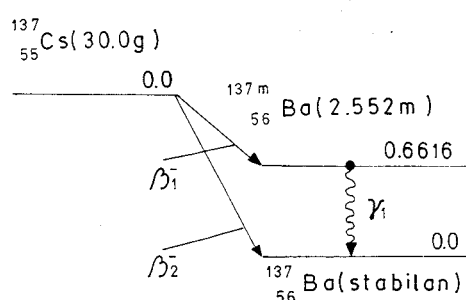
Simbol:	Cs
Atomski broj: (broj protona)	55
Atomska masa: (koji se pojavljuje u prirodi)	133

Cezij je srebrnobijeli alkalni metal, atomskog broja 55, relativne atomske mase 132,91, po kemijskim svojstvima nalik je kaliju. U prirodi se uvijek javlja u spojevima. Od svih metala cezij ima najjača elektropozitivna svojstva. Najvažniji radioaktivni izotopi cezija su:  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{136}\text{Cs}$  i  $^{134}\text{Cs}$ . Zbog relativno dugog vremena poluraspada (30,0 godina) te velikih aktivnosti nađenih u radioaktivnim oborinama,  $^{137}\text{Cs}$  je uz  $^{90}\text{Sr}$  i najopasniji radionuklid.  $^{137}\text{Cs}$  je betaemiter, raspada se u stabilni  $^{137}\text{Ba}$  (5,4%) te većim dijelom (94,6%) u  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  koji se

pak vrlo brzo ( $t_{1/2} = 2,556$  min) također raspada u stabilni  $^{137}\text{Ba}$ . Stoga se u praksi  $^{137}\text{Cs}$  smatra gamaemiterom (ICRP, 1989.).

Uz  $^{137}\text{Cs}$  podrijetlom iz radioaktivnih oborina, velike količine  $^{137}\text{Cs}$  zagadile su mora i oceane i oslobađanjem iz nuklearnih postrojenja. U moru se javlja u pozitivnom monovalentnom ionskom obliku te se distribuira daleko od točke ispuštanja.

U pretčornobiljskom periodu u površinskim vodama Sredozemnog mora aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  bile su oko  $4 \text{ Bqm}^{-3}$  (UNEP, 1991.). Nuklearna nesreća u Čornobilju ponovo je prouzročila znatan porast aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  u okolišu, pa tako i u moru.



Shema raspada sustava  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{137m}\text{Ba}$

### $^{137}\text{Cs}$

Vrijeme poluraspada: 30 godina

Vrsta raspada:  $\beta$

Zračenje	Prinos(%)	Energija(MeV)
$\beta_1$	94,6	0,1734
$\beta_2$	5,4	0,4246

### $^{137m}\text{Ba}$

Vrijeme poluraspada: 2,552 min

Vrsta raspada: unutarnja konverzija

Zračenje	Prinos(%)	Energija(MeV)
$\gamma$	89,8	0,6616

## b) Kalij-40

Simbol:	$^{40}\text{K}$
Atomski broj: (broj protona)	19
Atomska masa: (koji se pojavljuje u prirodi)	39

Kalij je mekan, srebrnobijeli metal. Važan je sastojak tla, vrlo rasprostranjen u prirodi i prisutan u svim biljnim i životinjskim tkivima.

Radioaktivni  $^{40}\text{K}$  zauzima vrlo mali udio ukupnog kalija u prirodi (oko 0,012%). Vrijeme poluraspada  $^{40}\text{K}$  iznosi 1,3 milijarde godina. Sedmi je po redu element Zemljine kore i šesti u rastopini oceana. Prisutan je u mineralnim vodama i morima te u raznim mineralima kao što su: karnalit, feldspat, salitra, zeleni pijesak i silvit.  $^{40}\text{K}$  se u okolišu ponaša isto kao i svi kalijeve izotopi, asimiliran je u tkivima svih biljaka i životinja kroz normalan biološki proces.  $^{40}\text{K}$  može predstavljati i vanjsku i unutarnju opasnost po zdravlje. Ta je opasnost povezana s oštećenjima stanica koja su uzrokovana ionizirajućim zračenjem koje je rezultat radioaktivnog raspada, a vrlo vjerojatno kasnije inducira nastanak tumora (ANL, 2005.).

## c) Torij

Simbol:	Th
Atomski broj: (broj protona)	90
Atomska masa: (koji se pojavljuje u prirodi)	232

Torij je radioaktivan element koji se u prirodi pojavljuje u malim količinama u Zemljinoj kori. Torij je opasan po zdravlje samo ako se unese direktno u organizam. Vanjsko gama izlaganje ne zabrinjava zato što torij emitira vrlo mali iznos gama zračenja (ANL, 2005.).

## d) Uran

Simbol:	U
Atomski broj: (broj protona)	92
Atomska masa: (koji se pojavljuje u prirodi)	238

Uran je radioaktivan element koji se u prirodi pojavljuje u vrlo malim količinama u tlu, stijenama, površinskim vodama i podzemnim vodama. Najteži je element koji se pojavljuje u prirodi. Raspad urana vrlo je spor i emitira alfa čestice. Vrijeme poluraspada  $^{238}\text{U}$  je 4,5 milijardi godina. Upravo je to vrlo dugo vrijeme razlog zašto uran još uvijek postoji na Zemlji. Uran je opasan po zdravlje samo ako se unese direktno u organizam. Vanjsko izlaganje ne zabrinjava zato što uran emitira vrlo mali iznos niskoenergetskog gama zračenja. Dok  $^{235}\text{U}$  ima puno veću gama komponentu nego  $^{234}\text{U}$  ili  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  zauzima oko 2% ukupne aktivnosti cjelokupnog urana u prirodi (ANL, 2005.).

## e) Radij

Simbol:	Ra
Atomski broj: (broj protona)	88
Atomska masa: (koji se pojavljuje u prirodi)	226

Radij je radioaktivan element koji se pojavljuje u prirodi u vrlo malim koncentracijama u Zemljinoj kori. Radij je u svojoj čistoj formi srebrnobijeli teški metal koji kada se izloži zraku, odmah oksidira. Vrijeme raspada radija iznosi polovicu vremena potrebnog za raspad olova. U prirodi postoji uglavnom kao  $^{226}\text{Ra}$ , iako postoje i još neki njegovi izotopi. Od 25 poznatih izotopa radija samo  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  imaju vrijeme poluživota veće od jedne godine. Radij je opasan po zdravlje. Jako vanjsko gama zračenje povezuje se s vremenima poluživota proizvoda  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  i čini vanjsko izlaganje zabrinjavajućim te je često potrebna zaštita kako bi se riješio gubitak i sadržaj drugih materijala koji sadrže velike koncentracije ovih radionuklida (ANL, 2005.).

## 2. MATERIJALI I METODE

### 2.1. In-situ gamaspektrometrija

In-situ gamaspektrometrijska mjerenja provedena su High-Purity Germanium Coaxial Photon Detector System ORTEC HPGe detektorom, rezolucije 1,67 keV na 1,33 MeV  $^{60}\text{Co}$ , s relativnom efikasnosti 22.6% na 1.33 MeV  $^{60}\text{Co}$ . Koaksijalni detektor ima vertikalnu strukturu i bio je postavljen vertikalno prema dolje, 1m iznad razine tla. Detektor je bio spojen s višekanalnim analizatorom koji je spojen s računalnim sustavom i dodatkom podataka. (Miller i Shebell, 1993.; Miller i dr., 1994.). Vrijeme mjerenja bilo je 5000 sekundi, računalni program za analizu bio je GammaVision (2001.). No, nažalost, zbog nepogodnih vremenskih uvjeta na otocima Vela Palagruža i Brusnik nije bilo moguće izvršiti više od dva mjerenja, dok se na Jabuci nije uopće moglo mjeriti in-situ metodom.

Osiguravanje kvalitete i interkalibracijska mjerenja provedena su sudjelovanjem u međunarodnim interkalibracijskim programima Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA), Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) i Zajedničkog istraživačkog centra (JRC).



Slika 7. Gamaspektrometrija na otoku Brusniku



Slika 8. Brzina doze na otoku Vela Palagruža

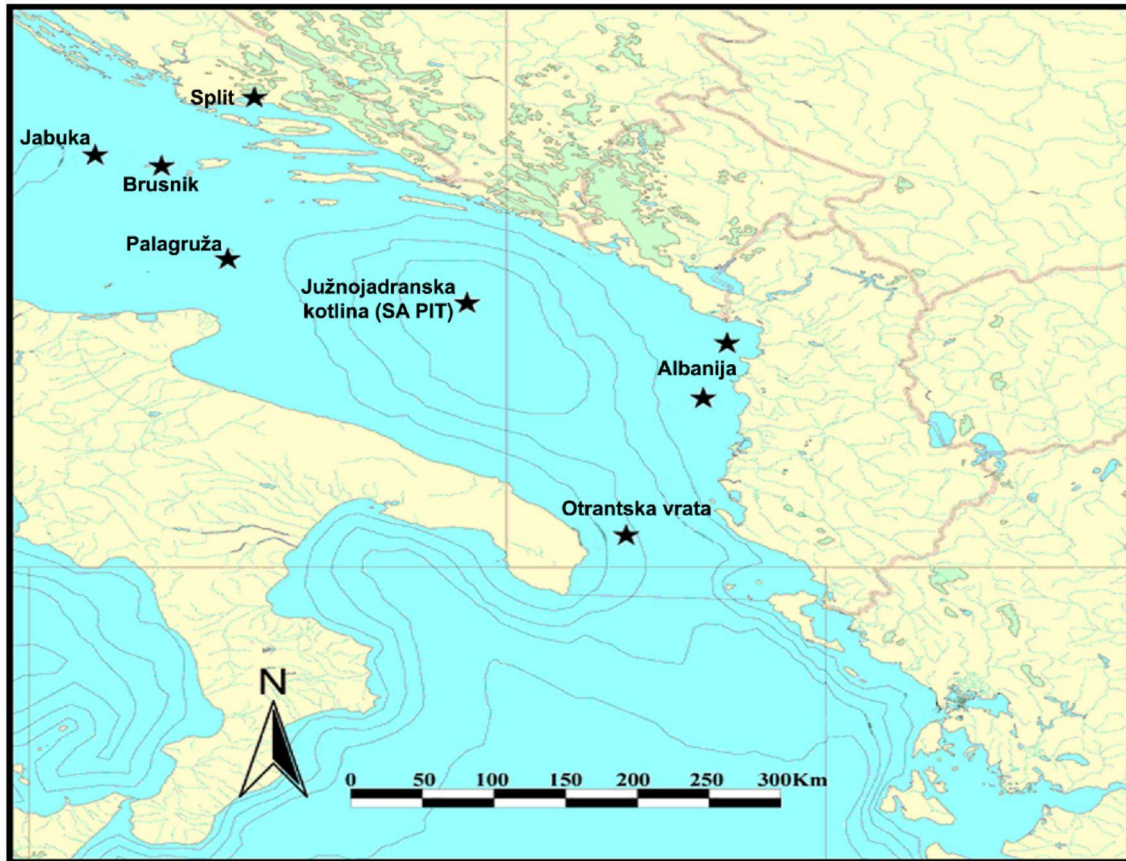
## 2.2. Uzorkovanje i priprema uzoraka za mjerenja

### 2.2.1. Lokacije

Tablica 1. Lokacije uzorkovanja

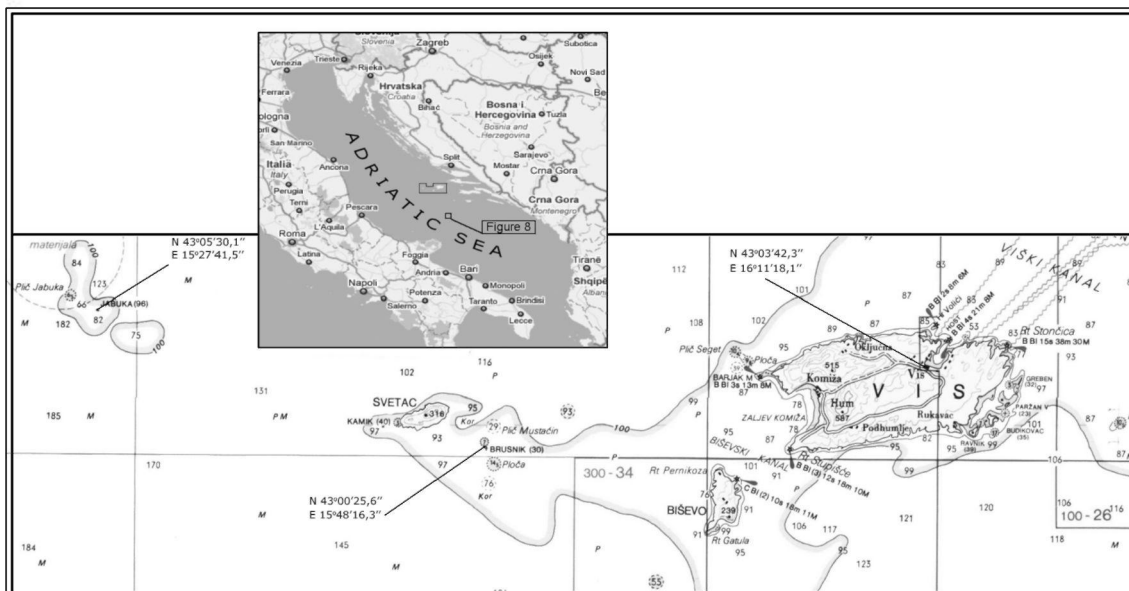
LOKACIJA	DATUM	GEOGRAFSKE KOORDINATE		DUBINA	NAPOMENA
Resnik	22. 9. 2007.	N 43°32'23.0"	E 16°19'12.3"	—	in-situ
Brusnik	25. 9. 2007.	N 43°00'25.6"	E 15°48'16.3"	—	in-situ stijenje
Vis	26. 9. 2007.	N 43°03'42.3"	E 16°11'18.1"	—	in-situ
Palagruža	3. 10. 2007.	N 42°23'32.3"	E 16°15'57.7"	—	in-situ stijenje
Jabuka	25. 9. 2007.	N 43°03'10.25"	E 15°16'30.94"	230,8	box corer
Jabuka	25. 9. 2007.	N 43°05'30.1"	E 15°27'41.5"	—	stijenje
Brusnik	25. 9. 2007.	N 43°01'00.31"	E 15°48'05.59"	70,5	shipek
Vis	26. 9. 2007.	N 43°03'55.41"	E 16°11'56.59"	36,5	shipek
SA PIT Južnojadranska kotlina	29. 9. 2007.	N 42°20'53.99"	E 17°46'20.18"	1014,7	shipek
SA PIT 1 Južnojadranska kotlina	29. 9. 2007.	N 42°20'20.77"	E 17°47'18.21"	1041,4	box corer 1
SA PIT 2 Južnojadranska kotlina	29. 9. 2007.	N 42°20'44.70"	E 17°44'49.09"	1030,0	box corer 2
Otrantska vrata	30. 9. 2007.	N 40°07'16.02"	E 18°49'56.30"	750,5	shipek
Albanija	2. 10. 2007.	N 41°17'21.40"	E 19°12'50.27"	87,3	shipek
Albanija	2. 10. 2007.	N 41°43'24.33"	E 19°19'54.29"	59,0	box corer
Palagruža	3. 10. 2007.	N 42°28'50.01"	E 16°11'12.56"	169,5	shipek
Palagruža	3. 10. 2007.	N 42°28'34.86"	E 16°11'27.09"	169,8	box corer
Split	24. 9. 2007.	N 43°26'47.9"	E 16°26'31.5"	-----	shipek



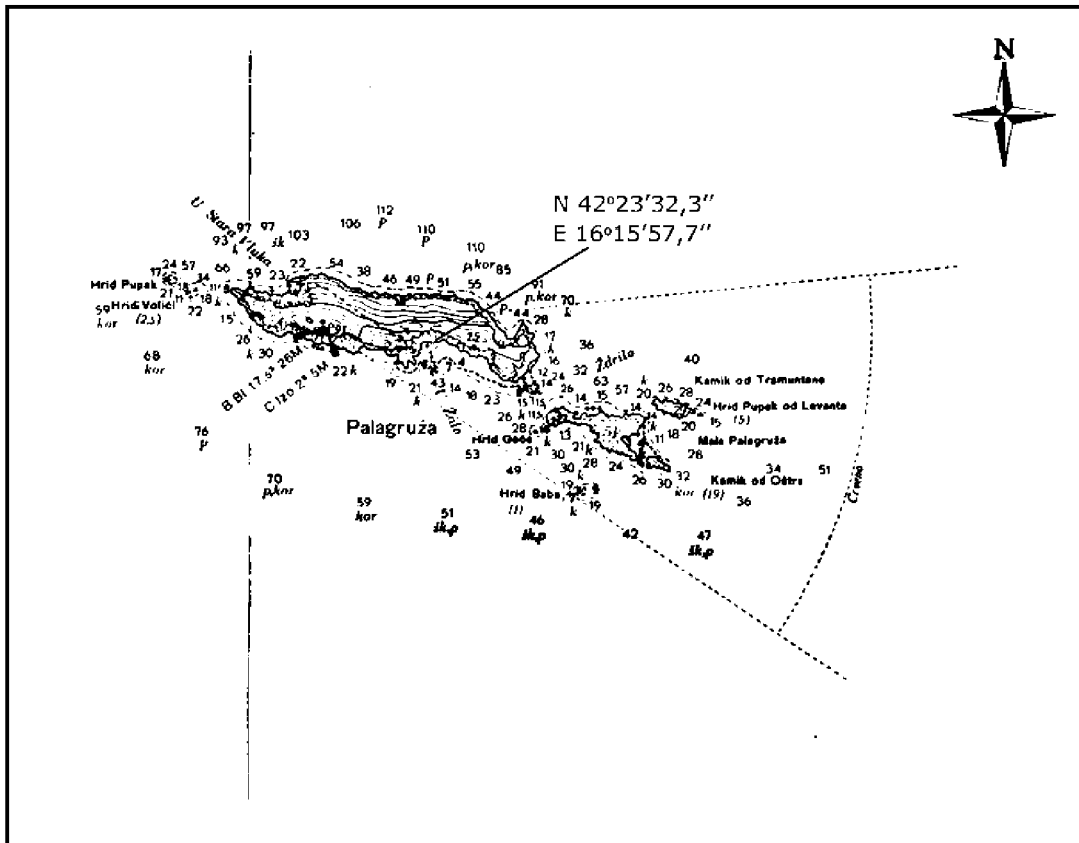


Slika 9. Lokacije uzorkovanja korerom i grabom

Provedena su mjerenja prirodne radioaktivnosti in-situ gamaspektrometrijom na srednjoadrskim otocima Brusnik, Vis, Jabuka i Vela Palagruža (Slika 10 i 11).



Slika 10. Lokacije uzorkovanja (Otok Vis i otočja Brusnik i Jabuka) (HHI, 2008.)



Slika 11. Lokacija uzorkovanja (otočje Palagruža) (HHI, 2008.)

Kontrolna su mjerenja izvršena na obali u Kaštel Štafiliću, a šljunak i kamenje sakupljeni su na otocima Vela Palagruža, Jabuka i Brusnik. Otok Brusnik smješten je na otvorenom moru, 23 km zapadno od otoka Visa. Visok je samo 23 m, a ima površinu 0,05 km<sup>2</sup> (Duplančić Leder i dr., 2004.). Osim granita i kamena vapnenca pronađene su i veće količine željezne rude (magnetita).

Na otoku Visu mjereno je na dvije lokacije, lokacija Vis 1, koja se nalazila na tresetištu grada Visa, te lokacija Vis 2, na šljunčanoj obali u luci grada Visa.

Jabuka je udaljen i nenaseljen srednjojadranski otok, visine 97 m i površine 0.02 km<sup>2</sup> (Duplančić Leder i dr., 2004.). Smješten je 50 km zapadno od otoka Visa. Jedinstvenog je stožastog oblika, a obala je strma i teško dostupna pa je na nju moguće doći jedino kada je more mirno. Jabuka se sastoji od magnetita i cijela je magmatskog podrijetla.

Glavna razlika među kamenjem sakupljenim na Jabuci i Brusniku je njihov izgled. Otočić Jabuka uzorak je malog magmatskog tijela, a otočić Brusnik djelomično se sastoji od konglomerata sa šljunkom promjera do 50 cm (Juračić i dr., 2004.).

Otok Vis se sastoji od karbonatnog kamenja iz doba trijasa i jure do kvartara (Kapelj i dr., 2002.). Udaljen je 55 km od kopna. Ima visinu 587 m, površinu 89,7 km<sup>2</sup> te ima 85 km dugu obalnu liniju (Duplančić Leder i dr., 2004.). Otok Vis je naseljen i ima oko 3700 stanovnika.

Otoci Palagruže čine mali arhipelag na otvorenom moru koji se sastoji od deset otoka različite veličine koji su smješteni 125 km južno od Splita. Glavni otok Vela Palagruža ima visinu od 92 m i površinu 0,28 km<sup>2</sup> (Duplančić Leder i dr., 2004.). Većinom se sastoji od dolomitnog kamena.

### 2.2.2. Stijenje

Uzeti su uzorci stijena s otoka Brusnika, Vele Palagruže i Jabuke. Na otocima Brusniku i Veloj Palagruži sakupljeno je kamenje raznih veličina dok je na otoku Jabuci bilo potrebno odlomiti komade stijene. Uzorci su nakon toga osušeni u sušioniku na 80°C do konstantne mase. Nakon sušenja uzorci su samljeveni u specijalnom geološkom mlinu do veličine zrna od 2mm. Uzorci za gamaspektrometrijsku analizu spremljeni su u Marinelli posude volumena 1l i ostavljeni na čekanju kako bi se postigla ravnoteža radionuklida. Uzorci za ostale analize tretirani su kao što je navedeno u opisu pojedinih metoda.

### 2.2.3. Sedimenti

Za uzorkovanje sedimenata u estuarijskim ili obalnim vodama najčešće se koriste grab – uzorkivači ili koreri. U slučaju monitoringa onečišćenja potrebno je izabrati uzorkivač koji će uzeti uzorak bez gubitka ili uzburkivanja materijala u sedimentu. Gornji sloj uzorka (0-1 ili 0-3 cm) treba uzeti pažljivo kako bi se procijenio najnoviji doprinos zagađivača na površini.

Uzorkovanje reprezentativnog uzorka sedimenta u moru zahtijeva prethodno poznavanje morskog dna. Za početak neke smjernice mogu biti dobivene iz batimetrijskih karata, poznavanja morskih struja, te podataka o mogućim velikim silama strujanja, npr. valovima uzorkovanih velikim olujama. U područjima učestale uporabe povlačnih kočica površinski sedimenti su uglavnom narušeni. Za preliminarna ispitivanja jedan od najučinkovitijih alata u izboru novih lokacija za uzorkovanje sedimenata je "side scan sonar".

Poprečne raznolikosti u kemijskom sastavu grab-sedimenata ponašaju se kao informacija o okolnim zagađivačima. Praćenje onečišćenja uzorkovanjem voda često predstavlja problem, uglavnom povezan s načinom uzorkovanja kao i fizikalno-kemijskim uvjetima u vodi. Voda brzo pročisti neki metal u tragovima kao i radionuklide te se na kraju talože na sediment.

Koeficijenti distribucije (Kd) za mnoge elemente (izotope) značajno su visoki, stoga određivanje tih elemenata u sedimentu igra važnu ulogu u određivanju izvora zagađenja. Iako analiza sedimenata ne predstavlja opseg intoksikacije, mogu biti korišteni za polu-kvantitativnu

analizu u usporednim istraživanjima pronalaska izvora onečišćenja, kao u slučajevima tajnog ispuštanja iz industrije.

Shipek grab uzorkivač (oko 50 kg) konstruiran je za sakupljanje volumena od 3 l uzorka s površine od oko 20 cm x 20 cm. Koristan je za uzorkovanje materijala od sitnih zrna do pjeskovitog materijala sa svih dubina, čak i sa strmog dna.

Korer je alat za uzorkovanje stupca sedimenta određenog promjera. Vrsta korištenog korera je box corer. Promjer stupca uzorka je 10 cm a dubina uzorkovanja 30 cm. Uzorci uzeti korerom predstavljaju odličan alat za određivanje brzine sedimentacije, povijesti dodavanja kontaminanata u vodeni sustav, te za određivanje popisa zagađivača. U područjima gdje je akumulacija sedimenta konstantna te gdje je malo biološkog ili fizičkog miješanja sedimenata, starost sedimenta povećava se dubinom stupca u koreru. Time se može odrediti povijest unosa kontaminanata.

Priprema uzorka, dobar pred-tretman, te čuvanje uzoraka bitni su čimbenici za dobre rezultate. Moguće metode tretiranja su: homogeniziranje, priprema kompozitnog uzorka, odvajanje i odabiranje različitih veličina zrnaca. Čuvanje ima cilj održavanja uzorka u stanju u kojem najmanje mijenja sastav ili koncentraciju komponenata u uzorku sedimenta, za vrijeme između uzorkovanja i mjerenja.

Metode sušenja moraju biti prikladne za sve planirane analize uzoraka. Sušenje je nužno jer većina kontaminanata u sedimentima prikazuje se po suhoj tvari uzorka. Također, sušenjem se može odrediti količina vode u uzorku, vaganjem uzorka prije i poslije sušenja. Sastav vode je bitan kako bi se odredio okoliš sedimenta. Ako je uzorak iz mora, potrebno je izmjeriti salinitet, kako bi se mogla izračunati količina soli nakon sušenja uzorka. Sušenje može biti provedeno na različitim temperaturama, ovisno o potrebnoj analizi.

Priprema uzoraka vrlo je važna za dobivanje pouzdanih eksperimentalnih podataka. Glavni cilj pripreme uzorka jest očuvati izvornu raspodjelu elemenata koja je bila u vrijeme uzorkovanja. Rezanje uzoraka sedimenata uzetih korerom po slojevima primjenjuje se samo kod nedestruktivnih analitičkih tehnika. U praksi cilj analize određuje količinu detalja koja se istražuje, a kolona korera reže se prema intervalima potrebnim za postizanje tog cilja. Intervali su određeni prema brzini taloženja u odnosu na vremensko razdoblje koje nas interesira. U konkretnom slučaju radi se o koreru promjera 10 cm. S obzirom na postojeće geometrije mjerenja u laboratoriju korer je rezan svaka 2 cm čime se dobije oko 100 ml sušenog sedimenta.

Uzorkovanje sedimenata često poremećuje sloj na vanjskoj strani uzorka koji je uz korer pa se obično vanjski sloj jezgre korera odbacuje, a ispituje unutarnja jezgra korera.

Nakon rezanja slojeva jezgre uzetog korera pojedini rezovi predstavljaju uzorak za sebe. Ako za analizu nije bitna varijabilnost elementa i strukture unutar sloja, slojevi se homogeniziraju. Uzorci se, nakon homogenizacije, suše na 60 – 80 °C nekoliko dana do nekoliko tjedana do konstantne težine. (IAEA, 2003.).

## 2.3. Gamaspektrometrija

### 2.3.1. Karakteristike korištenog gamaspektrometrijskog sustava

Gamaspektrometrijski sustav temelji se na High-Purity Germanium Coaxial Photon Detector System ORTEC HPGe detektoru (FWHM 2.24 keV na 1.33 MeV  $^{60}\text{Co}$  s relativnom učinkovitosti od 74.2% na 1.33 MeV), spojenim s višekanalnim analizatorom i korištenim za analizu uzoraka tla, šljunka i kamenja (IAEA, 1990.). Prije mjerenja uzorci su samljeveni posebnim geološkim mlinom kako bi se postigla homogenost (Harley, 1970.). Detektor je zaštićen s 10 cm olova i unutrašnjom stjenkom od dvomilimetarske bakrene folije te dvomilimetarske folije kadmija. Kalibracija energije i efikasnosti gamaspektrometra učinjena je uz pomoć kalibracijskih izvora Češkog metrološkog instituta koji pokrivaju energiju između 80 i 2500 keV.

Osiguranje kvalitete provedeno je sudjelovanjem u međunarodnim interkomparacijskim i interkalibracijskim programima u organizaciji Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA), Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) i Zajedničkog istraživačkog centra (JRC).

Gamaspektrometrija u moru provedena je sustavom podvodnog mjerenja "KATERINA" (Tsabaris i dr., 2008.) koji pokazuje visoku učinkovitost (100%) i nisku potrošnju energije (1,5 W). Projektirana je nepropusna cilindrična konstrukcija u koju je smješten ovaj mjerni sustav s odgovarajućom elektronikom. Konstrukcija je dizajnirana tako da nudi konstantnu funkcionalnost do dubine od 400m. Osim toga napajanje je zaštićeno nehrđajućim čelikom, ugrađeno u sustav. Detektorski dio je 3"×3" NaI detektorski kristal s ugrađenom fotoumnoživačkom cijevi, predpojačalom, analogno-digitalnim konverterom, visokonaponskim kontrolorom i elektronikom za ispitivanje, pohranu i prijenos podataka. Napajanje električnom energijom radi na 15V istosmjerne struje. Elektronički moduli smanjeni su kako bi stali u cilindrično kućište za senzor (84×550 mm). Jakost struje u modulima je 100 mA.

### 2.3.2. Osiguranje kvalitete kod gamaspektrometrijske analize uzoraka sedimenata

Cilj analize uzoraka gamaspektrometrijom je određivanje aktivnosti radionuklida koji emitiraju gama zračenje te određivanje odgovarajuće nesigurnosti rezultata. Gamaspektrometrija je metoda široke primjene, a temelji se na korištenju visokorezolucijskih poluvodičkih detektora planarnog, koaksijalnog i bunarskog tipa. Metoda se obično primjenjuje na nedestruktivnu analizu uzoraka. Iako se može primijeniti na destruktivnu analizu, npr. nakon ekstrakcije nekog elementa iz uzorka, u slučaju koncentriranja izotopa u uzorku.

Dok se sama metoda zasniva na relativno jednostavnim fizikalnim principima, izračun aktivnosti je prilično zahtjevan zbog kompleksne prirode interakcije između ionizirajućeg zračenja i materije.

Gamaspektrometrija je glavna nedestruktivna metoda u određivanju koncentracija radionuklida prirodnog ili antropogenog podrijetla koji emitiraju  $\gamma$ -zračenje.

S obzirom da je radioaktivnost u sedimentima relativno niska, koriste se veći uzorci koji okružuju detektor u  $4\pi$  geometriji, kao npr. Marinelli posuda. U ovom slučaju je zbog ograničene količine uzorka korištena geometrija od 100 ml za uzorke sedimenata i Marinelli posuda od 1 litre za uzorke tla. Gustoća uzorka u posudi za brojanje trebala bi biti konstantna, osim ako su učinci atenuacije gama zraka procijenjeni i ispravljani sofisticiranim algoritmom.

Određivanje se provodi instrumentalno, koristeći se HPGe gamaspektrometrom. Tekući i kruti uzorci analiziraju se uz minimalnu pripremu uzoraka. Rezultat se postiže preko energetske kalibracije i kalibracije efikasnosti gamaspektrometra koristeći kalibrirane izvore radionuklida kojeg mjerimo u istoj geometriji uzorka. Uobičajena granica detekcije je od 0,1 do 5 Bq po uzorku.

Ispitivanje koncentracija aktivnosti gamaspektrometrijom uključuje:

- uzorkovanje
- pripremu uzorka
- kalibraciju i mjerenje
- procjenu podataka
- izračun koncentracija aktivnosti i prikaz rezultata.

Slični postupci mogu biti primijenjeni i na mnoge uzorke uključujući i različite uzorke iz okoliša. Uzorkovanje sedimenata i priprema uzoraka opisana je u poglavlju 2.2.3.

Energetska kalibracija uključuje proračun dva seta parametara: energija u odnosu na broj kanala te oblik fotovrha ili FWHM (Full Width at Half Maximum) u odnosu na energiju.

Kalibracija efikasnosti uključuje proračun učinkovitosti sustava poluvodičkog detektora kao funkcije energije. To uključuje učinke detektorskog kristala, geometriju sustava detektor - izvor, materijala koji okružuju detektor i apsorpcije u matrici izvora. Kalibracija efikasnosti potrebna je za svaki izvor-detektor kombinaciju (npr. za izvor u obliku diska, za Marinelli posudu itd.).

Nakon kalibracije efikasnosti sa sekundarnim standardima, koji su u većini slučajeva pripremljeni u istoj geometriji i matrici kao i nepoznati uzorak, uzorak se broji, obično jedan ili više dana, kako bi se dosegla potrebna statistička nesigurnost. Trajanje brojanja ovisi o aktivnosti uzorka. Većina uzoraka je mjerena u vremenu od 80000 sekundi. Stabilnost spektrometra provjerava se tijekom mjerenja, kao i na kraju koristeći standardni izvor. U slučaju da dođe do pomaka u spektru, najbolje je identificirati problem i ponovno izmjeriti uzorak. U pravilu, uz današnju elektroniku, pomaka u spektrima nema.

Sažimanje podataka i procjena vrši se pomoću računalnih programa čija se učinkovitost provjerava korištenjem standardnih izvora ili certificiranih referentnih materijala.

### **2.3.2.1. Izračun koncentracija aktivnosti i prikaz rezultata**

Rezultati mjerenja prikazuju se na temelju evaluacijskih dokumenata, nakon pažljive procjene cijelog analitičkog postupka uključujući i analizu nesigurnosti.

Priprema uzorka ovisi o tipu. Npr. tekući uzorci mogu biti analizirani kakvi jesu, iako se često preporučuje koncentriranje analita.

Krute uzorke obično je potrebno osušiti te provesti postupke kako bi se postigla ravnomjerna raspodjela radionuklida u uzorku (mljevenje, homogenizacija, a u nekim slučajevima i prosijavanje). Za nedestruktivnu analizu (tj. analizu bez razaranja) dio uzorka se izvaže, umetne u odgovarajuću mjernu posudu koja mora biti nepropusna za plinove u slučaju mjerenja produkata raspada radona. U slučaju kvantitativne ekstrakcije analita iz uzorka ili dijela uzorka dobiveni se uzorak stavlja u plastičnu posudicu nakon ekstrakcije.

Analit u gamaspektrometriji je radionuklid, predmet procesa raspada kod kojeg su gama zrake produkt kojem se procjenjuje i mjeri energija i stopa emisije. Analit u analizi aktivacije neutrona je element čiji se stabilni izotop(i), preko nuklearne reakcije s neutronima, pretvara(ju) u radionuklid(e).

Mjerna veličina kao fizikalni parametar koji se kvantificira mjerenjem u gamaspektrometriji je koncentracija aktivnosti analita koja je izvedena iz zabilježene stope emisije fotona.

Standardna formula za koncentraciju aktivnosti ( $A$ ) radionuklida koji emitiraju gama zračenje u uzorku računa jest (IAEA, 1991.):

$$(1) \quad A = \frac{N}{\varepsilon \cdot \gamma \cdot t_s \cdot m \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5}$$

gdje je:  $N$  ukupni broj impulsa odgovarajućeg fotovrha danog kao:

$$(2) \quad N = N_s - \frac{t_s}{t_b} N_b$$

$N_s$  – ukupni broj impulsa odgovarajućeg fotovrha u spektru uzorka

$N_b$  – ukupni broj impulsa odgovarajućeg fotovrha u spektru osnovnog zračenja (background)

$\varepsilon$  – efikasnost detektora u energiji promatranog fotovrha

$t_s$  – vrijeme brojanja uzorka u sekundama (*livetime*)

$t_b$  – vrijeme brojanja osnovnog zračenja u sekundama (*livetime*)

$m$  – masa uzorka [kg]

$\gamma$  – vjerojatnost emisije gama linije koja odgovara energiji fotovrha

$K_1$  – korekcijski faktor za nuklearni raspad od vremena uzorkovanja do početka mjerenja, a dan je kao:

$$(3) \quad K_1 = \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot \Delta t}{T_{1/2}}\right),$$

gdje je  $\Delta t$  proteklo vrijeme od vremena uzorkovanja do vremena mjerenja, a  $T_{1/2}$  vrijeme poluraspada.

$K_2$  – korekcijski faktor za nuklearni raspad tijekom mjerenja, a dan je kao:

$$(4) \quad K_2 = \frac{T_{1/2}}{\ln 2 \cdot t_r} \left(1 - \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t_r}{T_{1/2}}\right)\right),$$

gdje je  $t_r$  stvarno proteklo vrijeme tijekom mjerenja.



$K_3$  – korekcijski faktor za samoatenuaciju, tj. atenuacijski faktor u mjenom uzorku u usporedbi s uzorkom za baždarenje.

Atenuacijski faktor  $K_3$  je definiran kao omjer efikasnosti pune energije pika  $\varepsilon(\mu, E)$  za uzorak sa linearnim atenuacijskim koeficijentom  $\mu$  i efikasnost pune energije pika  $\varepsilon(\mu_{ref}, E)$  za uzorak sa linearnom atenuacijom  $\mu_{ref}$ :

$$(5) \quad K_3 = \frac{\varepsilon(\mu, E)}{\varepsilon(\mu_{ref}, E)}$$

Jasno je da ako je matrica i uzorka za baždarenje i mjenog uzorka jednaka,  $K_3 = 1$ .

U svrhu dobivanja što točnijih rezultata mjerenja uzorci bi trebali biti mjereni pod istim uvjetima pod kojim je kalibriran i gamaspektrometrijski sistem. Laboratoriji uglavnom pripremaju uzorke u istoj veličini i obliku kao što je kalibracijski standard, ali se moraju boriti s puno različitih sastava i gustoća uzoraka.

Gama zraka prolaskom kroz bilo koji materijal, uključujući i uzorak iz kojeg je generirana, stvara specifične interakcije. U tim interakcijama gama zraka, bilo da je apsorbirana ili raspršena, gubi svoju energiju, što utječe na krajnji rezultata mjerenja. Stupanj atenuacije ovisi o puno faktora kao što su geometrija uzorka i linearni atenuacijski faktor  $\mu$ . Linearni atenuacijski koeficijent ovisi o atomskom broju, tj. indirektno o gustoći i kompoziciji uzorka kao i o energiji gama zrake. Atenuacija gama zraka koje prolaze putem dužine  $x$  u uzorku s koeficijentom linearne atenuacije  $\mu$  može se izraziti sljedećom jednadžbom:

$$(6) \quad I = I_0 e^{-\mu x}$$

Za većinu uzoraka uzetih iz okoliša vrijednost  $\mu$  nije poznata i treba se odrediti eksperimentalno (mjerenjem) (Sima i Dovlete, 1997.) ili pomoću pretpostavljene kompozicije i gustoće uzorka (Sima i Arnold, 2001.). Distribucija dužina putova prolaska gama zraka kroz uzorak ovisi o geometriji uzorka, dimenzijama detektora i energiji gama zrake.

Teorija:

Pretpostavimo da je homogeni, nepolarizirani uzorak volumena  $V$  mjen na zadanom gama detektoru. Efikasnost detektora na energiji  $E$  označimo sa  $\varepsilon(\mu, E)$  gdje je  $\mu$  linearni atenuacijski koeficijent na energiji  $E$ . Neka je  $\varepsilon_o(E) = \varepsilon(\mu=0, E)$  efikasnost za idealni izvor u vakuumu iste geometrije.

Samoatenuacijski faktor  $F_a(\mu)$  definiran je kao omjer efikasnosti za idealni i stvarni izvor:

$$(7) \quad F_a(\mu) = \frac{\varepsilon(\mu, E)}{\varepsilon_0(E)}$$

Pomoću izračunatih vrijednosti  $F_a$  efikasnost izvora može biti dobivena za bilo koju matricu ako poznajemo  $\varepsilon_0$ :

$$(8) \quad \varepsilon(E) = F_a(\mu)\varepsilon_0(E)$$

Za određivanje  $\varepsilon_0(E)$  dovoljno je izmjeriti efikasnost  $\varepsilon_{ref}(E)$  za kalibracijski izvor s poznatim atenuacijskim faktorom  $\mu_{ref}(E)$ :

$$(9) \quad \varepsilon_0(E) = \frac{1}{F_a(\mu_{ref})} \varepsilon_{ref}(E)$$

Za izračun  $F_a$  pogodno je prepisati jednadžbu u sljedeći oblik (Sima, 1990.):

$$(10) \quad F_a(\mu) = \frac{\int_V dV \int_{\Omega(\vec{r})} d\Omega N(\vec{r}) e^{-\mu l(\vec{r}, \Omega)} T_a(E, \vec{r}, \Omega) p_i(E, \vec{r}, \Omega)}{\int_V dV \int_{\Omega(\vec{r})} d\Omega N(\vec{r}) T_a(E, \vec{r}, \Omega) p_i(E, \vec{r}, \Omega)}$$

gdje je:

$N(\vec{r})dv$  - brzina emisije gama zraka energije  $E$  iz volumena  $Dv$ ,

$\vec{r}$  i  $\Omega$  - početne koordinate i smjer kretanja gama zrake,

$l(\vec{r}, \Omega)$  - dužina puta gama zrake kroz izvor,

$T_a(E, \vec{r}, \Omega)$  - vjerojatnost prolaska bez interakcije kroz prostor između uzorka i detektora (npr. stjenka kutijice),

$p_i(E, \vec{r}, \Omega)$  - vjerojatnost registracije cijele površine fotovrha na nekoj energiji,

$\mu_i = i\Delta\mu$  za  $i = 0, 1, \dots, n$ ,

$\Delta\mu_{\max} < l$  ( $l_{\max}$  je maksimalna vrijednost  $l(\vec{r}, \Omega)$  za zadanu geometriju (Sima i Dovlete, 1997.).

Dva su osnovna pristupa za rješavanje problema samoatenuacije u volumenu uzorka: eksperimentalni (Cutshall i dr., 1983.; San Migueli dr., 2002.) i matematički pomoću Monte Carlo simulacija (Sima i Dovlete, 1997.; Pittauerova i dr., 2009.).

Mjerena je atenuacija  $^{137}\text{Cs}$  kao najbitnijeg radionuklida za određivanje brzine sedimentacije. Uzeti su referentni uzorci s najzanimljivijih lokacija. Uzorci su mjereni kao što je opisano u poglavlju 2.3.1.

Metodu za svakodnevnu uporabu koja se može jednostavno provesti u svakom laboratoriju predložili su Cutshall i dr., 1983. U predloženoj metodi točkasti izvor stavljen je na uzorak koji je stavljen na detektor i mjerena je cijela širina fotovrha. Atenuacijski faktor se može jednostavno izračunati iz izraza:

$$(11) \quad F_{att} = -\frac{\ln \frac{I}{I_0}}{1 - \frac{I}{I_0}},$$

gdje su:  $I$  i  $I_0$  brzine brojanja impulsa za stvarni uzorak i za uzorak destilirane vode.

Razlika između provedene metode i gore predložene metode je u tome što je umjesto geometrije s uzorkom zraka uzeta geometrija s uzorkom destilirane vode. To bitno pojednostavljuje i ubrzava metodu jer nisu potrebna mjerenja za izračun atenuacijskih faktora uzorak/zrak i standard/zrak. Ranije je većina baždarenja rađena pomoću točkastih izvora koji su se smiještali na stalak iznad detektora pa su se i atenuacijski faktori izračunavali u odnosu na zrak (Robu i Giovani, 2009.). Bit metode je odrediti atenuaciju gama zraka u uzorku u odnosu na kalibracijski izvor. Izvor korišten za kalibraciju je otopljen u destiliranoj vodi i iz tog je razloga uzeta geometrija s destiliranom vodom umjesto prazne, tj. sa zrakom. Točkasti izvor  $^{137}\text{Cs}$  smješten je na posudu određene geometrije i mjereno je 1000 s (Robu i Giovani, 2009.). Najprije je mjerena aktivnost za geometriju s destiliranom vodom kako bi se odredio  $I_0$ . Uzorci sedimenta, osušeni i homogenizirani, spremljeni su u jednaku geometriju. Mjereno je 1000 s s točkastim izvorom i 80000 s samo uzorak sedimenta. Vrijednost za  $I$  dobivena je kao razlika između brzine brojanja s točkastim izvorom i bez njega.

U sljedećoj tablici prikazani su dobiveni atenuacijski faktori za uzorke.

Tablica 2. Atenuacijski faktori

uzorak	gustoća [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	$F_{att}$
SA PIT korer	0,91	$0,81 \pm 0,07$
SA PIT grab	0,99	$0,93 \pm 0,02$
Jabuka tlo	2,01	$2,32 \pm 0,08$

Iako atenuacijski faktor ovisi i o drugim parametrima, kao što su energija gama zrake i sastav uzorka, u slučaju cezija glavna je ovisnost o gustoći (Robu i Giovani, 2009.).

Konačne vrijednosti koncentracije aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  za sediment s provedenom korekcijom za samoatenuaciju i bez nje razlikuju se za manje od 10% što je u skladu s literaturnim podacima (Quiondos i dr., 2006.).

Ako detektor apsorbira više od jednog fotona tijekom vremena potrebnog za detekciju i registriranje (dakle punu rezoluciju) jednog impulsa, suma energija dva (ili više) fotona bit će snimljena na spektar umjesto dva (ili više) različita signala. Bilo koji foton koji je sumiran s drugim impulsom nije snimljen kao jednostruki foton vrh i predstavlja gubitak brojanja ili efikasnosti. Ovaj gubitak ovisi o brzini brojanja.

$K_4$  – korekcijski faktor za gubitak impulsa zbog nasumičnog sumiranja (Gilmore, 1996.):

$$(12) \quad K_4 = \exp(-2R\tau),$$

gdje je  $\tau$  vrijeme rezolucije mjernog sustava, a  $R$  srednja vrijednost brzine brojanja. Kada je brzina brojanja niska, ovaj korekcijski faktor iznosi 1.

$K_5$  – korekcijski faktor podudarnosti za one radionuklide koji se raspadaju kaskadom sukcesivnih emisija fotona. Ako radionuklid nema gama kaskadu,  $K_5 = 1$ . Također, ako uzorak za baždarenje i mjereni uzorak sadrže isti radionuklid, ova korekcija nije potrebna ( $K_5 = 1$ ). Korekcijski faktor podudarnosti  $K_5$  za liniju s energijom  $E$  radionuklida, koji se raspada kaskadno, definiran je kao omjer odgovarajuće prividne efikasnosti  $\varepsilon_{ap}(E)$  i efikasnosti ukupne energije  $\varepsilon(E)$ .

$$(13) \quad K_5 = \frac{\varepsilon_{ap}(E)}{\varepsilon(E)}$$

$K_5$  ovisi o shemi raspada, o geometriji i sastavu uzorka te o parametrima detektora.

U posebnom slučaju, kada je aktivnost (radionuklida koji emitira više od jedne gama linije) postignuta matriks-metodama, treba koristiti primjerene literaturne reference (Debertin i Helmer, 1988.).

### 2.3.2.2. Mjerna nesigurnost kod gamaspektrometrijskog mjerenja

Identifikacija izvora nesigurnosti u nuklearnim analitičkim tehnikama važan je korak u prikazivanju rezultata visoke kvalitete. Najvažniji izvori nesigurnosti i njihov značaj u slučaju gamaspektrometrije dani su u tablici 3.

Tablica 3. Izvori nesigurnosti

Izvor nesigurnosti	Simbol	Karakteristični raspon nesigurnosti (%)	Karakteristična vrijednost nesigurnosti (%)
Brojanje	N	0,1-20	5
Vjerojatnost emisije	$\gamma$	0,1-11	<2
Korekcija atenuacije	$K_3$	0,1-5	<1
Korekcija slučajnosti	$K_5$	1-15	<3
Vrijeme poluraspada	$T_{1/2}$	0,01-1	<0,2
Efikasnost detektora	$\varepsilon$	1-5	2
Radiokemijski postupci		1-10	3
Masa uzorka	m	0,01-1	<0,5

Valja napomenuti da su vrijednosti iz tablice 3 samo ilustrativne. Za svaku stvarnu situaciju potrebno je provesti kompletnu procjenu nesigurnosti, uzimajući u obzir sve moguće izvore nesigurnosti. U većini slučajeva radiokemijski postupci provode se nakon gamaspektrometrijskih mjerenja kako bi se izbjeglo uvođenje dodatnih nesigurnosti u rezultate.

Nesigurnost se prikazuje kao standardna nesigurnost, kombinirana standardna nesigurnost ili proširena nesigurnost.

Izvori standardne nesigurnosti mogu biti grupirane prema svom podrijetlu u četiri kategorije, a to su: priprema ispitnih dijelova, baždarenja energije i efikasnosti, mjerenja uzorka i podaci vezani uz nuklearne karakteristike i radioaktivnost.

Izvori nesigurnosti koji mogu proizaći tijekom pripreme ispitnih dijelova su sljedeći: nesigurnost zbog gubitka i/ili kontaminacije analita, nesigurnost u masi ili volumenu uzorka, nesigurnost zbog nehomogenosti uzorka i nesigurnost zbog postupka koncentriranja uzorka.

Izvori nesigurnosti koji mogu biti uvedeni kao posljedica postupaka baždarenja energije i efikasnosti su sljedeći: nesigurnost zbog nestabilnosti za vrijeme brojanja, nesigurnost zbog energetske kalibracije i nesigurnost kalibracije efikasnosti detektora.

Kao posljedica mjerenja ispitnih dijelova mogu se pojaviti sljedeće nesigurnosti izvora: nesigurnost zbog razlika u geometrijama brojanja uzoraka i standarda, nesigurnost zbog slučajnih podudaranja, nesigurnost zbog stvarnih podudaranja, nesigurnost zbog efekta mrtvog vremena, nesigurnost zbog efekta vremena raspada (vrijeme mjerenja, vrijeme raspada i brojanja), nesigurnost zbog korekcije samoatenuacije, nesigurnost zbog određivanja područja neto fotovrha i nesigurnost zbog statistike brojanja.

Podaci vezani uz nuklearne karakteristike i radioaktivnost su nesigurnost zbog vremena poluraspada i nesigurnost zbog vjerojatnosti emisije.

U metrologiji mjerna nesigurnost opisuje područje oko promatrane vrijednosti fizikalne kvantitete koja će najvjerojatnije odrediti pravu vrijednost kvantitete. Mjerna je nesigurnost povezana sa sistematskom i slučajnom mjernom pogreškom te ovisi o točnosti i preciznosti mjernog instrumenta. Što je manja točnost i preciznost mjernog instrumenta, mjerna je nesigurnost veća. Treba naglasiti kako su preciznost i mjerna nesigurnost često određene kao standardna devijacija ponavljanih mjera dane vrijednosti. Ipak, to je točno samo kada je instrument točan. Kada je netočan, nesigurnost je veća od standardne devijacije ponavljanih mjera. Nadalje, kada je nemoguće izvršiti dovoljan broj ponavljanih mjerenja (npr. zbog dugotrajnosti mjerenja), računa se složena mjerna nesigurnost

U većini slučajeva veličina od interesa, odnosno, mjerna veličina se ne može izravno izmjeriti, već mora biti izvedena iz vrijednosti nekoliko drugih veličina.

Aktivnost (ili specifična aktivnost) radionuklida (analita) u uzorcima iz okoliša je funkcija nekoliko veličina kao što su primjerice efikasnost detektora, vjerojatnost emisije gama zraka, stope brojenja, korekcijski faktori, itd., a svaka od tih veličina ima pridruženu nesigurnost (Bambynek, 1987.).

Kombinirana standardna nesigurnost mjerne veličine  $y$  može biti izvedena korištenjem Gaussova "zakona širenja pogrešaka". Stoga se kombinirana standardna nesigurnost  $y$ ,  $u_c(y)$  računa iz elemenata nesigurnosti,  $u(x_i)$ , prema:

$$(14) \quad u_c(y(x_1, \dots, x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 (u(x_i))^2},$$

gdje je  $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$  funkcija nekoliko veličina  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Svaka varijabla je kvadrat pridružene nesigurnosti izražen kao standardna devijacija pomnožena kvadratom pridružene parcijalne derivacije.

Gore navedena jednadžba vrijedi samo ako su veličine  $x_i$  nezavisne (uzajamno nepovezane), te ako  $u(x_i) \ll x_i$ . U većini slučajeva ova je jednadžba korištena i kada nisu bila zadovoljena spomenuta ograničenja.

Ako varijable  $x_1, x_2, \dots, x_n$  nisu nezavisne, veza je puno složenija. Međutim, sljedeći je odnos dobiven uz pretpostavku da je funkciju  $y$  moguće diferencirati:

$$(15) \quad u_c(y(x_1, \dots, x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 (u(x_i))^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right) \left(\frac{\partial y}{\partial x_j}\right) \text{cov}(x_i, x_j)}$$

gdje je  $\text{cov}(x_i, x_j)$  kovarijanca između  $x_i$  i  $x_j$ .

Proširena nesigurnost dobivena je množenjem zbrojene standardne nesigurnosti s odgovarajućim faktorom  $k_\alpha$ . Pretpostavlja se da nepoznata vrijednost mjerne veličine (koncentracije aktivnosti) leži u intervalu  $y \pm u$  sa stupnjem pouzdanosti od približno  $\alpha$ .

Sve gore navedene komponente nesigurnosti neće značajno doprinijeti ukupnoj nesigurnosti. Prvi korak u kvantifikaciji nesigurnosti je preliminarna procjena doprinosa svake pojedine komponente ukupnoj nesigurnosti kako bi se eliminirale one koje nisu signifikantne.

Stabilnost mjernog sustava mora biti osigurana kako bismo postigli dobre rezultate. Zadatak je kontrolirati stabilnost mjernog sustava da ne bi morali ispravljati rezultate mjerenja.

Uz današnju elektroniku mnogo je jednostavnije osigurati stabilnost sustava. Rezultati dobiveni korištenjem nestabilnog mjernog sustava moraju biti odbačeni. Uzorak mora ponovno biti mjeran u odgovarajućim uvjetima.

Energetska kalibracija je vrlo bitan faktor za mjernu nesigurnost u gamaspektrometriji. Cilj energetskog baždarenja jest povezati poziciju pika na spektru s odgovarajućom energijom gama zrake. Ovo se u pravilu provodi prije mjerenja uzorka. Koji se god izvor koristi, treba osigurati da energije baždarenja pokriju cijeli raspon kroz koji će spektrometar biti korišten. Iskustvo pokazuje da je linearnost modernih ADC-a iznimno dobra.

Energetska kalibracija je jednostavan ali kritičan korak. Izmjerene se energije koriste isključivo da bi se prepoznali nuklidi, stoga se nesigurnost u energiji više ne koristi u izračunima.

Nesigurnost efikasnosti je za gamaspektrometriju gotovo najvažniji izvor mjerne nesigurnosti. Većina algoritama korištenih za kalibraciju efikasnosti pretpostavljaju da stvarna

funkcija efikasnosti može biti predstavljena odgovarajućom analitičkom funkcijom. Međutim, pravilno dodjeljivanje nesigurnosti interpoliranoj vrijednosti efikasnosti složen je problem. Nesigurnost vrijednosti efikasnosti izračunata pomoću interpolacijske funkcije ne može biti dobivena isključivo iz nesigurnosti parametara. Moraju biti uzete u obzir moguće korelacije između izmjerenih ulaznih podataka efikasnosti (Venturini i Vanin, 1993.).

Također postoje energetske regije gdje krivulja stvarne efikasnosti sustavno odstupa od prilagođene krivulje. Sustavna je razlika rijetko uključena u nesigurnost računanu algoritmima.

Računski pristup koji donosi prihvatljive rezultate je Monte Carlo metoda koja se temelji na simulaciji individualne historije fotona (Kamboj i Khan, 1996.). Monte Carlo simulacija je atraktivno sredstvo jer bilo koja konfiguracija detektora i bilo koja matrica uzorka mogu biti modelirani kroz energetski interval koji nas zanima. Stoga Monte Carlo proračun može predvidjeti oblik krivulje efikasnosti i nesigurnost efikasnosti na bilo kojoj energiji. Kako bismo procijenili matricu i ispravke slučajnosti, bila je korištena GESPECOR metoda u IAEA-MEL (Sima i dr., 1996.).

Nesigurnost vjerojatnosti gama emisije tablični je podatak definiran unaprijed. Za vjerojatnosti gama emisije dobri izvori podataka za određeni broj radionuklida nalaze se u IAEA-TECDOC-619 (1991.) i u Firestone i Shirley (1996.). U nekoliko slučajeva ovakva nesigurnost može biti glavni doprinos ukupnoj nesigurnosti.

Nesigurnost u vremenu poluraspada također je tablični literaturni podatak. Objavljeni podaci o nesigurnosti u vremenu poluraspada trebali bi biti korišteni za izračun doprinosa ukupnoj nesigurnosti rezultata. Točnije, objavljene vrijednosti za vremena poluraspada manje su pouzdane od gama energija, ali nesigurnost kod vremena poluraspada još uvijek je malo u usporedbi s drugim izvorima nesigurnosti. IAEA-TECDOC-619 (1991.) kao i Firestone i Shirley (1996.) dobar su izvor podataka uz ograničen broj zanimljivih nuklida.

Svi drugi parametri bit će dobiveni iz procesa mjerenja, osim nekih parametara uzorka (kao npr. podaci o matrici) koji su dobiveni drugim metodama.

Nesigurnost zbog razlika u geometrijama brojanja uzoraka i standarda također je vrlo bitan faktor kod izračuna mjerne nesigurnosti. Geometrija brojanja uzorka i standarda morala bi biti ista. Kako bi smanjili nesigurnosti, razlike bi trebale biti svedene na minimum. U analizi bi trebao biti korišten odgovarajući standard s istim fizikalnim i kemijskim svojstvima kao i uzorak.

Čak i uz mnogo otklanjanja (good pile-up rejection) može biti preostalih slučajnih podudaranja koji doprinose mjerenoj nesigurnosti. Bilo koji puls izazvan gama zrakom zbrojen s još jednim pulsom neće biti snimljen u pik jednog fotona i stoga predstavlja gubitak brojanja ili



efikasnosti. Taj je gubitak ovisan o brzini brojanja, iako za niske brzine brojanja ovaj korekcijski faktor možemo uzeti kao 1, a pridruženu nesigurnost zanemariti.

Nesigurnost zbog stvarnih podudaranja pojavljuje se kod radionuklida s kaskadnim raspadom. U slučaju da se radionuklid raspada preko kaskade sukcesivnih emisija fotona smještenih blizu detektora, efekti ukupnih podudaranja mogu biti važni, posebno u slučaju poluvodičkih detektora visoke efikasnosti. Informacije o fotonima u kaskadi puno je teže dobiti. Glavni izvor su podaci o svojstvima radionuklida, npr. ICRP. Najbolji način za rješavanje ovog problema je korištenje identične geometrije za kalibraciju i za uzorak koji se mjeri i također u oba uzorka treba imati jednaki sastav radionuklida koji emitiraju fotone u kaskadi (kao npr.  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{88}\text{Y}$ , itd.). No, ovo neće biti realno rješenje problema kod kalibracije. Radionuklidi koji emitiraju fotone u kaskadama nisu primjereni za dobivanje krivulje efikasnosti. Rješenje je korištenje Monte Carlo proračuna ispravaka slučajnosti ili korištenje nekih radionuklida za kalibraciju i mjerenje uzorka.

Zanemarujemo nesigurnosti povezane s efektima mrtvog vremena zbog vrlo niskih stopa brojanja kod uzoraka iz okoliša.

Efekti mjerne nesigurnosti zbog vremena raspada (vrijeme mjerenja, vrijeme raspada i brojanja) obično mogu biti zanemareni jer je poznato precizno vrijeme.

Nesigurnost zbog korekcije samoatenuacije vrlo je bitna jer u laboratoriju uglavnom ne postoje kalibracijski standardi za sve moguće matrice uzorka. Ako se sastav i gustoća mjenog uzorka razlikuje od uzorka za kalibraciju, trebalo bi primijeniti korekciju samoatenuacije za efikasnost. Ti ispravci ovise o geometriji uzorka, sastavu i gustoći te o parametrima detektora. Naravno, ispravci su veći za veće volumene, visoke atomske brojeve i uzorke veće gustoće te za fotone niske energije.

Ako su u matrici uzorka poznati najveći elementi uzorka, relativna nesigurnost samoatenuacijskog korekcijskog faktora manja je od 1% za energije više od 60 keV i manje od 5% za energije niže od 40 keV

Općenito, nesigurnost zbog statistike brojanja jedan je od najbitnijih izvora nesigurnosti. Matematički postupci korišteni za izvođenje područja neto pika i nesigurnosti povezanih uz standarde, u mnogim slučajevima, temelje se na jednostavnim oduzimanjima osnovnog zračenja (uključujući i oduzimanje pika osnovnog zračenja u slučaju postojanja takvog pika za zadanu energiju, u spektru uzorka i osnovnog zračenja).

Oduzimanje osnovnog zračenja instrumenta daje površinu foto-vrha (N) prema:

$$N = N_s - \frac{t_s}{t_b} N_b,$$

(16)

gdje je:

$N_s$  - ukupna površina foto-vrha u spektru uzorka,

$N_b$ -odgovarajuće područje fotovrha osnovnog zračenja koje se dobije iz zasebne analize napravljene na spektru osnovnog zračenja,

$t_s$  - stvarno vrijeme mjerenja spektra uzorka,

$t_b$  - stvarno vrijeme mjerenja spektra osnovnog zračenja.

U slučaju preklapanja foto-vrhova najčešće je korišteno matrično rješenje (Debertin i Helmer, 1988.) kako bi se izvela ukupna površina fotovrha i odgovarajuća nesigurnost brojanja. Nadalje, pretpostavlja se da su površina ( $N$ ) i pripadajuća nesigurnost ( $u_N$ ) dobiveni kao vrijednosti izravno iz odgovarajućeg postupka. Te se veličine koriste kao parametri za procjenu mjerne nesigurnosti.

Nesigurnost zbog vaganja uzorka obično je deklarirana od proizvođača vage ili umjeritelja. Pretpostavlja se da je nesigurnost zbog vaganja uzorka procijenjena na temelju dostupnih podataka točnosti vage korištene u procesu mjerenja ili iz kontrolnih grafova opetovanih mjerenja.

### 2.3.2.3. Primjer izračuna koncentracije aktivnosti $^{137}\text{Cs}$

Uzorak je pripremljen prema ranije opisanoj proceduri. Masa uzorka je 0,1014 kg, a volumen 0,1 l. Geometrija je plastična cilindrična kutijica jednaka onoj u kojoj je kalibracijski standard.

Vrijednosti koncentracije aktivnosti uzorka su izražavane na dvije decimale. Razlog za to je da smatramo svaku promjenu od 1% statistički značajnu. Mjerna nesigurnost je izračunata na gore opisan način i izražena u rezultatu. Kod nižih aktivnosti je mjerna nesigurnost velika ali i dalje rezultat smatramo statistički pouzdanim. Razlog za to je što su mjerenja rađena na način da se osiguraju svaki put isti uvjeti mjerenja (geometrija uzorka, vrijeme mjerenja, isti detektor, kalibracija,...). Na taj način je, bez obzira na ponekad veliku mjernu nesigurnost, izbjegnuta sistematska pogreška i rezultat možemo statistički upotrijebiti.

Koncentracija aktivnosti određena je prema relaciji 1. Parametri i njihove vrijednosti posloženi su u sljedećoj tablici:

Tablica 4. Parametri za izračun aktivnosti i mjerne nesigurnosti

Vrsta nesigurnosti	Parametar	Vrijednost nesigurnosti (%)
Masa uzorka <b>m</b> (kg)	0,1014 kg	0,001 kg (0,986%)
<i>Datum uzorkovanja</i>	29.9.2007.	-
<i>Datum mjerenja</i>	18.2.2009.	-
$\Delta t$ (d)	508	-
Vrijeme mjerenja (s)	80000	-
Vrijeme poluraspada (d)	10955	-
<i>Energija (keV)</i>	661,6	-
Vjerojatnost emisije gama zrake - $\gamma$	0,8462	-
Efikasnost detektora ( $\epsilon$ )	0,030364	0,000106 (0,35%)
Broj impulsa u fotovrhu	284	0,3773 (0,132846%)
Korekcijski faktor za radioaktivni raspad između uzorkovanja i mjerenja - <b>K1</b>	0,96837	-
Korekcijski faktor za radioaktivni raspad za vrijeme brojanja - <b>K2</b>	0,99995	-
Korekcijski faktor za samoatenuaciju - <b>K3</b>	0,81	0,07 (8,64%)
Korekcijski faktor za kaskadni raspad - <b>K4</b>	1	-
Korekcijski faktor radi koincidencije - <b>K5</b>	1	-
<b>Aktivnost uzorka A (Bq/kg)</b>	1,7372	0,1216

Relativna proširena nesigurnost (faktor sigurnosti 2)	0,24
Mjerena vrijednost $\pm$ proširena nesigurnost (Bq/kg)	1,74 $\pm$ 0,12

## 2.4. Alfasketrometrija

Priprema uzorka napravljena je prema normi ISO 11464 (ISO 11464, 1994.). Nakon uzorkovanja uzorci su vagani, sušeni na 80°C i ponovno vagani do konstantne mase. Uzorak je prosijavan kroz sito promjera 2mm. Veće čestice su smrvljene i opet prosijane kroz sito. Uzorak je onda razdijeljen na 4 reprezentativna dijela, svaki veličine oko 200g i spremljen za analizu.

Radiokemijska separacija U, Th i Ra rađena je odjednom iz jednog uzorka. Daljnja je priprema rađena ovim redom:

- spaljivanje uzoraka na 650 °C zbog otklanjanja organske tvari
- pravljenje otopine 0,5 g uzorka + 2 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na 900 °C

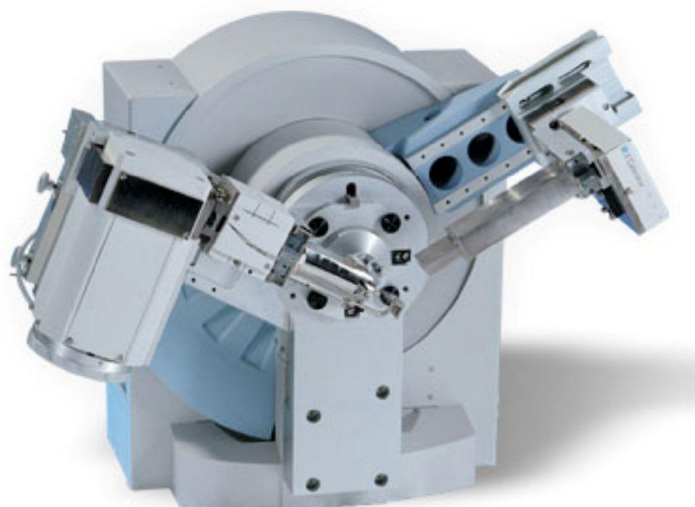
- hlađenje na sobnu temperaturu, dodavanje  $^{232}\text{U}$ ,  $^{229}\text{Th}$ ,  $^{133}\text{Ba}$  trcera za sljeđenje radiokemijskog iskorištenja
- otapanje s  $\text{HNO}_3$
- rasčlanjivanje s  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$
- separacija Th na TEVA koloni, U na UTEVA koloni i Ra s  $\text{PbSO}_4$
- mikroprecipitacija Th i U s  $\text{NdF}_3$  te Ra s  $\text{BaSO}_4$  (Štrok, M., Smodiš, B., 2009.) – filtracija
- mjerenje posušenih filtera na alfa spektrometru
- rezultati su izračunati pomoću računalnog programa Alpha Analyst.

## 2.5. Rentgenska difraktometrija

### 2.5.1. Karakteristike rentgenske difraktometrije

Rutinska primjena rentgenske difrakcije na prahu za identifikaciju polikristalnih materijala potječe iz 1938. kada su pioniri difrakcije objavili svoje radove – Hanawalt, Rinn i Frevel. Prednosti difrakcijske metode u kemijskoj analizi su: difrakcijska slika praha (*powder diffraction pattern*) što je karakteristika određene supstance; svaka supstanca u smjesi proizvodi svoju difrakcijsku sliku nezavisno o drugim supstancama; difrakcijska slika predstavlja određenu kemijsku kombinaciju elemenata u materijalu; za analizu je potrebna vrlo mala količina uzorka; metodom je moguće razviti kvantitativnu analizu. Za identifikaciju nepoznatih minerala bilo je potrebno najprije stvoriti "knjižnicu" difrakcijskih slika različitih minerala i predstaviti te podatke na jednostavan način kako bi bile prihvatljive svima i jednostavne za upotrebu. Difrakcijski podaci nakon toga bili su spremni za analitičku primjenu. Tijekom godina ti podaci su povećani i revidirani (Klug i Alexander, 1974.) i danas ih znamo kao Powder Diffraction File (PDF). Sastoji se od oko 29 600 difrakcijskih slika minerala. Za provjeru i ispravljanje difrakcijskih podataka brine se međunarodna organizacija za difrakcijske standarde – Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), odnosno International Centre for Diffraction Data (ICDD). Interpretacija podataka je ista, neovisno o tome radi li se o pojedinačnoj supstanci ili smjesi, iako je smjese mješavina puno teže analizirati i identificirati. Identifikacija nepoznatog minerala sastoji se u podudaranju triju najjačih difrakcijskih maksimuma po  $d$  razmaku i relativnom intenzitetu  $I$  tog nepoznatog uzorka s mineralom pohranjenim u datoteci kao standard. Ti podaci pohranjeni su u obliku PDF kartica, koje sadrže sve potrebne difrakcijske podatke – međumrežni razmak  $d$  triju najjačih linija, intenzitete tih linija, eksperimentalne uvjete snimanja, kristalografske podatke materijala, optičke informacije, kemijsku analizu uzorka, kemijsku formulu i ime, tablicu

međumrežnih razmaka, relativnih intenziteta i Millerovih indeksa te serijski broj kartice unutar određenog seta. Primjer jedne takve kartice prikazan je na slici 1. Prije su se koristili priručnici za pretraživanje, kao što su Hanawaltov i Finkov priručnik. Danas su te kartice ubačene u kompjutorske programe i koriste se kao ICDD-PDF baze podataka. Te baze podataka usklađene su s programom za interpretaciju rentgenograma te pomoću "search and match" metode programi automatski identificiraju mineralne faze. Oni se temelje na istim principima te usklađuju 10 najintenzivnijih difrakcijskih linija. Baze podataka su komercijalne i dostupne svima, a osim minerala mogu obuhvaćati metale, organske supstance, a time im se povećava primjena, npr. u farmaceutskoj industriji. Programi za interpretaciju rentgenograma uglavnom dolaze uz sam instrument, kao što npr. uz PanAlytical XRD (slika 12.) dolazi X'Pert HighScore Plus i X'Pert Data Collector ili X'Pert Quantify. Moguće je nabaviti komercijalne programe kao što su *Newmod*, *Jade*, *Siroquant*, koji imaju sve potrebno za kvalitativnu i kvantitativnu analizu mineralnih faza.



Slika 12. PanAlytical X'Pert PRO MPD rentgenski difraktometar

Priprema uzoraka vrlo je važan faktor u identifikaciji minerala. Posebna pozornost treba se posvetiti tome da uzorak ne mijenja svoj sastav ili strukturu tijekom pripreme te da se ne kontaminira tijekom usitnjavanja. Uzorak je potrebno najprije usitniti na veličinu od 2 mm te je zatim spreman za daljnju obradu. Za rutinsku kvalitativnu analizu i identifikaciju globalnih uzoraka dovoljno je usitniti uzorak u ahatnom tarioniku gdje dobijemo čestice veličine oko 0,5 mm, no bolji rezultati dobiju se što je veličina čestica manja. Za kvantitativan rad idealna je veličina čestica od 5 do 10  $\mu\text{m}$  (Moore i Reynolds, 1997.). Kod analize minerala glina potrebno je izdvojiti frakciju od 2  $\mu\text{m}$ . McCronov mlin (McCrone micronizing mill) vrlo je koristan u dobivanju takvih veličina čestica – on čestice manje od 0,5 mm usitnjava vrlo brzo na frakcije od 1 do 5  $\mu\text{m}$ . Takav mlin prikazan je na slici 13 zajedno s njegovim elementima – ahatni i elementi

od korunda za usitnjavanje uzoraka. To je vibracijski laboratorijski mlin te je pomoću njega moguće suho i mokro usitnjavanje. Mokro usitnjavanje preferira se u mnogim laboratorijima jer daje bolje rezultate. Postupak je takav da se od 2 do 10 g uzorka koji prolazi kroz sito od 0,4 mm doda 10 ml propanola (ili vode) i usitnjava se 10 minuta. Prosječna veličina čestica je oko 5  $\mu\text{m}$ .



Slika 13. McCronov mlin

Kvantitativna fazna analiza je određivanje udjela nekog materijala u smjesi (Cullity i Stock, 2001.). Temelji se na činjenici da je difraktogram multikomponentnih uzoraka smjesa pojedinih difraktograma. Intenzitet difraktograma određene faze u smjesi ovisi o njenom udjelu u toj smjesi, dakle što je veći intenzitet to je više minerala u uzorku. Mjerenjem intenziteta difrakcijskih maksimuma možemo dobiti podatke o udjelu pojedinih faza. No, nažalost to nije uvijek tako jednostavno. Najčešće ne postoji linearna ovisnost koncentracije i intenziteta. Efekt apsorpcije najčešće onemogućuje direktno određivanje koncentracija na temelju mjerenih intenziteta jer intenziteti difrakcijskih maksimuma ovise i o masenom apsorpcijskom koeficijentu uzorka ( $\mu\text{m}$ ) koji ovisi o masenim udjelima svih faza u uzorku. Dakle intenziteti difrakcijskih maksimuma neke faze ovise o koncentraciji te faze, ali i o koncentraciji svih ostalih faza (matriks-efekt). Intenzitet zračenja difraktiranog s mreže ravnine indeksa  $hkl(I_{hkl})$  ovisi o čitavom nizu faktora, kako o karakteristikama uzorka tako i o samom difraktometru. Intenzitet se može izračunati pomoću sljedećih izraza:

$$(17) \quad I_{hkl} = k_1 k_2 I_0 L P T E |F_{hkl}|^2$$

$$(18) \quad k_1 = e^4 m^{-2} c^{-4}$$

$$(19) \quad k_2 = \chi^3 \Omega V^{-2}$$

gdje je:

$e$  –naboj elektrona,

$m$  –masa elektrona,

$c$  –brzina svjetlosti,

$\lambda$  –valna duljina korištenog zračenja,

$\Omega$  –volumen kristala,

$V$  –volumen jedinične ćelije

$I_0$  –intenzitet upadnog zračenja,

$L$  –Lorentzov faktor,

$P$  –polarizacijski faktor,

$T$  –faktor transmisije (ovisi o apsorpciji),

$E$  –ekstinkcijski faktor,

$F_{hkl}$  –strukturni faktor.

U kvantitativnoj analizi potrebno je koristiti integrirane intenzitete. Većina minerala sastoji se od velikih koherentno raspršenih domena i širine difrakcijskih pikova rezultat su samo optičke rezolucije difraktometra. Za takve materijale visina pika jednostavno je mjera integriranog intenziteta jer su sve širine pikova jednake. S druge strane, minerali glina daju znatno šire linije zbog male domene raspršenja, neuređenosti strukture, miješanja slojeva ili zbog kombinacije svih tih faktora. Širina pika je dakle karakteristika kristaliniteta i njihova varijabilnost mora se eliminirati upotrebom područja pikova. Područje se može mjeriti planimetrom ili se može integrirati direktno upotrebom step-scanning procedura kontroliranih data acquisition programom. Područje se može vrlo dobro pretpostaviti množenjem visine pika s polovicom širine pika. Slab kristalinitet uzokovan defektima između jediničnih ćelija ili mala veličina kristala uzrokuje promjene u visini pika, ali ne u integriranim intenzitetima. Integrirani intenziteti pikova su eksperimentalna mjerenja na kojima se temelji kvantitativno određivanje glina (Moore i Reynolds, 1997.).

Sve metode kvantitativne XRD analize pretpostavljaju da je orijentacija ili nepostojanje orijentacije identična za sve mineralne faze u uzorku te je stoga uzaludno i nemoguće kvantificirati kvarc, feldspate, kalcit i druge ne-glinene minerale s pločastim mineralima glina u orijentiranim preparatima (Whiston, 1987.).

Najčešće korištena metoda za kvantitativnu analizu vezana je za omjer pik-intenzitet. Brojne su metode koje koriste intenzitete difrakcijskih maksimuma za kvantitativnu analizu difrakcijskih podataka. Najraširenija je metoda internog standarda (internal standard method), zatim postoji metoda eksternog standarda (external standard method), te metoda bez primjene standarda. Metoda internog standarda može se generalizirati kao RIR metoda i ICDD je napravio cijelu bazu podataka za korund kao referentni materijal. U svim metodama maseni apsorpcijski koeficijent  $\mu_m$  smjese je funkcija koncentracije i može imati velik utjecaj na mjereni intenzitet  $I$ .

To su metode određivanja intenziteta prema položaju pikova (single-peak technique). Drugi princip kvantitativnog određivanja faza uključuje podudaranje cijele difrakcijske slike, ne samo određenih pikova (whole-pattern fitting ili full-pattern analysis) i ta je metoda poznata pod nazivom Rietveld metoda.

U metodi unutarnjeg standarda (internal standard method) difrakcijska linija faze koja se određuje, uspoređuje se s linijom iz standarda koji se miješa s uzorkom uvijek u poznatom omjeru. Temelji se na činjenici da će jednako biti apsorbirani refleksi faze koju određujemo i refleksi internog standarda kojeg dodajemo. Omjerom intenziteta nepoznate smjese i internog standarda maseni apsorpcijski koeficijent se eliminira iz jednadžbe, što fizikalno znači da apsorpcija nema utjecaj na intezitete pošto utječe na intezitet nepoznate smjese i intenzitet standarda u istom omjeru. Omjer inteziteta linije faze A u nepoznatoj smjesi i standarda jest linearna funkcija masenog udjela faze A u originalnom uzorku. Mogu se pripremiti kalibracijske krivulje za mjerenje na setovima sintetičkih uzoraka sastavljenih od poznatih koncentracija faza koje određujemo i odgovarajućeg standarda. Jednom kad je kalibracijska krivulja ustanovljena, koncentracija faze A u nepoznatom uzorku može se dobiti jednostavno mjerenjem udjela  $I_A/I_S$  za uzorak koji sadrži nepoznatu smjesu i standard u istom omjeru koji je korišten u kalibraciji.

Ova metoda široko se upotrebljava za mjerenje udjela kvarca u industrijskoj prašini. Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) je određen kao odgovarajući interni standard. Takvo određivanje moguće je samo ako se koriste integrirani intenziteti. No moguće je i mjerenje na temelju najjačih inteziteta, ali to vrijedi samo za mjerenje u određenim uvjetima.

Internacionalni centar za difrakcijske podatke (ICDD) generalizirao je metodu internog standarda usporedbom najjače difrakcijske linije velikog broja supstanci s najjačom linijom jednog standardnog referentnog materijala – korunda ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Vrijednosti  $I/I_{cor}$ , gdje je  $I$  maksimalan intenzitet najjačeg refleksa nekog materijala i  $I_{cor}$  maksimalni intenzitet korunda, dobivene su iz smjese materijala i korunda kada su pomiješani u omjeru 50:50 težinskog postotka. Te su vrijednosti dostupne svima u PDF-u (Powder Diffraction File) za većinu faza. Većina je faza određena upotrebom omjera visine pikova kao aproksimacija omjera integriranih intenziteta ili su izračunate pomoću dobivenih atomskih pozicija i termalnih parametara. Ova metoda je brza jer je kalibracija već učinjena, ali točnost je vrlo mala jer se koriste maksimalni, a ne itegrirani inteziteti. Varijacija u širenju pikova (linija) je vjerojatno uzrok pogrešaka. No, metoda je korisna jer omogućuje brzu procjenu koncentracija određenih faza u nepoznatom uzorku i tada se naziva semikvantitativna analiza.

### 2.5.2. Korištena metoda rentgenske difraktometrije



Mineralni sastav određen je primjenom rentgenske difrakcije na prahu na rentgenskom difraktometru (XRD). Korišten je PANalyticalov rentgenski difraktometar X'Pert PRO MPD. Upotrebljava  $\text{CuK}\alpha$  zračenje uz Ni filter te je opremljen brzim PIXelovim detektorom (poluvodičem). Napon i jakost struje za generiranje rentgenskih zraka iznosili su:  $U = 45 \text{ kV}$  i  $I = 40 \text{ mA}$ . Snimalo se u step-scan modu pri čemu je veličina koraka bila  $0,02^\circ 2\theta$ , a trajanje 2 s. Korišteni su  $0,04 \text{ rad}$  Sollerovi slitovi,  $\frac{1}{4}$  divergentni slit primarnog snopa zračenja i  $\frac{1}{4}$  primarni i sekundarni slit protiv raspršenja. Podaci su mjereni i interpretirani pomoću kompjuterskih programa X'Pert Quantify (2008.) i X'Pert HighScore Plus (2008.), dok je semikvantitativna analiza učinjena pomoću RockJock kompjuterskog programa (RockJock7.xls, Eberl 2003.). Analize su učinjene na Zavodu za mineralne sirovine Hrvatskog geološkog instituta.

Analize su učinjene na profilima SA PIT 1, SA PIT 2, Jabuka, Palagruža, Albanija. Iz svakog profila bilo je ukupno 15 uzoraka (veličina profila je od 0 do 30 cm, uzorkovana su svaka 2 cm). Uzorci su usitnjeni i homogenizirani u ahatnom tarioniku i prosijavani kroz sito od 0,4 mm. Nakon toga je 1 gramu uzorka dodano 10 % internog standarda (0,111 grama ZnO). Cinkov oksid služio je kao interni standard i on omogućuje kvantificiranje minerala iz podataka dobivenih rentgenskom difrakcijom. Relativni intenziteti difrakcijskih maksimuma različitih minerala uspoređuju se s poznatim intenzitetima difrakcijskih maksimuma internog standarda. Smjesa je usitnjena u McCronovom mlinu s elementima usitnjavanja od korunda (5 minuta sa 7 ml propanola). Uzorci su potom osušeni, još jednom prosijani i promiješani, te se prah slagao u nosače uzorka sa stražnje strane. Tako pripremljeni uzorci bili su spremni za XRD analizu, izbjegnuta je preferirana orijentacija i uzorci su dobro usitnjeni i homogenizirani. Izmjereni su globalni neorijentirani uzorci u području od  $5$  do  $65^\circ 2\theta$ . XRD intenziteti pretvoreni su u težinske postotke minerala (wt%) upotrebom kompjuterskog programa RockJock. Točnost RockJocka testirana je na umjetno pripremljenim smjesama i generalno daje podatke s greškom unutar 1 ili 2% (Eberl, 2003.).

Za analizu minerala glina ( $<2 \mu\text{m}$ ) potrebno je napraviti orijentirane uzorke. Nakon usitnjavanja u uzorcima su uklonjeni karbonatni minerali (kalcit) koji mogu zamaskirati pikove minerala glina te onemogućiti njihovu pravilnu identifikaciju. Karbonati su uklonjeni tretiranjem uzorka s puferiranom otopinom natrijevog acetata ( $\text{NaOAc}$ ) kod  $\text{pH}=5,0$ . Kod uzoraka koji su imali veću količinu karbonatnih minerala udio  $\text{pH}$  se morao sniziti na 5,0 pomoću kloridne kiseline (1N HCl). Minerali glina su potom odvojeni centrifugiranjem (1 min na 2000 okretaja/s). Orijetirani preparati napravljeni su na staklenim pločicama pomoću kapaljke te su ostavljeni preko noći da se osuše na zraku. Nakon što su se osušili, podvrgnuti su rentgenskoj analizi, te

potom nakon snimanja ostavljeni u eksikatoru da se natope s etilen glikolom. Etilen glikol jedan je od tretmana koji uzrokuje određene promjene na pojedinim mineralima glina, uz njega to su još žarenje na 400°C i 550°C najmanje pola sata. To su četiri postupka pomoću kojih se mogu identificirati minerali glina. Uzorci su snimani od 4 do 30° 2θ, veličina koraka (step size) bila je 0,002° 2θ, trajanje pojedinog koraka 4 s.

## 2.6. Metoda gubitka žarenjem (LOI)

Metoda gubitka žarenjem ili "Loss-On-Ignition" (LOI) procedura je koja se koristi za uzorke sedimenata. Organska je tvar vrlo važan sastavni dio sedimenta u mnogim okolišima taloženja. Za ovu svrhu povećanje biomase vrlo je dobar indikator za brzinu sedimentacije. Ovisno o načinu transporta i mehanizmima depozicije, neka područja taloženja mogu zaprimati organsku tvar iz udaljenih lokacija, koja se također moraju utvrditi.

Količina organske tvari u uzorcima sedimenata određuje se mjerenjem gubitka mase u uzorcima nakon spaljivanja na određenoj temperaturi. Ako su uzorci sedimenta iz kopnenih voda, najveći postotak LOI će prijeći iz organske tvari oksidacijom u CO<sub>2</sub>. Za sedimente s više od 10% organske tvari pogreška u mjerenju je oko 1-2%. U sedimentima s velikim postotkom gline moguća je dodatna pogreška u mjerenju gubljenjem vode. Ako su uzorci uzeti iz slanog okoliša, dodatni koraci moraju se poduzeti da bi se izuzeo gubitak na težini uzrokovan oksidacijom sumpora u SO<sub>2</sub>.

Najveća prednost LOI analize je u tome što se profil sedimenta može generirati vrlo brzo uz male troškove. To je dovoljno da se izgradi generalno saznanje o vertikalnoj raspodjeli unutar korera i više nego dovoljno za korelaciju između korera.

Svrha: određivanje količine organske tvari u uzorcima sedimenata.

Materijali: vaga (razlučivosti 0,001 g), sušionik, žarionik, keramički lončići.

Radni postupak:

- keramički lončići se izvažuju
- u keramičke lončiće se stavi nekoliko grama uzorka sedimenta i sve zajedno se opet izvažuje
- uzorak se suši u sušioniku na 100°C do potune suhoće (do nekoliko dana)
- ponovo se važe lončić+uzorak kako bi se utvrdila količina vode
- lončić s uzorkom se stavlja u pećnicu na temperature od 450°C na 8 sati
- uzima se uzorak iz pećnice i pusti da se kratko ohladi.
- važe se lončić s uzorkom. Razlika između sadašnje mase i mase suhog stanja je masa organske tvari

- LOI se izračunava prema formuli:

$$(20) \quad \text{LOI} = 100 - \left( \frac{\text{masa žarenog uzorka} + \text{lončić}}{\text{masa suhog uzorka} + \text{lončić}} \right) * 100$$

## **2.7. Granulometrija**

Za određivanje granulometrijske raspodjele čestica upotrijebljeni su uzorci sedimenta s lokaliteta Jabuka, Palagruža, SA PIT 1, SA PIT 2 i ST 7. Uzeti su uzorci s površine, sredine i dna sedimentne jezgre. Uzorci su namočeni u deioniziranoj vodi, ostavljeni da stoje preko noći i zatim raspršeni u ultrazvučnoj kadi u trajanju od tri minute.

Veličina čestica određena je metodom laserske difrakcije na instrumentu Beckman-Coulter LS 13320. Instrument mjeri veličinu čestica u rasponu od 0,4 do 2000 mikrometara, a takav raspon postiže kombiniranjem rezultata dobivenih raspršenjem laserske zrake svjetlosti s rezultatima o polarizacijskom intezitetu diferencijalnog raspršenja. Mjerenja su izvršena u modulu za mjerenje u deioniziranoj vodi (Aqueous Liquid Modul).

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. In-situ gamaspektrometrija

In-situ gamaspektrometrijska mjerenja provedena su blizu obale spomenutih otoka i rezultati su prikazani u tablici 5 kao srednje vrijednosti koncentracije aktivnosti za prirodne radionuklide i koncentracije aktivnosti po jedinici površine  $^{137}\text{Cs}$ . Za usporedbu su uzeta mjerenja na morskoj obali naselja Kaštel Štafilić koji se nalazi na jadranskom kopnu.

Tablica 5. Koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida

Lokacije	Koncentracije aktivnosti						
	$\text{Bqkg}^{-1}$						$\text{Bqm}^{-2}$
	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$
Vis 1	$(3,24 \pm 0,46)\text{E}+1$	$(9,30 \pm 0,60)\text{E}-1$	$(1,88 \pm 0,22)\text{E}+1$	$(1,56 \pm 0,08)\text{E}+1$	$(7,43 \pm 1,04)\text{E}+0$	$(7,93 \pm 0,41)\text{E}+1$	$(1,41 \pm 0,15)\text{E}+2$
Vis 2	$(1,83 \pm 0,36)\text{E}+1$	$(7,30 \pm 0,60)\text{E}-1$	$(4,83 \pm 1,17)\text{E}+0$	$(9,54 \pm 0,71)\text{E}+0$	$(6,02 \pm 1,01)\text{E}+0$	$(2,02 \pm 0,30)\text{E}+1$	$(2,29 \pm 0,79)\text{E}+1$
Brusnik	$(2,76 \pm 0,57)\text{E}+1$	$(8,90 \pm 0,70)\text{E}-1$	$(2,21 \pm 0,23)\text{E}+1$	$(1,10 \pm 0,07)\text{E}+1$	$(6,98 \pm 1,53)\text{E}+0$	$(1,15 \pm 0,05)\text{E}+2$	$(2,82 \pm 0,95)\text{E}+1$
Palagruža	$(1,41 \pm 0,29)\text{E}+1$	$(5,60 \pm 1,90)\text{E}-1$	$(4,52 \pm 1,25)\text{E}+0$	$(7,91 \pm 0,33)\text{E}+0$	$(5,64 \pm 0,97)\text{E}+0$	$(3,05 \pm 0,24)\text{E}+1$	$(9,39 \pm 4,23)\text{E}+0$
Kaštel Štafilić	$(1,94 \pm 0,33)\text{E}+1$	$(7,90 \pm 0,60)\text{E}-1$	$(5,53 \pm 1,41)\text{E}+0$	$(1,08 \pm 0,05)\text{E}+1$	$(6,33 \pm 0,99)\text{E}+0$	$(1,02 \pm 0,14)\text{E}+1$	$(2,11 \pm 0,65)\text{E}+1$

Najviša vrijednost izmjerena je na lokaciji Vis 1 na otoku Visu. Na ovoj je lokaciji izmjerena najviša vrijednost koncentracije aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  što se može pripisati tlu i flori (Franić i dr. 2009.) koja više zadržava fallout za razliku od stijena na ostalim lokacijama.

Kad se zanemari lokacija Vis 1, za mjerenje osnovnog zračenja u prirodnom geološkom sastavu, najviša koncentracija aktivnosti prirodnih radionuklida pronađena je na otoku Brusniku.

Koncentracije aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  na svim lokacijama mogu se smatrati varijacijama osnovnog zračenja. Ipak, kad se usporedi s koncentracijom aktivnosti na površini tla negdje drugdje u Hrvatskoj, npr. u Zagrebu, što je izmjereno 2007. ( $772 \pm 22 \text{ Bqm}^{-2}$ ), ona je čak niža. To se može objasniti različitim geološkim uvjetima i virtualnom odsutnošću humusa na otocima kao i jakom eolskom erozijom te drugim atmosferskim utjecajima koji su značajniji na Jadranu te tako pomažu da se ukloni fallout radiocezij.

Grafički prikaz koncentracije aktivnosti radionuklida nalazi se u prilogu A.

Podaci iz tablice 5 mogu se koristiti za izračunavanje brzina doza prirodnih radionuklida. Iz rezultata mjerenja in-situ gamaspektrometrijom izračunate su brzine doze jednadžbom koja je dana u UNSCEAR-u (2000.):

$$(21) \quad \dot{D} = 0,0417 \cdot A(^{40}\text{K}) + 0,462 \cdot A(^{238}\text{U}) + 0,604 \cdot A(^{232}\text{Th})$$

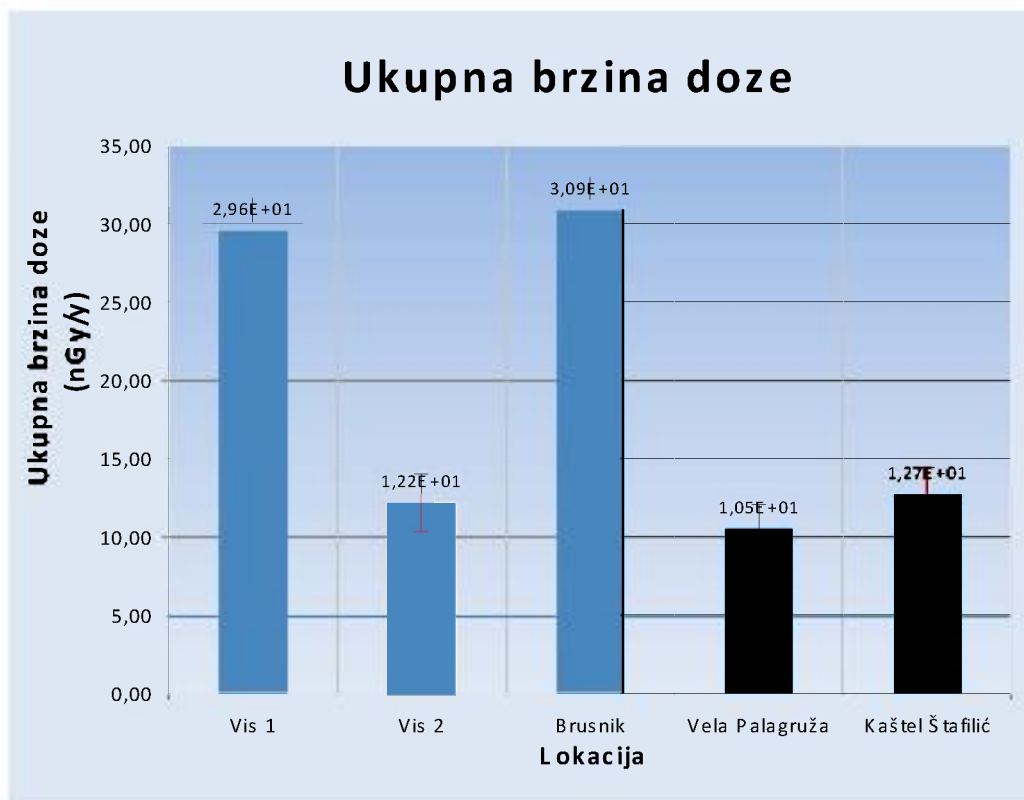
gdje su  $A(^{40}\text{K})$ ,  $A(^{238}\text{U})$  i  $A(^{232}\text{Th})$  koncentracije aktivnosti  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$  u  $\text{Bq kg}^{-1}$ .

Vrijednosti doza nalaze se u tablici 6.

Tablica 6. Brzina doze i godišnja doza izračunata iz podataka dobivenih in-situ gamaspektrometrijskim mjerenjima

Lokacije	Brzina doze (nGy h <sup>-1</sup> )				Godišnja brzina doze (mG y/god)
	<sup>238</sup> U series	<sup>232</sup> Th series	<sup>40</sup> K	Ukupna brzina doze	
Vis 1	(1,49 ± 0,21)E+1	(1,14 ± 0,13)E+1	(3,31 ± 0,17)E+0	(2,96 ± 0,25)E+1	(2,70 ± 0,20)E-1
Vis 2	(8,45 ± 1,67)E+0	(2,92 ± 0,71)E+0	(8,40 ± 1,30)E-1	(1,22 ± 0,18)E+1	(1,10 ± 0,20)E-1
Brusnik	(1,27 ± 0,27)E+0	(1,34 ± 0,14)E+1	(4,79 ± 0,20)E+0	(3,09 ± 0,30)E+1	(2,70 ± 0,20)E-1
Vela Palagruža	(6,53 ± 1,34)E+0	(2,73 ± 0,76)E+0	(1,27 ± 0,10)E+0	(1,05 ± 0,15)E+1	(9,00 ± 1,00)E-2
Kaštel Štafilčić	(8,95 ± 1,53)E+0	(3,34 ± 0,85)E+0	(4,30 ± 0,60)E-1	(1,27 ± 0,18)E+1	(1,10 ± 0,10)E-1

Najviša brzina doze od 30,89 nGy y<sup>-1</sup> izmjerena je na lokaciji Brusnik i iznosi oko 0,27 mGy yr<sup>-1</sup>. Najniža brzina doze od 10,53 nGy y<sup>-1</sup> izmjerena je na otoku Vela Palagruža i iznosi samo 0,09 mGy yr<sup>-1</sup>. Općenito, rezultati iz tablice 6 u skladu su s brzinom doze od 29 nGyh<sup>-1</sup>, izmjerenom na otoku Vela Palagruža s GM brojačem. Za usporedbu, prosječna godišnja brzina doze u Zagrebu iznosi is 120 nGyh<sup>-1</sup> (Marović i dr. 2008.).



Slika 14. Usporedba ukupne brzine doze po lokacijama

Na slici 14 prikazana je usporedba ukupne brzine doze po lokacijama dok se ostatak grafova nalazi u prilogu B.

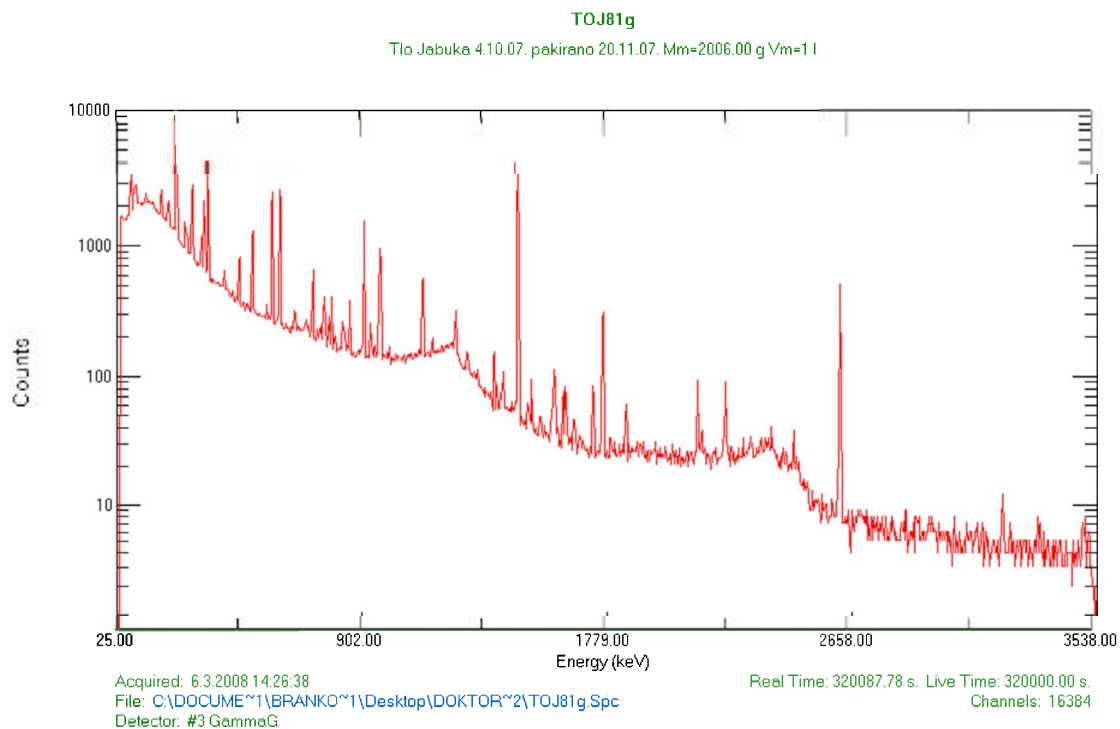
### 3.2. Gamaspektrometrija

Sa svih spomenutih lokacija te s otoka Jabuke uzeti su uzorci šljunka i kamenja za detaljniju laboratorijsku analizu. Kao što se očekivalo, najviše vrijednosti za uranov i torijev niz izmjerene su na otocima Jabuci i Brusniku, što se može objasniti njihovim sličnim geološkim podrijetlom (Juračić, 2004.). Očekivano, uzorci šljunka i kamenja s plaže otoka Visa očito nisu pokazali utjecaj obližnjeg područja. Ovi su rezultati u skladu s in-situ gamaspektrometrijskim mjerenjima.

Tablica 7. Koncentracije aktivnosti u uzorcima tla i stijena

Lokacije	Koncentracije aktivnosti (Bq kg <sup>-1</sup> )						
	<sup>238</sup> U	<sup>235</sup> U	<sup>232</sup> Th	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>40</sup> K	<sup>137</sup> Cs
Vis 1	(1,73 ± 0,24)E+1	(8,20 ± 0,50)E-1	(1,43 ± 0,04)E+1	(1,23 ± 0,08)E+1	(6,89 ± 0,91)E+0	(1,83 ± 0,06)E+2	(4,30 ± 0,30)E-1
Vis 2	(7,44 ± 1,01)E+0	(4,80 ± 0,90)E-1	(5,36 ± 0,31)E+0	(8,79 ± 0,88)E+0	(6,01 ± 0,82)E+0	(5,33 ± 0,10)E+1	(3,90 ± 0,20)E-1
Jabuka	(1,65 ± 0,25)E+1	(6,10 ± 0,40)E-1	(1,53 ± 0,04)E+1	(1,36 ± 0,14)E+1	(7,92 ± 0,90)E+0	(2,32 ± 0,08)E+2	(3,00 ± 0,30)E-1
Brusnik	(1,18 ± 0,25)E+1	(7,40 ± 0,70)E-1	(1,60 ± 0,05)E+1	(9,98 ± 0,28)E+0	(5,96 ± 1,19)E+0	(2,55 ± 0,02)E+2	(1,80 ± 0,40)E-1
Palagruža	(5,20 ± 0,85)E+0	(3,80 ± 1,80)E-1	(1,46 ± 0,25)E+0	(6,83 ± 1,15)E+0	(4,44 ± 0,75)E+0	(5,12 ± 0,08)E+1	(5,00 ± 2,00)E-2
Kaštel Štafilić	(1,08 ± 0,20)E+1	(5,30 ± 0,60)E-1	(7,91 ± 0,35)E+0	(9,11 ± 0,33)E+0	(5,72 ± 0,87)E+0	(4,36 ± 0,06)E+1	(6,60 ± 0,20)E-1

Grafički prikaz koncentracija aktivnosti po lokacijama nalazi se u prilogu C.



Slika 15. Tipičan spektar mjerenja uzorka s otoka Jabuke

Za procjenu radiološkog rizika tla korisno je izračunavanje vanjskog indeksa rizika i ekvivalenta aktivnosti radija. Vanjski indeks rizika ( $H_{ex}$ ) može se izračunati jednadžbom (Beretka i Mathew, 1985.):

$$(22) \quad H_{ex} = \frac{A(^{226}\text{Ra})}{370} + \frac{A(^{232}\text{Th})}{259} + \frac{A(^{40}\text{K})}{4810} \leq 1$$

u kojoj su  $A(^{226}\text{Ra})$ ,  $A(^{232}\text{Th})$  i  $A(^{40}\text{K})$  koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  i  $^{40}\text{K}$  u  $\text{Bqkg}^{-1}$ .

Ako  $H_{ex}$  premaši vrijednost 1, potencijalna vanjska doza, koju prima izloženi pojedinac, premašuje prihvatljivu razinu i potrebne su dodatne zaštitne radnje. Procijenjeni vanjski indeks rizika svih analiziranih uzoraka niži je od 1 (tablica 8). Isto tako izračunat je ekvivalent aktivnosti radija ( $Ra_{eq}$ ) metodom Beretka i Mathew (1985.):

$$(23) \quad Ra_{eq} = A(^{226}\text{Ra}) + 1.43 \cdot A(^{232}\text{Th}) + 0.077 \cdot A(^{40}\text{K})$$

u kojoj su  $A(^{226}\text{Ra})$ ,  $A(^{232}\text{Th})$  i  $A(^{40}\text{K})$  koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  i  $^{40}\text{K}$  (u  $\text{Bqkg}^{-1}$ ). Ekvivalentne aktivnosti radija u uzorcima tla iznose od 13 do 53  $\text{Bqkg}^{-1}$ .

Korištenjem podataka o koncentraciji aktivnosti prirodnih radionuklida u tlu (kamenju), doza se može izračunati uz pomoć jednadžbe 21.

Vanjski indeks rizika, ekvivalent aktivnosti radija i brzina doze izračunati iz koncentracija aktivnosti uzoraka tla, pomoću jednadžbi 22 i 23, nalaze se u tablici 8.

Tablica 8. Vanjski indeks opasnosti ( $H_{ex}$ ), ekvivalent radijeve aktivnosti ( $Ra_{eq}$ ), brzina doze ( $\dot{D}$ ) i godišnja doza izračunati iz koncentracije aktivnosti uzoraka tla

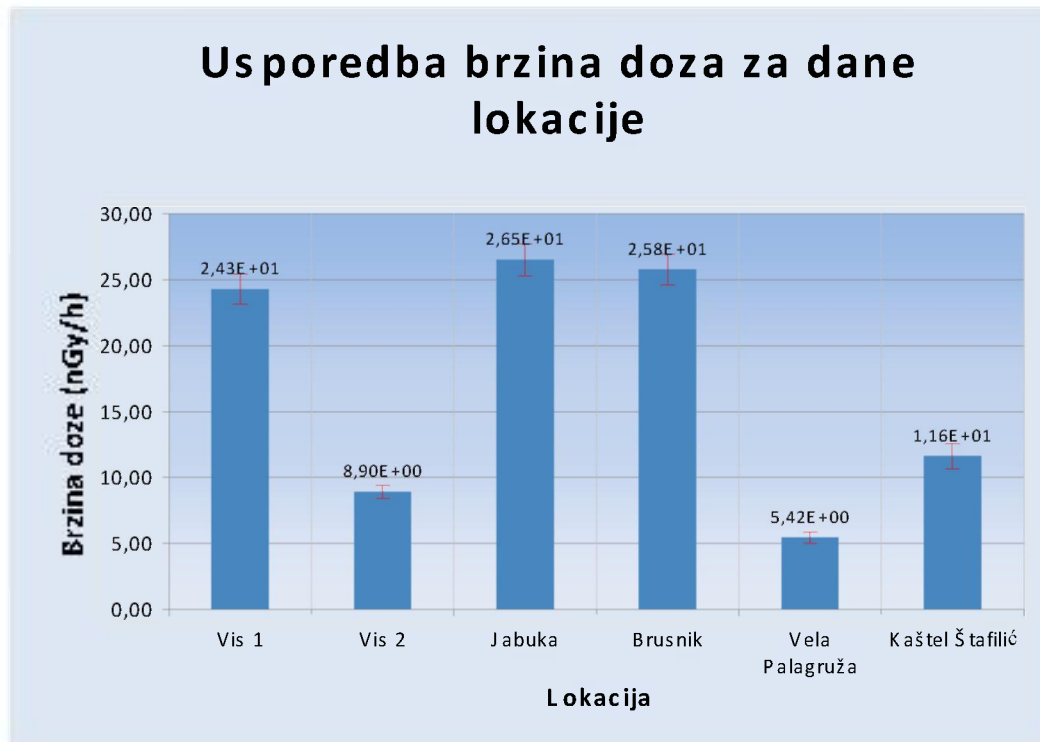
Lokacije	$H_{ex}$	$Ra_{eq}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$\dot{D}$ ( $\text{nGy h}^{-1}$ )	Godišnja doza ( $\text{mGy yr}^{-1}$ )
Vis 1	$(1,30 \pm 0,10)\text{E-1}$	$(4,69 \pm 0,11)\text{E+1}$	$(2,43 \pm 0,12)\text{E+1}$	$(2,10 \pm 0,10)\text{E-1}$
Vis 2	$(6,00 \pm 1,00)\text{E-2}$	$(2,06 \pm 0,10)\text{E+1}$	$(8,90 \pm 0,50)\text{E+0}$	$(8,00 \pm 1,00)\text{E-2}$
Jabuka	$(1,40 \pm 0,40)\text{E-1}$	$(5,33 \pm 0,15)\text{E+1}$	$(2,65 \pm 0,12)\text{E+1}$	$(2,30 \pm 0,10)\text{E-1}$
Brusnik	$(1,40 \pm 0,10)\text{E-1}$	$(5,25 \pm 0,07)\text{E+1}$	$(2,58 \pm 0,12)\text{E+1}$	$(2,30 \pm 0,10)\text{E-1}$
Vela Palagruža	$(4,00 \pm 1,00)\text{E-2}$	$(1,29 \pm 0,12)\text{E+1}$	$(5,42 \pm 0,42)\text{E+0}$	$(5,00 \pm 1,00)\text{E-2}$
Kaštel Štafilčić	$(6,00 \pm 1,00)\text{E-2}$	$(2,38 \pm 0,06)\text{E+1}$	$(1,16 \pm 0,09)\text{E+1}$	$(1,00 \pm 0,10)\text{E-1}$

Kao što se očekivalo, najviše doze pronađene su na magmatskim otocima Jabuci i Brusniku. Ipak, godišnje gledano, ove su doze od oko 0,2 mGy puno niže u usporedbi s prosječnim godišnjim dozama, uz vanjsko izlaganje, izmjerenim u Hrvatskoj, koje u 2008. godini iznose oko 1 mGy. Iako su više, vrijednosti dobivene in-situ mjerenjima (tablica 6) usporedive su s onima u tablici 8. Potrebno je naglasiti da zbog brojnih razloga in-situ



gamaspektrometrija nije toliko precizna kao gamaspektrometrija u laboratorijskim uvjetima. Nadalje, na in-situ gamaspektrometriju utječe okolina detektora.

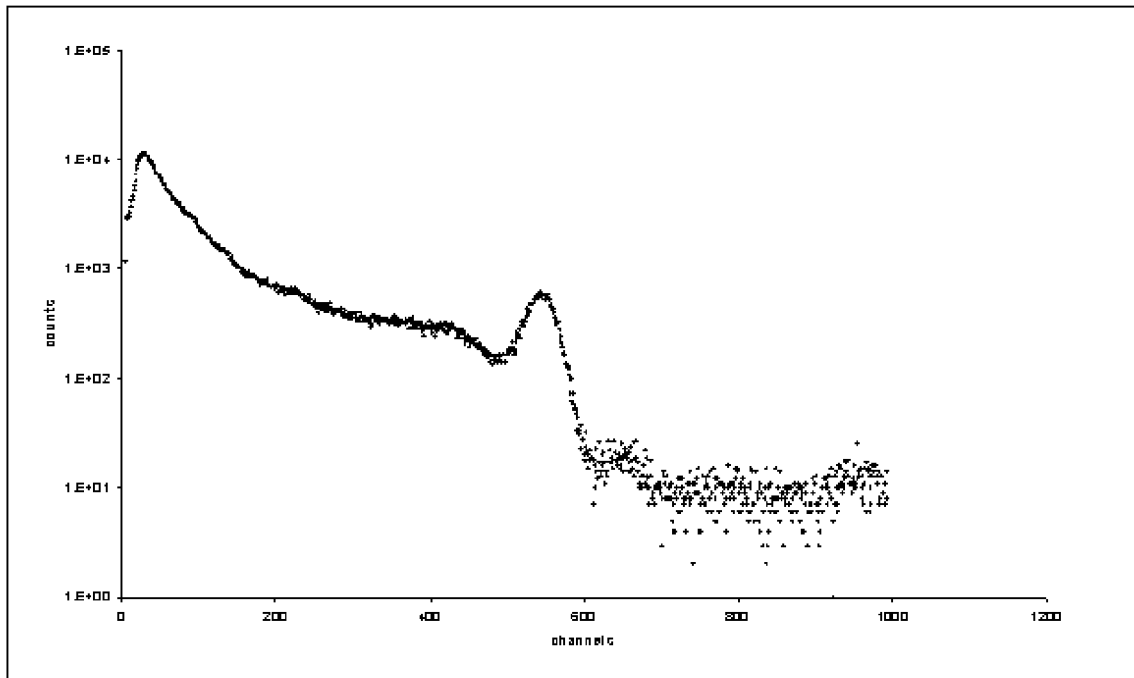
Na slici 16 grafički je prikazana brzina doze izračunata iz uzoraka stijena i tla po lokacijama, a ostatak grafova nalazi se u prilogu D.



Slika 16. Usporedba brzina doza izračunate iz koncentracije aktivnosti uzoraka tla

Kao što je prije rečeno, vrijednosti mjerenja na lokaciji Vis 1 nešto su više od onih na ostalim lokacijama, što se objašnjava utjecajem obradivih površina. Bilo bi zanimljivo izvršiti mjerenja na otoku Svetac smještenom u blizini otoka Brusnika gdje se mogu očekivati neki utjecaji magmatskoga stijena.

Naime, istraživanja koncentracije aktivnosti radona, provedena in-situ direktno iznad površine morskog dna, na lokaciji između otoka Svetac i Brusnik pokazala su povećane vrijednosti od onih dobivenih mjerenjima u luci Vis. Dobiveni spektar direktne gamaspektrometrije u moru, u luci grada Visa, prikazan je na slici 17.



Slika 17. Spektar direktne gamaspektrometrije u moru, u luci grada Visa

Rezultati razmještaja sustava KATERINA u luci Vis nalaze se u tablici 9.

Tablica 9. Koncentracija aktivnosti prirodnih radionuklida određena in-situ gamaspektrometrijskim mjerenjem morske vode

Radionuklid	Energija (keV)	Ukupni impulsi	Intenzitet	Koncentracije aktivnosti (Bqm <sup>-3</sup> )
<sup>214</sup> Pb	243	100	0.075	133
<sup>214</sup> Bi	609	287	0.461	115
	1764	101	0.159	120
<sup>212</sup> Pb	238	950	0.43	220
<sup>208</sup> Tl	2614	380	1	82
	583	501	0.86	76
<sup>40</sup> K	1461	7840	0.107	13060

Doprinos potomaka <sup>232</sup>Th jasno je vidljiv tijekom mjerenja na otoku Visu. Posebno je promatrano <sup>212</sup>Pb na 238 keV (220 Bqm<sup>-3</sup>) te je analizirano poslije precizne energetske kalibracije sustava. Promatran je i <sup>208</sup>Tl na dva energetska vrha (2614 i 583 keV) te su rezultati dvaju foto-vrhova u dobroj korelaciji (76, odnosno 82 Bqm<sup>-3</sup>). Nadalje, vrijednosti

potomaka radona iznose između 115 i 120 Bqm<sup>-3</sup> te su pripisane magmatskom podrijetlu područja (Petrinec i dr., 2010.). Rezultati potomaka <sup>232</sup>Th viši su od vrijednosti na otvorenom moru (Tsabaris i dr., 2009.). To se može objasniti geološkom strukturom srednjojadranskog dna, ali za detaljnija objašnjenja potrebna su daljnja istraživanja.

In-situ istraživanja koncentracije aktivnosti radona direktno iznad površine mora na lokaciji između otoka Svetac i Brusnik pokazuju povećane vrijednosti u usporedbi s mjerenjima u luci Vis. Koncentracija aktivnosti potomaka radona na ovoj lokaciji iznosi 220 Bqm<sup>-3</sup> za <sup>214</sup>Bi i 240 Bqm<sup>-3</sup> za <sup>214</sup>Pb. Rezultati za ovo područje povećani su gotovo za faktor dva što se moglo objasniti pojavom magmatskog kamenja na morskom dnu kao pokazatelja razlike sustava ove mikro-regije što je detaljnije opisao Juračić i dr. (2004.). Stoga u takvim područjima in-situ gamaspektrometrijska mjerenja prirodnih radionuklida u morskoj vodi mogu dati više informacija o geološkoj strukturi morskog dna i pomoći otkriti distribuciju minerala.

U sljedećim tablicama i grafovima prikazani su rezultati gamaspektrometrijske analize uzoraka sedimenta. U tablici 10a i 10b prikazani su rezultati uzoraka sedimenta uzetih grabom. Uzorci su uzeti na lokacijama prikazanim u tablici 1. Lokacije su izabrane ciljano kako bi se mogla napraviti što bolja horizontalna karakterizacija duž osi Jadranskoga mora.

Tablica 10a. Koncentracija aktivnosti u uzorcima sedimenta uzetih grabom

Lokacije	KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI (Bq/kg)		
	<sup>137</sup> Cs	<sup>40</sup> K	<sup>226</sup> Ra
<b>Brusnik</b>	(7,89 ± 1,84)E-1	(8,76 ± 0,53)E+1	(2,47 ± 0,18)E+1
<b>Vis</b>	(1,13 ± 0,26)E+0	(1,47 ± 0,07)E+2	(2,37 ± 0,21)E+1
<b>SA PIT</b>	(3,66 ± 0,22)E+0	(5,93 ± 0,07)E+2	(2,88 ± 0,18)E+1
<b>Otrantska vrata</b>	(1,34 ± 0,21)E+0	(5,67 ± 0,07)E+2	(3,46 ± 0,15)E+1
<b>Albanija</b>	(2,52 ± 0,18)E+0	(3,17 ± 0,05)E+2	(1,75 ± 0,13)E+1
<b>Palagruža</b>	(3,84 ± 0,25)E+0	(5,29 ± 0,08)E+2	(3,01 ± 0,19)E+1
<b>Split</b>	(1,98 ± 0,17)E+0	(1,67 ± 0,06)E+2	(1,84 ± 0,13)E+1

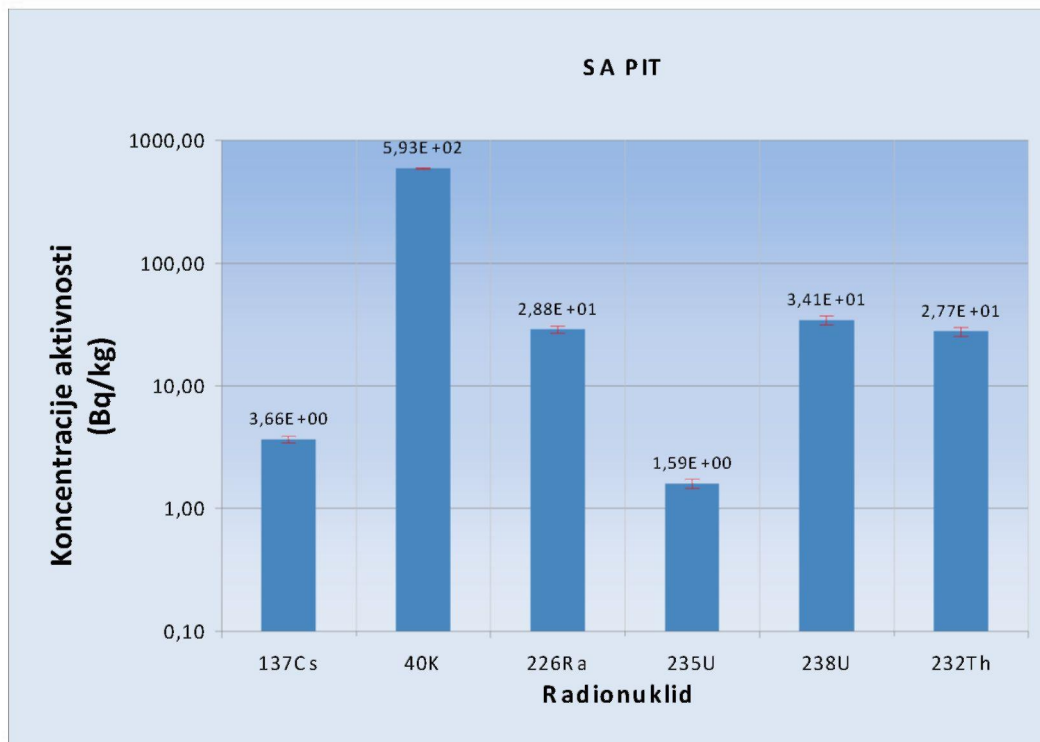
Tablica 10b. Koncentracija aktivnosti u uzorcima sedimenata uzetih grabom

Lokacije	KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI (Bq/kg)		
	<sup>235</sup> U	<sup>238</sup> U	<sup>232</sup> Th
<b>Brusnik</b>	(6,66 ± 1,11)E-1	(1,43 ± 0,24)E+1	(4,22 ± 2,03)E+0
<b>Vis</b>	(9,61 ± 2,36)E-1	(2,06 ± 0,51)E+1	(1,59 ± 0,24)E+1
<b>SA PIT</b>	(1,59 ± 0,13)E+0	(3,41 ± 0,28)E+1	(2,77 ± 0,24)E+1
<b>Otrantska vrata</b>	(1,34 ± 0,15)E+0	(2,87 ± 0,31)E+1	(2,93 ± 0,25)E+1
<b>Albanija</b>	(8,32 ± 1,02)E-1	(1,78 ± 0,22)E+1	(1,53 ± 0,19)E+1
<b>Palagruža</b>	(1,50 ± 0,14)E+0	(3,22 ± 0,31)E+1	(2,60 ± 0,25)E+1
<b>Split</b>	(9,91 ± 1,09)E-1	(2,12 ± 0,23)E+1	(1,08 ± 0,16)E+1

Kao što se vidi iz tablica 8 i 9, najveće koncentracije aktivnosti su za <sup>40</sup>K, potom za <sup>226</sup>Ra i ostale prirodne radionuklide, dok su za <sup>137</sup>Cs male. Vrijednosti za <sup>134</sup>Cs su bile ispod granice detekcije pa nisu ni uključene u razmatranje.

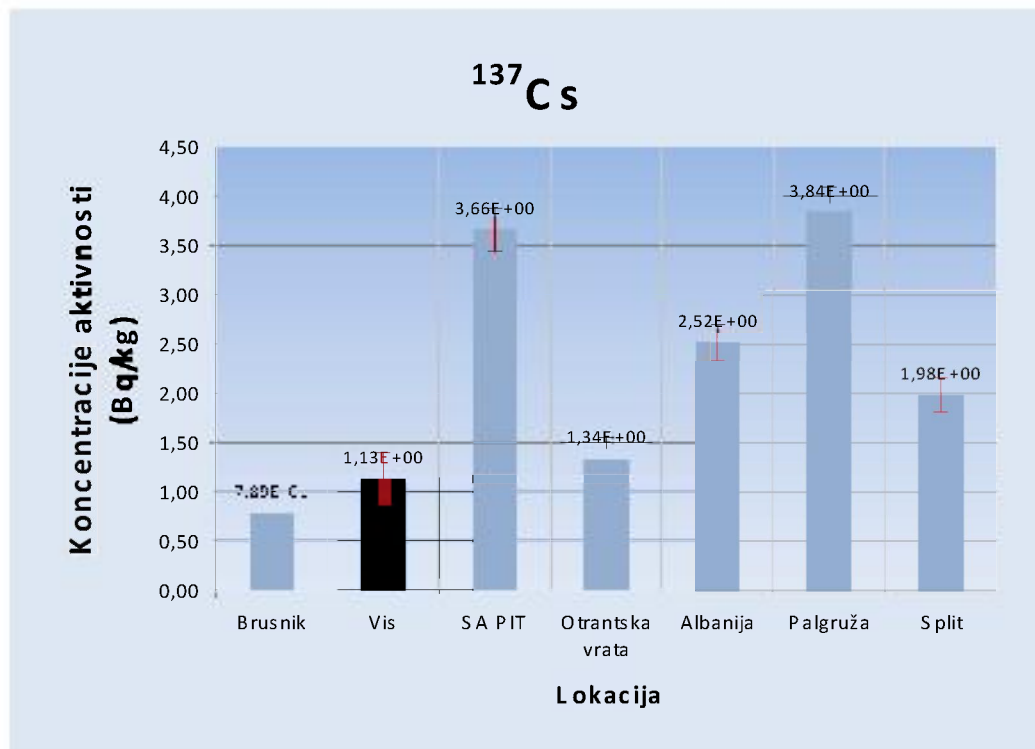
Također je vidljivo da su vrijednosti koncentracija aktivnosti u dobokomorskim sedimentima vrlo slične što se može pripisati jednakim fizikalnim uvjetima na tim dubinama. To se posebno odnosi na rezultate za lokacije SA PIT i Otrantska vrata gdje su koncentracije aktivnosti za sve promatrane radionuklide gotovo jednake.

Na slici 18 prikazana je usporedba koncentracije aktivnosti radionuklida za lokaciju SA PIT (južnojadranska kotlina), dok se na slici 19 nalazi prikaz vrijednosti koncentracija aktivnosti za <sup>137</sup>Cs. Ostali grafički prikazi nalaze se u prilogu E. Lokacija SA PIT, tj. južnojadranska kotlina, uzeta je u promatranje kao područje od posebnog interesa i zbog toga je dodatno grafički prikazana. Također, <sup>137</sup>Cs je radionuklid od posebnog interesa pa se on u narednom tekstu, kao i lokacija SA PIT, dodatno grafički prikazuje dok se ostali grafovi, zbog preglednosti, nalaze u prilogima.



Slika 18. Usporedba koncentracije aktivnosti za lokaciju SA PIT

Iz grafova je vidljivo da su omjeri promatranih radionuklida uglavnom vrlo slični na svim lokacijama. U usporedbi s rezultatima gamaspektrometrijskih mjerenja uzoraka tla i stijena na lokacijama Brusnik, Vis i Palagruža, vidi se da su vrijednosti koncentracija aktivnosti za sve prirodne radionuklide, osim za  $^{40}\text{K}$ , uglavnom manje, dok su vrijednosti koncentracija aktivnosti za  $^{137}\text{Cs}$  veće za sve uzorke grabova uzoraka stijena i tla. Valja napomenuti problem koji se javlja kod uzorkovanja grabom, a to je da on zahvaća samo gornji sloj sedimenta. Rezultati dobiveni iz uzoraka sedimenata uzorkovanih grabom mogu poslužiti kao orijentacijski kako bi se vidjelo postoji li veća razlika među koncentracijama aktivnosti. Iz vrijednosti koncentracija aktivnosti dobivenih mjerenjem vidljivo je da u srednjem i južnom Jadranu ne postoji područje koje značajnije odskaka od srednje vrijednosti. Puno bolja slika dobiva se uzorkovanjem korerom i dijeljenjem uzorka po slojevima što je u narednom tekstu i obrađeno.



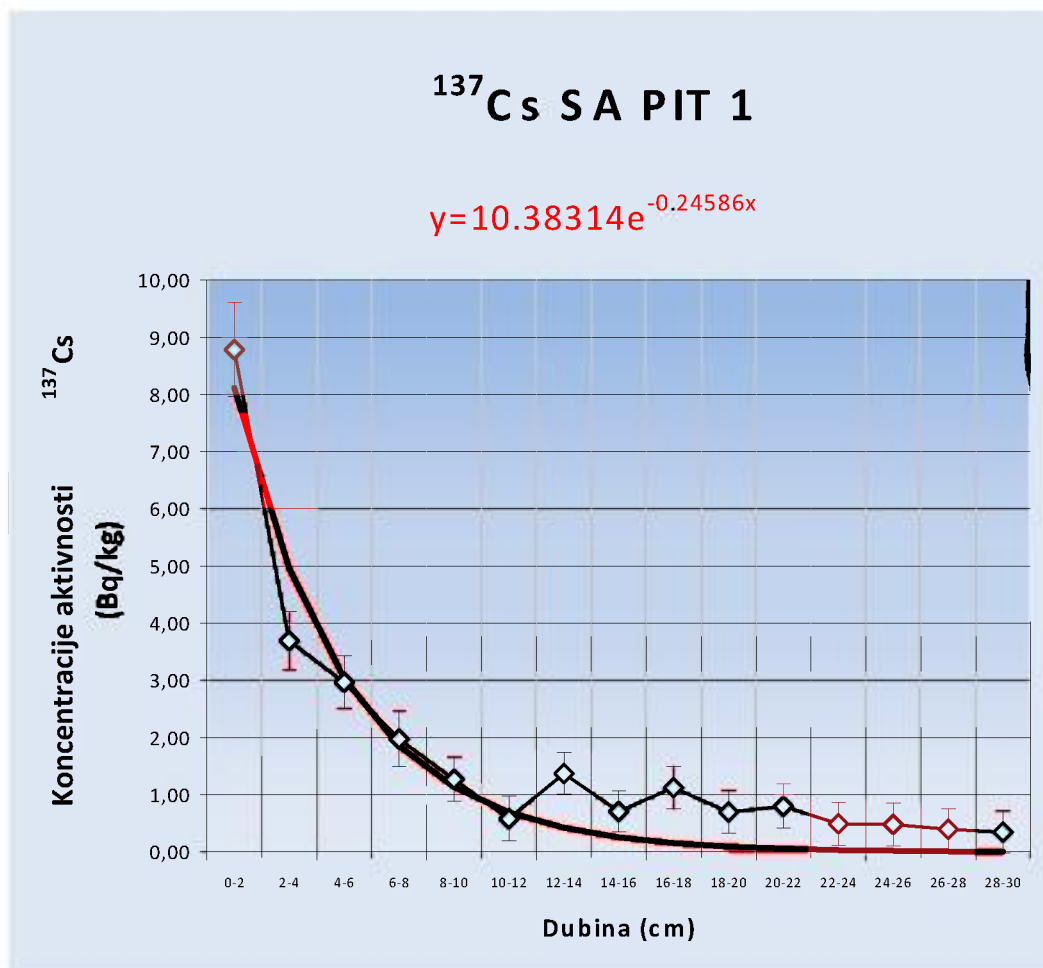
Slika 19. Usporedba koncentracija aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  za sve lokacije

U sljedećim tablicama i grafovima prikazani su rezultati gamaspektrometrijske analize uzoraka sedimenata uzorkovanih korerom. Rezultati su prikazani za svaki radionuklid posebno, po slojevima od 2 cm. Točke na grafovima povezane su linijom zbog lakšeg snalaženja.

Tablica 11. Koncentracija aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  po lokacijama

SLOJ (cm)	KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{137}\text{Cs}$ (Bq/kg)				
	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
0-2	(8,79 ± 0,83)E+0	(1,04 ± 0,07)E+1	(4,05 ± 0,58)E+0	(5,07 ± 0,62)E+0	(1,18 ± 0,07)E+1
2-4	(3,70 ± 0,51)E+0	(5,53 ± 0,28)E+0	(3,98 ± 0,49)E+0	(4,27 ± 0,42)E+0	(1,20 ± 0,06)E+1
4-6	(2,97 ± 0,46)E+0	(3,66 ± 0,41)E+0	(3,84 ± 0,46)E+0	(4,20 ± 0,41)E+0	(1,23 ± 0,05)E+1
6-8	(1,98 ± 0,49)E+0	(3,22 ± 0,45)E+0	(2,43 ± 0,44)E+0	(4,23 ± 0,37)E+0	(1,15 ± 0,03)E+1
8-10	(1,27 ± 0,39)E+0	(1,37 ± 0,21)E+0	(1,84 ± 0,44)E+0	(3,93 ± 0,52)E+0	(9,11 ± 0,57)E+0
10-12	(5,84 ± 0,04)E-1	(9,07 ± 3,71)E-1	(9,31 ± 2,78)E-1	(3,47 ± 0,47)E+0	(1,08 ± 0,03)E+1
12-14	(1,37 ± 0,36)E+0	(8,57 ± 3,82)E-1	(9,02 ± 3,90)E-1	(2,51 ± 0,46)E+0	(1,18 ± 0,05)E+1
14-16	(7,08 ± 0,04)E-1	(8,19 ± 3,75)E-1	(5,90 ± 3,76)E-1	(1,37 ± 0,41)E+0	(9,75 ± 0,56)E+0
16-18	(1,13 ± 0,37)E+0	(5,37 ± 3,80)E-1	(5,40 ± 3,59)E-1	(1,07 ± 0,22)E+0	(5,34 ± 0,48)E+0
18-20	(7,02 ± 0,04)E-1	(6,10 ± 3,94)E-1	(4,36 ± 3,69)E-1	(1,14 ± 0,40)E+0	(2,01 ± 0,42)E+0
20-22	(8,02 ± 0,04)E-1	(1,16 ± 0,36)E+0	(6,21 ± 3,67)E-1	(5,82 ± 3,94)E-1	(2,03 ± 0,39)E+0
22-24	(4,91 ± 0,04)E-1	(5,25 ± 3,65)E-1	(5,56 ± 3,65)E-1	(5,19 ± 3,94)E-1	(7,15 ± 0,35)E-1
24-26	(4,79 ± 0,04)E-1	(7,95 ± 3,67)E-1	(7,19 ± 4,08)E-1	(3,96 ± 3,77)E-1	(8,34 ± 0,37)E-1
26-28	(3,97 ± 0,04)E-1	(6,69 ± 3,99)E-1	(8,34 ± 3,85)E-1	(6,88 ± 4,02)E-1	(1,17 ± 0,36)E+0
28-30	(3,50 ± 0,04)E-1	(6,26 ± 4,14)E-1	(5,02 ± 3,82)E-1	(2,20 ± 0,69)E-1	(6,07 ± 3,80)E-1

Uočava se sličnost u raspodjeli  $^{137}\text{Cs}$  po slojevima za lokacije SA PIT 1 i SA PIT 2 što je za očekivati s obzirom da su uzorci uzeti na vrlo bliskim lokacijama. Vidljiv je gotovo eksponencijalni pad koncentracije aktivnosti u prvih pet slojeva dok su u ostalim dubljim slojevima vidljive varijacije koncentracija aktivnosti oko vrijednosti 0,6 Bq/kg.



Slika 20. Koncentracija aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  na lokaciji SA PIT 1

Na lokaciji Palagruža vidljivo je da je gotovo sav  $^{137}\text{Cs}$  zadržan u gornja dva sloja nakon čega slijedi brz pad na vrijednost od oko 0,6 Bq/kg.

Kod vrijednosti na lokaciji Jabuka primjećuje se sličan trend kao na lokaciji Palagruža uz razliku što je  $^{137}\text{Cs}$  zadržan u još nekoliko gornjih slojeva. Vrijednosti dobivene za lokaciju Jabuka u skladu su s dosadašnjim istraživanjima (Hamilton i dr., 1996.).

Rezultati za koncentracije aktivnosti za  $^{137}\text{Cs}$  na lokaciji Albanija različiti su od ostalih. To pripisujemo činjenici da je dubina uzorkovanja na toj lokaciji puno manja od ostalih i puno bliže obali pa je samim tim i brzina sedimentacije puno veća, a to za sobom povlači i zadržavanje  $^{137}\text{Cs}$ , čak do 20 cm dubine.

Rezultati gamaspektrometrijskih mjerenja pokazuju da se gotovo sav  $^{137}\text{Cs}$  nalazi u gornjim slojevima sedimenta. U donjim slojevima sedimenta vrijednosti koncentracije aktivnosti za  $^{137}\text{Cs}$  imaju gotovo konstantnu vrijednost. Rezultati su u skladu s dosadašnjim istraživanjima (Barišić i dr., 1996.). Postojanje  $^{137}\text{Cs}$  u donjim slojevima sedimenta objašnjava



se ionskom izmjenom s ionima kalija u mineralima glina koji se nalazi u sedimentu (Sawney, 1969.; Koning i dr.,2007.).

Za sve profile napravljena je prilagodba ("fitanje") rezultata na eksponencijalnu funkciju.

Jednadžbe funkcije prikazane su na svakom grafu. Iz dobivenih koeficijenata može se izračunati srednja dubina boravka  $^{137}\text{Cs}$ . Srednja dubina boravka  $^{137}\text{Cs}$  za južnojadransku kotlinu (SA PIT) iznosi oko 4 cm, za Palagružu oko 8,5 cm, za Jabuku oko 12,5 cm a za Albaniju oko 15,5 cm.

$^{137}\text{Cs}$  je antropogeni radionuklid koji je u okolišu prisutan nakon nuklearnih proba 1960.-1984. i kao posljedica čornobiljskog akcidenta 1986. godine. S obzirom da prilično pouzdano znamo godine ispuštanja  $^{137}\text{Cs}$  u okoliš, možemo ga koristiti kao obilježivač za brzinu sedimentacije (Buffoni i Cappelletti, 1997.). U dosadašnjim istraživanjima srednjeg i južnog Jadrana korišten je  $^{90}\text{Sr}$  kao obilježivač za izmjenu vode Jadranskog mora (Franić i Petrinc, 2006.). Obično se u određivanjima brzine sedimentacije identificiraju dva vrha na grafu koje povezujemo s periodom 1962.-1964. kada je bila većina nuklearnih proba i s čornobiljskim akcidentom 1986.godine (Alvarez-Iglesias i dr., 2007.). Ta dva vrha identificirana su i u istraživanjima *fallouta* i zraka u Hrvatskoj (Franić i dr., 2009.).

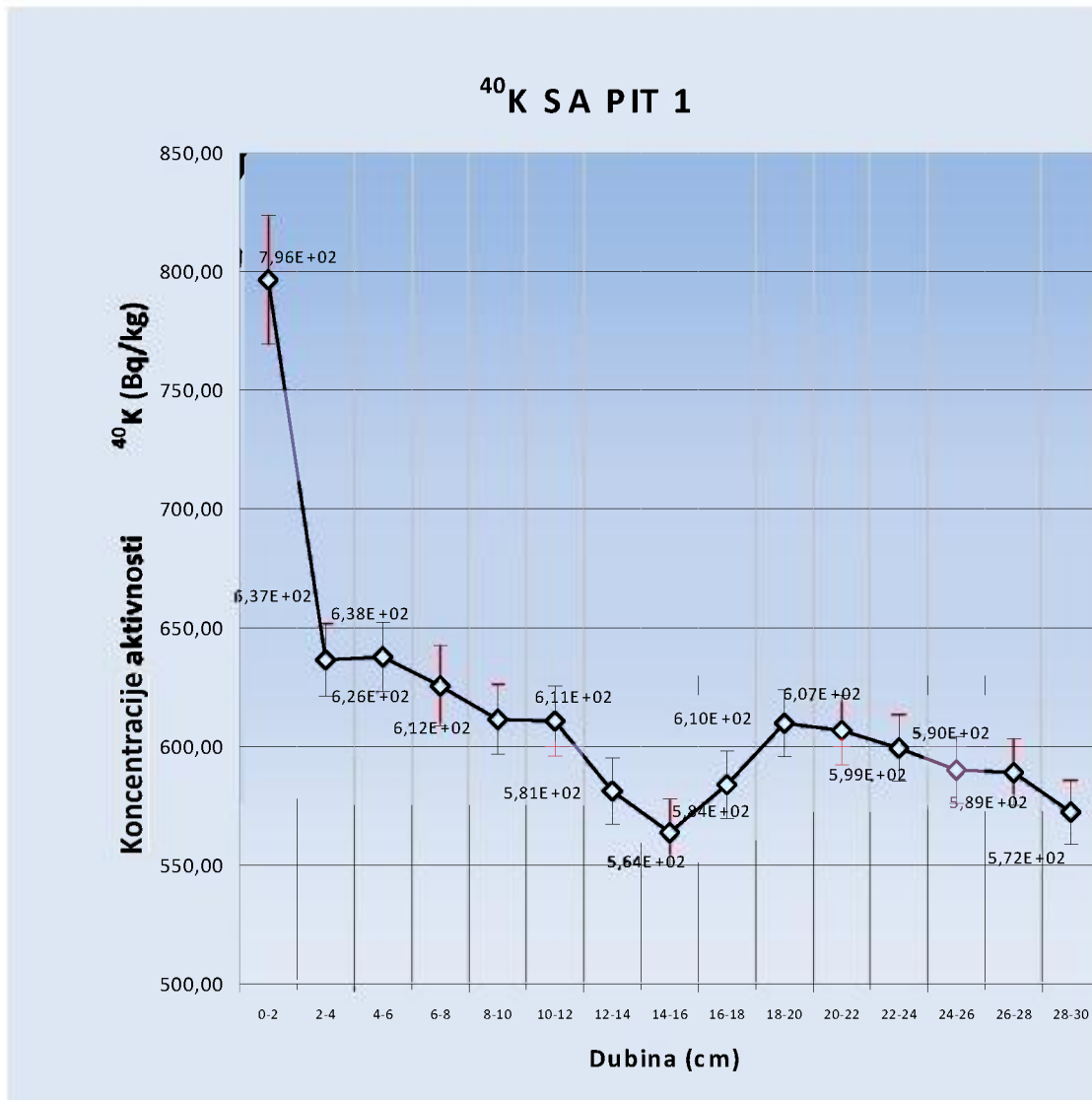
Dosadašnja istraživanja brzine sedimentacije uglavnom su se odnosila na sjeverni Jadran i na deltu rijeke Po. Prinos sedimenta iz rijeke Po prilično je velik pa se i brzina sedimentacije kreće od 0,5 do 1,8 cm/god (Frignani i dr.,2004.). U profilima uzoraka sedimenata srednjeg i južnog Jadrana ne mogu se idetificirati dva vrha  $^{137}\text{Cs}$ , tj. ne mogu se razlučiti doprinosi nuklearnih proba od doprinosa čornobiljskog  $^{137}\text{Cs}$ . Vidljivo je da je glavnina  $^{137}\text{Cs}$  zadržana u gornjim slojevima sedimenta iz čega možemo zaključiti da je brzina sedimentacije vrlo mala. Također, može se zaključiti da je prinos  $^{137}\text{Cs}$  uglavnom iz *fallouta* budući da ne postoji korelacija  $^{137}\text{Cs}$  i ostalih radioloških i neradioloških veličina. Brzina sedimentacije u srednjem i južnom Jadranu kreće se od oko 1,8 mm/god u južnojadranskoj kotlini i Palagruži, 3,1 mm/god u jabučkoj kotlini do oko 4 mm/god na lokaciji Albanija. Rezultati su slični nekim dosad određenim brzinama sedimentacije u Sredozemnom moru (Othman i dr., 2000.).

U Tablici 12 prikazana je koncentracija aktivnosti  $^{40}\text{K}$  po lokacijama, a na slici 20 nalazi se grafički prikaz za lokaciju SA PIT 1 dok se grafovi za ostale lokacije nalaze u prilogu G.

Tablica 12. Koncentracija aktivnosti  $^{40}\text{K}$  po lokacijama

SLOJ (cm)	KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{40}\text{K}$ (Bq/kg)				
	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
0-2	(7,96 ± 0,27)E+2	(7,47 ± 0,19)E+2	(6,10 ± 0,18)E+2	(7,59 ± 0,17)E+2	(8,19 ± 0,16)E+2
2-4	(6,37 ± 0,15)E+2	(6,10 ± 0,07)E+2	(5,60 ± 0,17)E+2	(7,17 ± 0,16)E+2	(7,97 ± 0,18)E+2
4-6	(6,38 ± 0,15)E+2	(6,34 ± 0,11)E+2	(5,66 ± 0,16)E+2	(6,73 ± 0,13)E+2	(6,92 ± 0,12)E+2
6-8	(6,26 ± 0,17)E+2	(6,22 ± 0,12)E+2	(5,28 ± 0,14)E+2	(6,62 ± 0,12)E+2	(7,07 ± 0,07)E+2
8-10	(6,12 ± 0,15)E+2	(6,28 ± 0,10)E+2	(5,27 ± 0,15)E+2	(6,60 ± 0,16)E+2	(5,98 ± 0,15)E+2
10-12	(6,11 ± 0,15)E+2	(6,10 ± 0,13)E+2	(5,15 ± 0,10)E+2	(6,38 ± 0,15)E+2	(7,02 ± 0,08)E+2
12-14	(5,81 ± 0,14)E+2	(5,73 ± 0,14)E+2	(5,30 ± 0,14)E+2	(6,33 ± 0,16)E+2	(7,51 ± 0,11)E+2
14-16	(5,64 ± 0,14)E+2	(5,81 ± 0,14)E+2	(5,41 ± 0,14)E+2	(6,51 ± 0,15)E+2	(7,08 ± 0,15)E+2
16-18	(5,84 ± 0,14)E+2	(5,81 ± 0,14)E+2	(5,35 ± 0,13)E+2	(6,22 ± 0,08)E+2	(7,25 ± 0,15)E+2
18-20	(6,10 ± 0,14)E+2	(5,78 ± 0,14)E+2	(5,53 ± 0,14)E+2	(6,26 ± 0,15)E+2	(6,99 ± 0,15)E+2
20-22	(6,07 ± 0,15)E+2	(5,84 ± 0,14)E+2	(5,51 ± 0,14)E+2	(6,23 ± 0,15)E+2	(7,23 ± 0,15)E+2
22-24	(5,99 ± 0,14)E+2	(5,94 ± 0,14)E+2	(5,70 ± 0,14)E+2	(6,27 ± 0,15)E+2	(7,17 ± 0,15)E+2
24-26	(5,90 ± 0,14)E+2	(6,03 ± 0,14)E+2	(5,99 ± 0,15)E+2	(5,83 ± 0,15)E+2	(7,28 ± 0,15)E+2
26-28	(5,89 ± 0,14)E+2	(6,17 ± 0,15)E+2	(5,90 ± 0,17)E+2	(6,28 ± 0,15)E+2	(7,24 ± 0,15)E+2
28-30	(5,72 ± 0,14)E+2	(6,46 ± 0,15)E+2	(6,47 ± 0,17)E+2	(6,20 ± 0,15)E+2	(7,17 ± 0,15)E+2

Primjećuju se oscilacije u vrijednostima za  $^{40}\text{K}$ . To se pripisuje različitom mineraloškom sastavu sedimenta. Mnogi minerali u sedimentu imaju u svojem sastavu kalij. Različite koncentracije pojedinih minerala mogu dovesti do ovih varijacija. Bez obzira na ove varijacije može se konstatirati da su vrijednosti kalija uglavnom konstantne kroz sve slojeve profila.

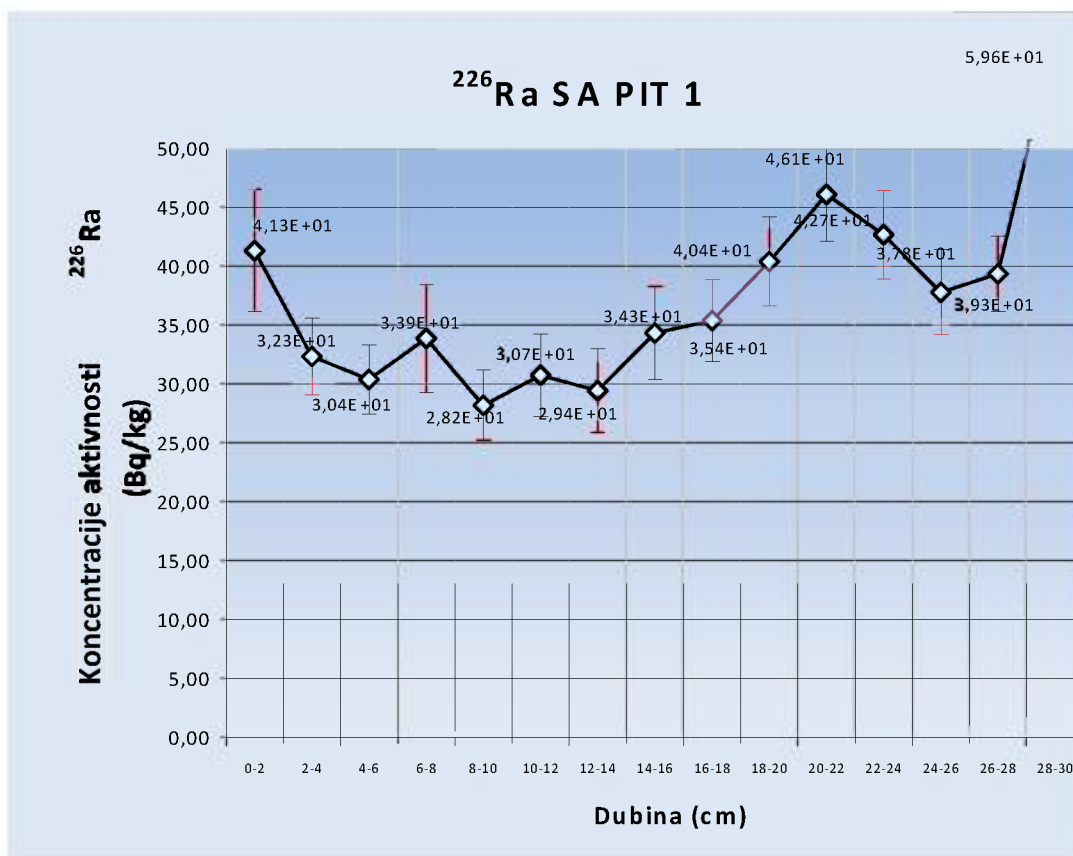


Slika 21. Koncentracija aktivnosti  $^{40}\text{K}$  na lokaciji SA PIT 1

U tablici 13 prikazana je koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  po lokacijama, a na slici 22 grafički je prikaz za lokaciju SA PIT 1, dok se grafovi za ostale lokacije nalaze u prilogu H.

Tablica 13. Koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  po lokacijama

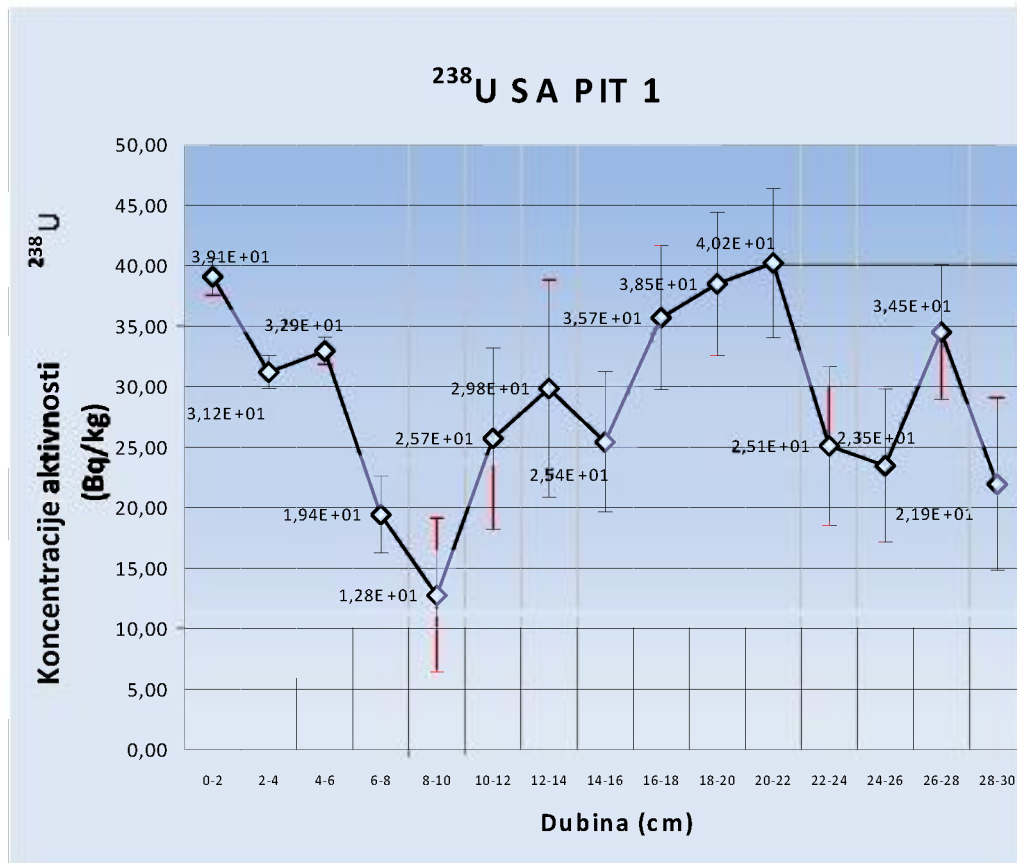
SLOJ (cm)	KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{226}\text{Ra}$ (Bq/kg)				
	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
0-2	(4,13 ± 0,52)E+1	(4,13 ± 0,48)E+1	(3,98 ± 0,51)E+1	(4,65 ± 0,59)E+1	(3,56 ± 0,42)E+1
2-4	(3,23 ± 0,33)E+1	(2,93 ± 0,29)E+1	(2,80 ± 0,34)E+1	(3,84 ± 0,39)E+1	(3,05 ± 0,40)E+1
4-6	(3,04 ± 0,29)E+1	(3,15 ± 0,33)E+1	(3,42 ± 0,36)E+1	(3,64 ± 0,33)E+1	(2,69 ± 0,30)E+1
6-8	(3,39 ± 0,46)E+1	(3,35 ± 0,35)E+1	(2,99 ± 0,35)E+1	(3,48 ± 0,28)E+1	(2,15 ± 0,12)E+1
8-10	(2,82 ± 0,30)E+1	(3,16 ± 0,19)E+1	(3,72 ± 0,40)E+1	(4,17 ± 0,44)E+1	(2,35 ± 0,36)E+1
10-12	(3,07 ± 0,35)E+1	(2,98 ± 0,30)E+1	(2,44 ± 0,15)E+1	(3,61 ± 0,36)E+1	(2,56 ± 0,16)E+1
12-14	(2,94 ± 0,36)E+1	(3,34 ± 0,38)E+1	(3,37 ± 0,35)E+1	(3,34 ± 0,39)E+1	(2,60 ± 0,33)E+1
14-16	(3,43 ± 0,39)E+1	(3,35 ± 0,37)E+1	(3,04 ± 0,35)E+1	(3,15 ± 0,38)E+1	(2,79 ± 0,31)E+1
16-18	(3,54 ± 0,35)E+1	(3,74 ± 0,33)E+1	(2,71 ± 0,28)E+1	(2,28 ± 0,16)E+1	(3,10 ± 0,50)E+1
18-20	(4,04 ± 0,38)E+1	(5,04 ± 0,37)E+1	(3,38 ± 0,34)E+1	(2,57 ± 0,28)E+1	(2,66 ± 0,31)E+1
20-22	(4,61 ± 0,40)E+1	(4,27 ± 0,41)E+1	(3,24 ± 0,37)E+1	(3,34 ± 0,35)E+1	(2,60 ± 0,30)E+1
22-24	(4,27 ± 0,38)E+1	(3,49 ± 0,36)E+1	(2,74 ± 0,28)E+1	(3,08 ± 0,36)E+1	(2,67 ± 0,36)E+1
24-26	(3,78 ± 0,36)E+1	(3,41 ± 0,34)E+1	(3,60 ± 0,37)E+1	(2,67 ± 0,34)E+1	(2,42 ± 0,31)E+1
26-28	(3,93 ± 0,32)E+1	(3,76 ± 0,36)E+1	(3,40 ± 0,39)E+1	(3,06 ± 0,33)E+1	(2,88 ± 0,31)E+1
28-30	(5,96 ± 0,41)E+1	(4,50 ± 0,39)E+1	(3,94 ± 0,47)E+1	(3,07 ± 0,37)E+1	(2,61 ± 0,31)E+1

Slika 22. Koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  na lokaciji SA PIT 1

U tablici 14 prikazana je koncentracija aktivnosti  $^{238}\text{U}$  po lokacijama, a na slici 23 nalazi se grafički prikaz za lokaciju SA PIT 1, dok se grafovi za ostale lokacije nalaze u prilogu I.

Tablica 14. Koncentracija aktivnosti  $^{238}\text{U}$  po lokacijama

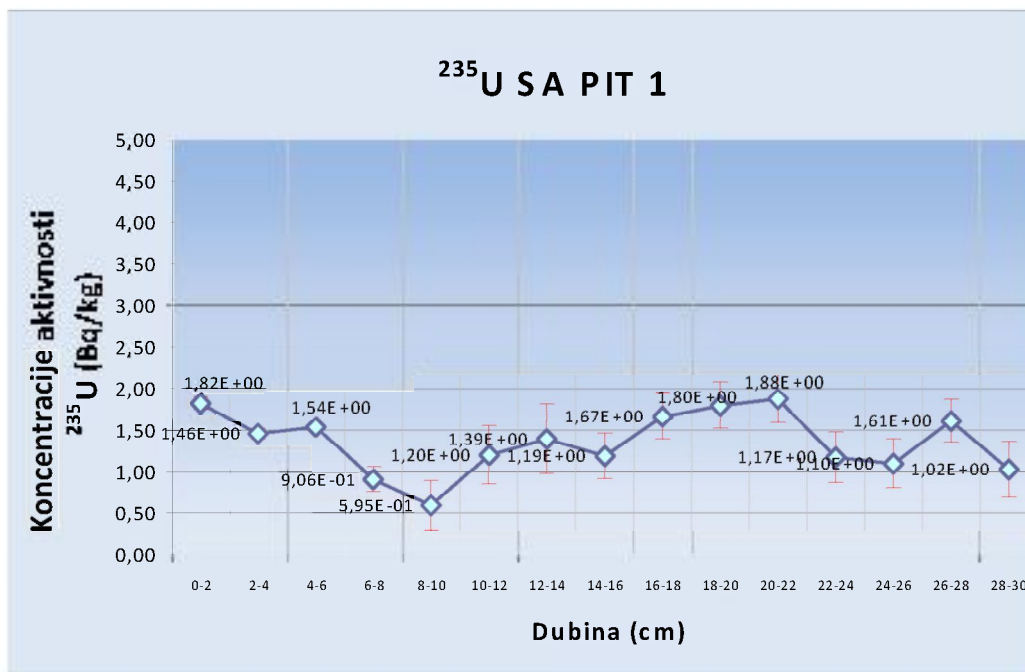
SLOJ (cm)	KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{238}\text{U}$ (Bq/kg)				
	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
0-2	(3,91 ± 0,15)E+1	(3,01 ± 1,23)E+1	(3,25 ± 0,74)E+1	(3,25 ± 0,95)E+1	(3,21 ± 1,11)E+1
2-4	(3,12 ± 0,13)E+1	(3,23 ± 0,32)E+1	(3,09 ± 0,61)E+1	(3,57 ± 0,51)E+1	(2,50 ± 0,95)E+1
4-6	(3,29 ± 0,11)E+1	(1,74 ± 0,80)E+1	(3,24 ± 0,58)E+1	(2,78 ± 0,57)E+1	(3,56 ± 0,69)E+1
6-8	(1,94 ± 0,32)E+1	(2,41 ± 0,92)E+1	(3,40 ± 0,59)E+1	(3,15 ± 0,35)E+1	(3,97 ± 0,26)E+1
8-10	(1,28 ± 0,64)E+1	(2,45 ± 0,23)E+1	(3,72 ± 0,63)E+1	(2,88 ± 0,75)E+1	(9,80 ± 0,45)E+1
10-12	(2,57 ± 0,75)E+1	(1,70 ± 0,72)E+1	(4,04 ± 0,42)E+1	(2,81 ± 0,68)E+1	(2,78 ± 0,29)E+1
12-14	(2,98 ± 0,90)E+1	(2,80 ± 0,64)E+1	(4,16 ± 0,59)E+1	(3,63 ± 0,62)E+1	(1,19 ± 0,66)E+1
14-16	(2,54 ± 0,58)E+1	(3,43 ± 0,56)E+1	(5,41 ± 0,65)E+1	(2,70 ± 0,81)E+1	(4,91 ± 1,16)E+1
16-18	(3,57 ± 0,60)E+1	(3,44 ± 0,56)E+1	(5,32 ± 0,59)E+1	(3,67 ± 0,32)E+1	(4,80 ± 1,44)E+1
18-20	(3,85 ± 0,59)E+1	(2,81 ± 0,77)E+1	(5,09 ± 0,61)E+1	(2,95 ± 0,93)E+1	(2,25 ± 1,47)E+1
20-22	(4,02 ± 0,62)E+1	(3,08 ± 0,31)E+1	(4,16 ± 0,62)E+1	(3,52 ± 0,58)E+1	(4,39 ± 0,63)E+1
22-24	(2,51 ± 0,65)E+1	(2,03 ± 0,54)E+1	(5,15 ± 0,62)E+1	(3,40 ± 0,59)E+1	(3,88 ± 0,58)E+1
24-26	(2,35 ± 0,63)E+1	(3,18 ± 0,56)E+1	(5,55 ± 0,65)E+1	(3,47 ± 0,59)E+1	(4,28 ± 0,78)E+1
26-28	(3,45 ± 0,56)E+1	(2,89 ± 0,76)E+1	(4,91 ± 0,64)E+1	(3,72 ± 0,61)E+1	(4,79 ± 0,78)E+1
28-30	(2,19 ± 0,71)E+1	(3,26 ± 0,67)E+1	(5,44 ± 0,64)E+1	(3,71 ± 0,59)E+1	(4,97 ± 1,68)E+1

Slika 23. Koncentracija aktivnosti  $^{238}\text{U}$  na lokaciji SA PIT 1

U Tablici 15 prikazana je koncentracija aktivnosti  $^{235}\text{U}$  po lokacijama, a na slici 24 grafički je prikaz za lokaciju SA PIT 1, dok se grafovi za ostale lokacije nalaze u prilogu J.

Tablica 15. Koncentracija aktivnosti  $^{235}\text{U}$  po lokacijama

SLOJ (cm)	KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{235}\text{U}$ (Bq/kg)				
	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
0-2	(1,82 ± 0,07)E+0	(1,40 ± 0,06)E+0	(1,52 ± 0,03)E+0	(1,52 ± 0,04)E+0	(1,50 ± 0,52)E+0
2-4	(1,46 ± 0,06)E+0	(1,51 ± 0,02)E+0	(1,44 ± 0,03)E+0	(1,67 ± 0,02)E+0	(1,17 ± 0,44)E+0
4-6	(1,54 ± 0,05)E+0	(8,14 ± 3,73)E-1	(1,51 ± 0,03)E+0	(1,30 ± 0,03)E+0	(1,66 ± 0,32)E+0
6-8	(9,06 ± 1,49)E-1	(1,13 ± 0,04)E+0	(1,58 ± 0,03)E+0	(1,47 ± 0,02)E+0	(1,85 ± 0,12)E+0
8-10	(5,95 ± 2,96)E-1	(1,14 ± 0,01)E+0	(1,73 ± 0,03)E+0	(1,34 ± 0,04)E+0	(4,57 ± 2,09)E-1
10-12	(1,20 ± 0,35)E+0	(7,91 ± 3,38)E-1	(1,88 ± 0,02)E+0	(1,31 ± 0,03)E+0	(1,30 ± 0,13)E+0
12-14	(1,39 ± 0,42)E+0	(1,31 ± 0,03)E+0	(1,94 ± 0,03)E+0	(1,69 ± 0,03)E+0	(5,54 ± 3,08)E-1
14-16	(1,19 ± 0,27)E+0	(1,60 ± 0,03)E+0	(2,52 ± 0,03)E+0	(1,26 ± 0,04)E+0	(2,29 ± 0,54)E+0
16-18	(1,67 ± 0,03)E+0	(1,60 ± 0,03)E+0	(2,48 ± 0,03)E+0	(1,71 ± 0,01)E+0	(2,24 ± 0,67)E+0
18-20	(1,80 ± 0,03)E+0	(1,31 ± 0,04)E+0	(2,38 ± 0,03)E+0	(1,38 ± 0,04)E+0	(1,05 ± 0,69)E+0
20-22	(1,88 ± 0,03)E+0	(1,44 ± 0,01)E+0	(1,94 ± 0,03)E+0	(1,64 ± 0,03)E+0	(2,05 ± 0,29)E+0
22-24	(1,17 ± 0,03)E+0	(9,48 ± 2,50)E-1	(2,41 ± 0,03)E+0	(1,59 ± 0,03)E+0	(1,81 ± 0,2)E+07
24-26	(1,10 ± 0,03)E+0	(1,48 ± 0,03)E+0	(2,59 ± 0,03)E+0	(1,62 ± 0,03)E+0	(2,00 ± 0,37)E+0
26-28	(1,61 ± 0,03)E+0	(1,35 ± 0,04)E+0	(2,29 ± 0,03)E+0	(1,74 ± 0,03)E+0	((2,24 ± 0,36)E+0
28-30	(1,02 ± 0,03)E+0	(1,52 ± 0,03)E+0	(2,54 ± 0,03)E+0	(1,73 ± 0,03)E+0	(2,32 ± 0,78)E+0

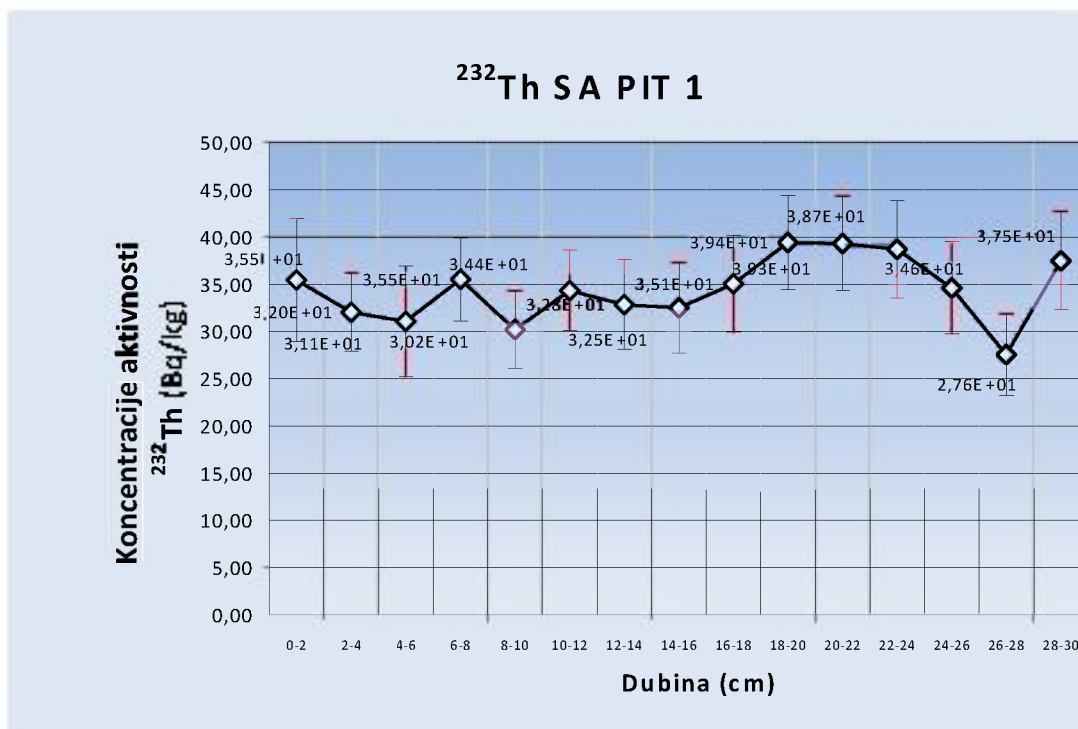


Slika 24. Koncentracija aktivnosti  $^{235}\text{U}$  na lokaciji SA PIT 1

U Tablici 16 prikazana je koncentracija aktivnosti  $^{232}\text{Th}$  po lokacijama, a na slici 25 nalazi se grafički prikaz za lokaciju SA PIT 1, dok se grafovi za ostale lokacije nalaze u prilogu K.

Tablica 16. Koncentracija aktivnosti  $^{232}\text{Th}$  po lokacijama

SLOJ (cm)	KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI $^{232}\text{Th}$ (Bq/kg)				
	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
0-2	(3,55 ± 0,65)E+1	(3,89 ± 0,69)E+1	(83,16 ± 0,61)E+1	(3,61 ± 0,57)E+1	(4,01 ± 0,60)E+1
2-4	(3,20 ± 0,41)E+1	(2,97 ± 0,28)E+1	(2,72 ± 0,50)E+1	(3,16 ± 0,43)E+1	(3,50 ± 0,51)E+1
4-6	(3,11 ± 0,59)E+1	(3,18 ± 0,40)E+1	(3,13 ± 0,49)E+1	(3,42 ± 0,45)E+1	(3,12 ± 0,40)E+1
6-8	(3,55 ± 0,44)E+1	(3,15 ± 0,43)E+1	(3,18 ± 0,49)E+1	(3,15 ± 0,39)E+1	(2,83 ± 0,21)E+1
8-10	(3,02 ± 0,41)E+1	(3,00 ± 0,26)E+1	(2,91 ± 0,52)E+1	(3,67 ± 0,53)E+1	(3,00 ± 0,49)E+1
10-12	(3,44 ± 0,43)E+1	(2,80 ± 0,40)E+1	(2,85 ± 0,34)E+1	(3,09 ± 0,52)E+1	(3,00 ± 0,23)E+1
12-14	(3,28 ± 0,48)E+1	(3,26 ± 0,48)E+1	(3,00 ± 0,46)E+1	(2,95 ± 0,54)E+1	(2,81 ± 0,33)E+1
14-16	(3,25 ± 0,48)E+1	(3,14 ± 0,49)E+1	(2,97 ± 0,49)E+1	(2,82 ± 0,50)E+1	(3,26 ± 0,50)E+1
16-18	(3,51 ± 0,51)E+1	(3,21 ± 0,47)E+1	(3,11 ± 0,45)E+1	(2,83 ± 0,25)E+1	(3,77 ± 0,48)E+1
18-20	(3,94 ± 0,50)E+1	(3,80 ± 0,49)E+1	(3,38 ± 0,48)E+1	(3,33 ± 0,49)E+1	(3,46 ± 0,52)E+1
20-22	(3,93 ± 0,50)E+1	(3,29 ± 0,49)E+1	(3,44 ± 0,72)E+1	(3,19 ± 0,49)E+1	(3,26 ± 0,51)E+1
22-24	(3,87 ± 0,51)E+1	(2,94 ± 0,58)E+1	(3,62 ± 0,48)E+1	(3,32 ± 0,48)E+1	(3,72 ± 0,49)E+1
24-26	(3,46 ± 0,49)E+1	(3,19 ± 0,46)E+1	(3,51 ± 0,81)E+1	(2,76 ± 0,47)E+1	(3,58 ± 0,47)E+1
26-28	(2,76 ± 0,43)E+1	(3,04 ± 0,48)E+1	(3,66 ± 0,50)E+1	(3,03 ± 0,52)E+1	(3,33 ± 0,51)E+1
28-30	(3,75 ± 0,52)E+1	(4,27 ± 0,55)E+1	(3,83 ± 0,51)E+1	(2,94 ± 0,48)E+1	(3,49 ± 0,52)E+1



Slika 25. Koncentracija aktivnosti  $^{232}\text{Th}$  na lokaciji SA PIT 1

### 3.3. Alfasepektrometrija

U tablici 17a i 17b prikazani su rezultati alfasepektrometrije. Alfasepektrometrija je provedena za prirodne radionuklide. Rezultati alfasepektrometrije slažu se s rezultatima gamasepektrometrije.

Tablica 17a. Rezultati alfasepektrometrije

LOKACIJE	<sup>238</sup> U (Bq/kg)	<sup>235</sup> U (Bq/kg)	<sup>232</sup> Th (Bq/kg)	<sup>230</sup> Th (Bq/kg)
SA PIT, GRAB	(2,27 ± 1,69)E+1	(9,90 ± 3,02)E-1	(3,16 ± 0,15)E+1	(3,94 ± 0,17)E+1
SA PIT, GRAB	(2,39 ± 0,19)E+1	(9,61 ± 3,23)E-1	(3,18 ± 0,20)E+1	(4,09 ± 0,24)E+1
Palagruža, GRAB	(1,93 ± 0,12)E+1	(9,23 ± 2,32)E-1	(3,19 ± 0,20)E+1	(3,51 ± 0,22)E+1
Vis, GRAB	(2,70 ± 0,17)E+1	(1,70 ± 0,34)E+0	(1,32 ± 0,08)E+1	(4,20 ± 0,15)E+1
Albanija, Grab	(1,67 ± 0,11)E+1	(1,39 ± 0,29)E+0	(1,54 ± 0,11)E+1	(1,81 ± 0,13)E+1
Brusnik, GRAB	(6,17 ± 0,66)E+0	(6,65 ± 2,12)E-1	(6,11 ± 0,64)E+0	(9,72 ± 0,82)E+0
Palagruža, kamenje	(1,82 ± 0,13)E+1	(1,24 ± 0,29)E+0	(1,61 ± 0,34)E+0	(1,26 ± 0,10)E+1
Brusnik, kamenje	(1,17 ± 0,09)E+1	(8,70 ± 2,21)E-1	(1,79 ± 0,13)E+1	(1,83 ± 0,13)E+1
Jabuka, kamenje	(1,60 ± 0,11)E+1	(6,35 ± 1,95)E-1	(1,87 ± 0,12)E+1	(1,71 ± 0,12)E+1

Tablica 17b. Rezultati alfasepektrometrije

LOKACIJE	<sup>226</sup> Ra (Bq/kg)	<sup>234</sup> U (Bq/kg)	<sup>210</sup> Pb (Bq/kg)
SA PIT, GRAB	(3,44 ± 0,19)E+1	(2,07 ± 0,16)E+1	(7,50 ± 0,0,29)E+1
SA PIT, GRAB	(3,72 ± 0,23)E+1	(2,34 ± 0,19)E+1	(7,96 ± 0,35)E+1
Palagruža, GRAB	(4,57 ± 0,25)E+1	(1,86 ± 0,12)E+1	(1,13 ± 0,05)E+2
Vis, GRAB	(1,97 ± 0,10)E+1	(2,81 ± 0,17)E+1	(5,57 ± 0,41)E+1
Albanija, Grab	(1,37 ± 0,01)E+1	(1,74 ± 0,12)E+1	(8,29 ± 0,30)E+1
Brusnik, GRAB	(9,63 ± 0,75)E+0	(7,90 ± 0,76)E+0	(8,88 ± 0,33)E+0
Palagruža, kamenje	(8,34 ± 0,82)E+0	(2,19 ± 0,14)E+1	(4,87 ± 1,63)E+1
Brusnik, kamenje	(1,71 ± 0,12)E+1	(1,28 ± 0,09)E+1	(3,00 ± 1,50)E+1
Jabuka, kamenje	(2,09 ± 0,21)E+1	(1,61 ± 0,11)E+1	(9,18 ± 2,40)E+1



### 3.4. Rentgenska difraktometrija

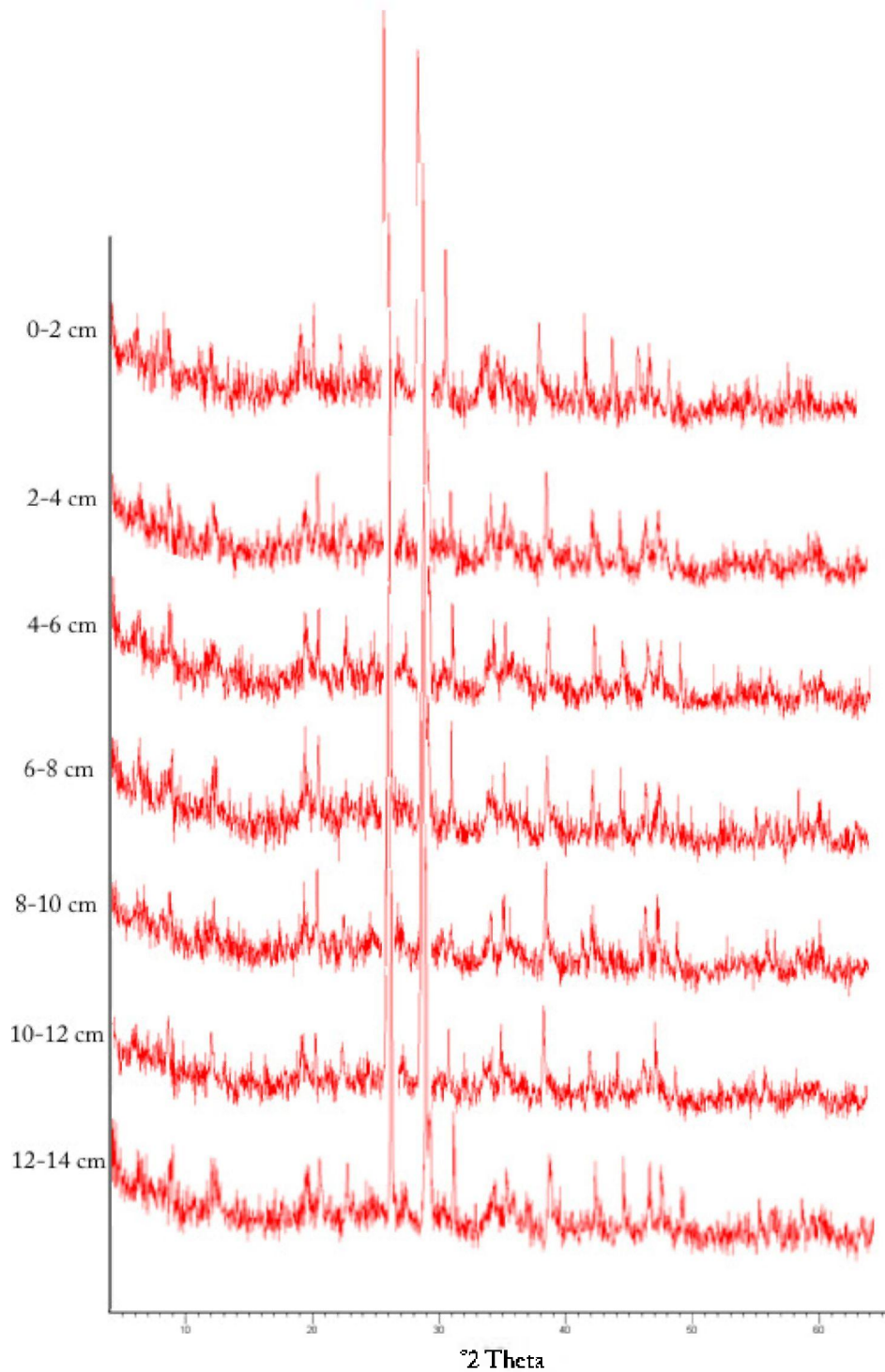
Rentgenskom difrakcijskom dobiveni su mineraloški podaci o analiziranim uzorcima. Dominantni minerali u svim uzorcima profila SA PIT 1 su kvarc, kalcit i muskovit. U manjim količinama pojavljuju se feldspati, minerali glina (ilit i klorit), te halit, piroksen i dolomit. XRD slika pokazuje jake reflekse na  $d=3.34 \text{ \AA}$  i  $d=4.26 \text{ \AA}$ . Oba refleksa potječu od kvarca. Signali na  $d=9.99$ ,  $4.49$ ,  $3.34$  i  $2.56 \text{ \AA}$  pokazuju da je tu prisutan muskovit/ilit. Minerali glina predstavljeni su refleksima  $d=9.99$  i  $3.34 \text{ \AA}$  (muskovit/ilit),  $d=14.02$ ,  $7.14$  i  $3.55 \text{ \AA}$  (klorit), iako pik na  $7.14$  i  $3.55 \text{ \AA}$  može indicirati mineral kaolinit. Kalcit je određen difrakcijskim maksimumom na  $d=3.03 \text{ \AA}$ , a halit na  $d=2.82 \text{ \AA}$ . Piroksene je moguće odrediti prema refleksu na  $d=2.56 \text{ \AA}$ . Feldspati se pojavljuju u pojedinim segmentima profila.

U tablici 18 prikazani su rezultati za uzorak s lokacije SA PIT 1. SIMBOLI u tablicama i grafovima su: qtz-kvarc, cal-kalcit, k-fs- kalijski feldspati, ms/i-muskovit/ilit, sm – smektit, chl-klorit, kln-kaolinit.

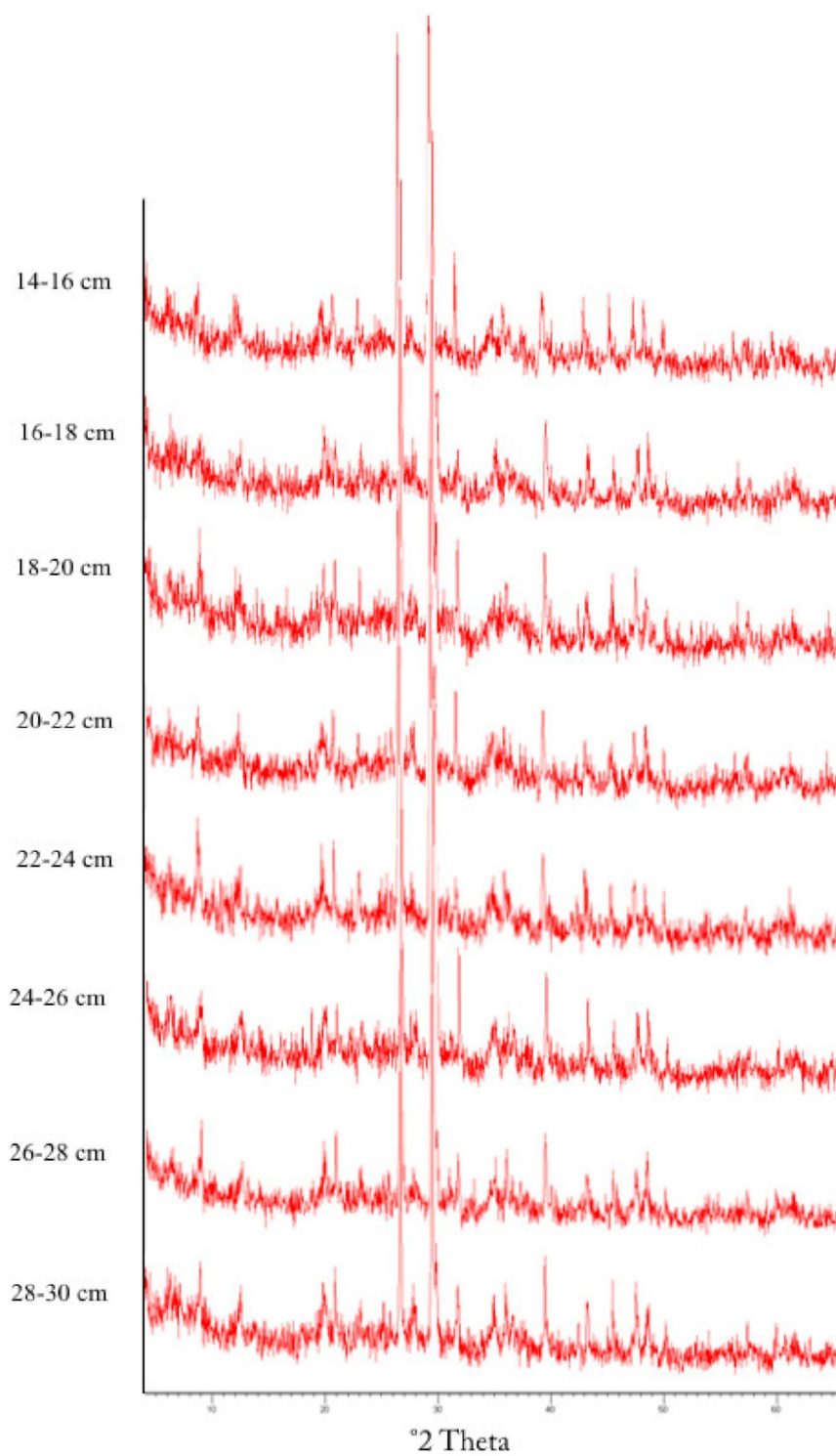
Tablica 18. Mineraloški sastav na lokaciji SA PIT 1

SLOJ (cm)	qtz	cal	k-fs	pl	ms/i	sm	chl	kln
0-2	10,1	21,1	5,1	3,9	10,8	25,2	5,7	7,8
2-4	9,8	22,7	3,1	5,2	11,4	21,3	8,2	6,8
4-6	7,9	22,4	4,1	5,2	8,7	25,2	9,7	4,8
6-8	9	21,4	6,7	4,6	7,7	27,3	8,7	4,7
8-10	10,3	24	6,2	4,1	10,2	23,2	6,7	6
10-12	9,5	23,9	4,5	5,6	7	30,4	8,2	2,4
12-14	10,7	24,6	4,1	5,6	2,9	32,7	9,6	2,2
14-16	5,7	22,7	8,7	3,9	6,7	25,4	8	6,5
16-18	6,3	22,8	5,9	4,1	8,1	28,6	9,6	4,4
18-20	5,3	17,7	6,6	5,2	0,9	41,3	11,3	5,7
20-22	7,3	22	7,6	5,4	10,3	22,3	5,4	7
22-24	3,4	14,5	6,4	4,7	2,9	36,2	16,4	4,7
24-26	2,4	15,5	7,9	5,1	5,4	37,6	11,3	5,4
26-28	9,4	23,8	5,3	3,7	4,1	32,3	8	4,4
28-30	7,5	24,7	6,4	5,5	9,2	23,5	8,8	6,2

Na slikama 26a i 26b prikazani difraktogrami za cijeli profil SA PIT1. Difraktogrami pokazuju da nema veće promjene mineraloškog sastava kroz profil.

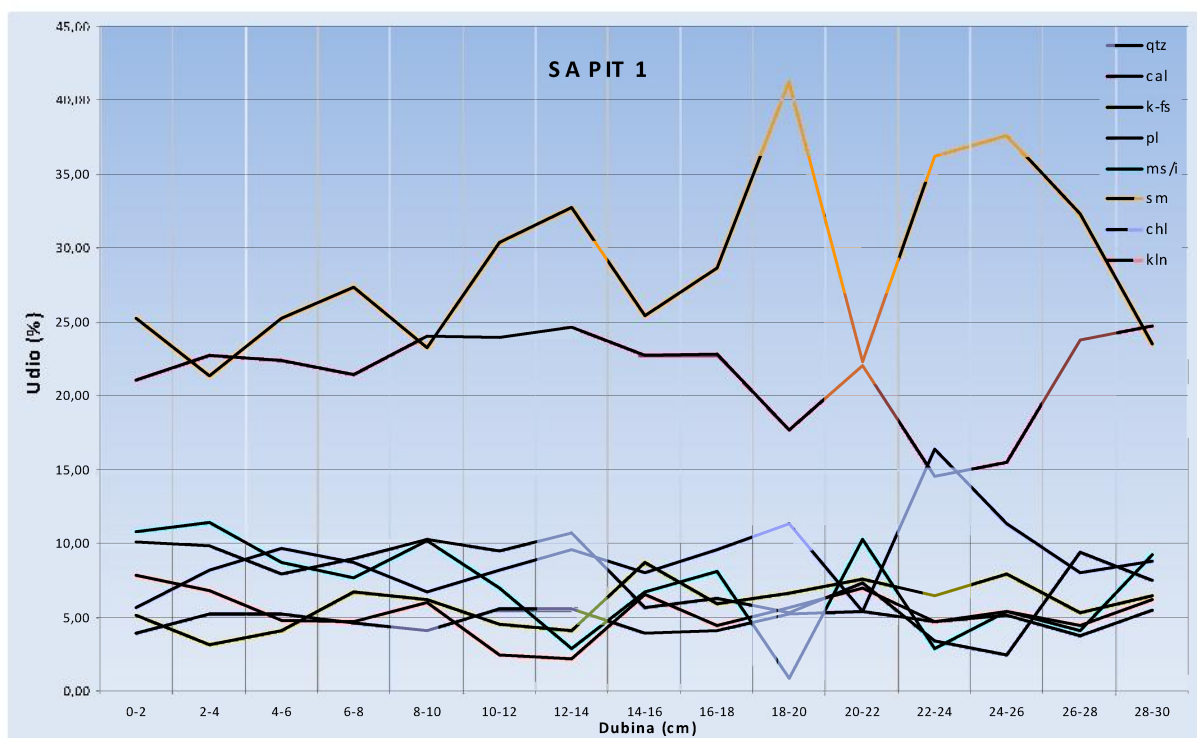


Slika 26a. Difraktogrami po profilima sedimenta SA PIT 1 od 0 do 14 cm



Slika 26b. Difraktogrami po profilima sedimenta SA PIT 1 od 14 do 30 cm

Na slici 27 grafički je prikazan mineraloški sastav profila SA PIT 1. Grafovi za profile s ostalih lokacija nalaze se u prilogu L.



Slika 27. Mineraloški sastav profila SA PIT 1

Tablica 19. Mineraloški sastav na lokaciji SA PIT 2

SLOJ (cm)	qtz	cal	k-fs	pl	ms/i	sm	chl	kln
0-2	9,9	20,5	6	4,6	11,4	23,7	8,4	5,8
2-4	8,3	21,1	8,7	4,5	10,6	22,4	9,2	6
4-6	8,6	20,6	6,3	3,4	15,4	22,3	7,5	6
6-8	8,8	21,1	7,7	5,2	9,5	21,3	9,5	6,7
8-10	10	21,8	5,1	6,3	8,2	24,2	8,4	6,4
10-12	9,3	21,8	6,1	5,5	10,4	28,2	7,8	5,1
12-14	7,7	22	4,4	7,3	5,9	23,4	10	8,3
14-16	8,9	24,6	6,6	5,8	7,9	23,7	8,7	5
16-18	7,5	21,8	5,6	5,4	5,6	31,6	8,6	4,4
18-20	9,1	23	5,6	6	8,3	28,4	7	3,8
20-22	1,6	13,8	8,3	4,8	3,4	39,5	16	1,4
22-24	9,1	23,8	6,1	5,5	4,6	32,5	7,8	4,4
24-26	10	24,6	6,7	6,4	8,1	24,9	10,5	3,1
26-28	9	20,9	3,3	5,5	7,8	24,8	9,8	7,3
28-30	5,4	17,7	6,6	5,5	6,1	35,5	11,4	3,6

Tablica 20. Mineraloški sastav na lokaciji Palagruža

SLOJ (cm)	qtz	cal	k-fs	pl	ms/i	sm	chl	kln
0-2	6,9	28,2	6,9	6,3	5,3	23,5	6,4	5,7
2-4	5,2	26,5	9,7	5,9	7,2	19,4	7	5,9
4-6	8,1	27,9	6,4	7,2	4,3	25,2	6,7	7
6-8	5,1	29,8	7,2	6,3	6,9	20	8,6	4,2
8-10	8,1	31,4	8,9	4,3	3,2	20,4	6,3	7,7
10-12	7	33,7	12,8	3,6	4	17,8	7,2	4,5
12-14	2,1	23,9	7,9	7,7	5,5	25	8,5	3,7
14-16	6,9	32,4	7,3	4,9	7,1	22,7	6,1	4,8
16-18	8,2	28,9	6,1	8,9	5,5	20,7	6,3	6,8
18-20	6,6	29	8,5	7,4	5	19,2	6,2	4,8
20-22	9,5	29,6	5,3	5,4	6,2	20,3	8,8	4,3
22-24	9,3	27,7	7,7	7,5	6,5	19,9	7,1	5,5
24-26	10	29,8	7,1	4,4	4,3	24,5	6,7	3,6
26-28	2,9	19,8	6,2	7,4	6,8	27,5	13,2	5,9
28-30	8,1	28,2	6,5	5	8,9	18,6	8,4	5,7

Minerali koji prevladavaju u uzorcima profila Jabuka su kvarc, kalcit i muskovit. Halita ima u malim količinama, dok je koncentracija feldspata promjenjiva duž profila. U srednjem dijelu profila koncentracija feldspata je nešto viša. Od feldspata pojavljuju se K-feldspati s difrakcijskim maksimumom na  $3.24 \text{ \AA}$  i plagioklasi s pikom na  $3.19 \text{ \AA}$ . Minerali glina zastupljeni su s mineralima: ilit, klorit i kaolinit, te smektitima (montmorilonit). Od ostalih minerala pojavljuje se halit, u pojedinim dijelovima profila pirokseni i granati, te dolomit. Difrakcijske slike pokazuju jake reflekse kvarca na  $d=3.34 \text{ \AA}$  i  $d=4.26 \text{ \AA}$ . Kalcit je određen difrakcijskim maksimumom na  $d=3.03 \text{ \AA}$ . Minerali glina predstavljeni su refleksima  $d=9.99$  i  $3.34 \text{ \AA}$  (muskovit/ilit),  $d=14.02$ ,  $7.14$  i  $3.55 \text{ \AA}$  (klorit), iako pik na  $7.14$  i  $3.55 \text{ \AA}$  indicira mineral kaolinit. Halit ima pik na  $d=2.82 \text{ \AA}$ .

Tablica 21. Mineraloški sastav na lokaciji Jabuka

SLOJ (cm)	qtz	cal	k-fs	pl	ms/i	sm	chl	kln
0-2	10,9	11,7	7,3	6,4	11,5	21,2	16	5
2-4	13,3	11,9	7,7	8,9	9,4	26,4	10,6	4,2
4-6	10,3	11,6	8,3	9	7,2	26,2	15	5
6-8	12,6	12,2	7,9	8,5	11	20,3	13	7,5
8-10	13,2	12,3	7,8	8,2	14,5	20,7	13,8	5,9
10-12	13,8	13,5	7,5	8,8	14,7	16,8	14,5	7,7
12-14	12,8	13,1	5,8	10	14,8	18,1	12,6	8,7
14-16	12,6	12,2	7,9	8,5	11	20,3	13	7,5
16-18	12,9	12,7	6,8	8,8	13	24,3	11,3	4,9
18-20	14,2	12,8	5,7	8,2	17,5	18,6	13,5	4,8
20-22	14,4	13,6	5,8	7,6	14,5	20,5	12,4	6,3
22-24	14,7	12,7	8,3	7,7	16,1	19,2	11,2	6,2
24-26	13	12,7	6,8	8,4	15,6	20,8	13,4	5,4
26-28	11,6	12,8	7,8	7,8	15,2	20,3	11,9	8,2
28-30	11,8	12,7	7,9	7,8	15,1	20,2	12	8,2

Tablica 22. Mineraloški sastav na lokaciji Albanija

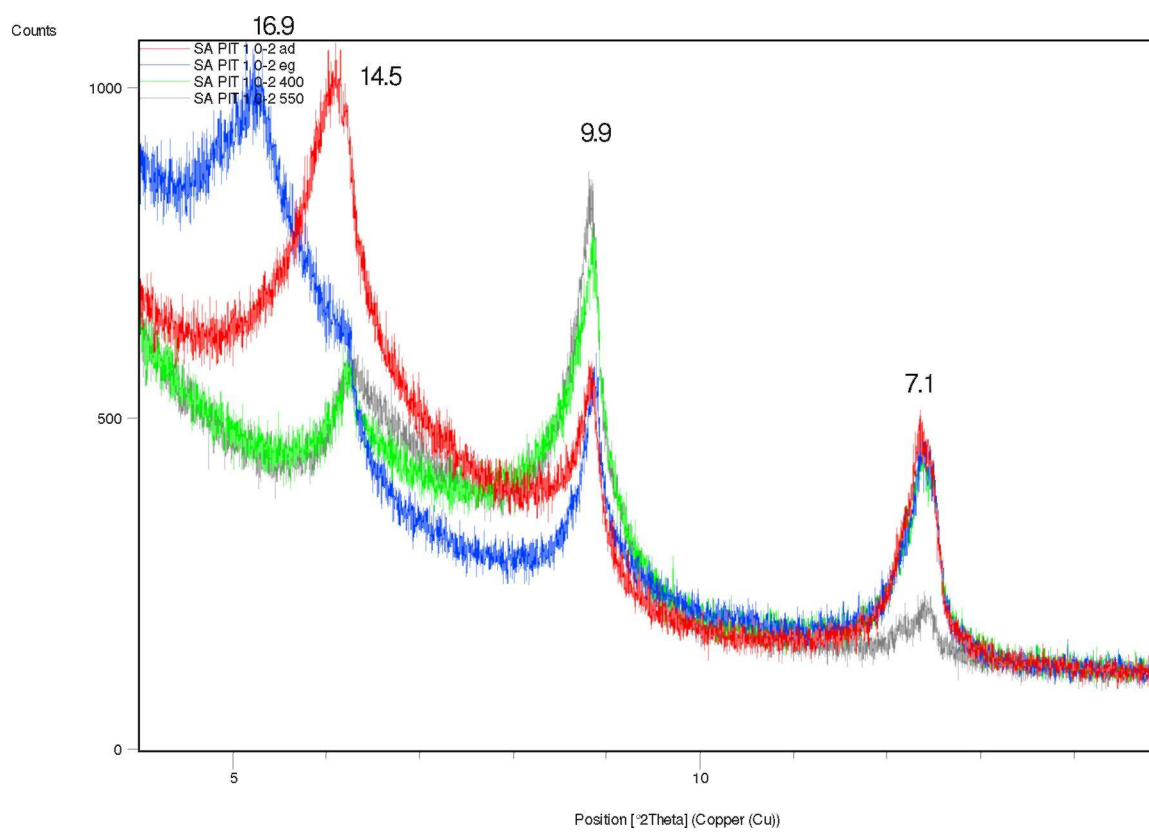
SLOJ (cm)	qtz	cal	k-fs	pl	ms/i	sm	chl	kln
0-2	3,5	17,4	5,3	4,9	6,9	37,3	12,5	4,6
2-4	13,3	12	7,6	8,9	9,1	26,8	10,6	4,2
4-6	6,4	18,6	7,7	3,9	11,6	24,7	12,2	4,9
6-8	6,1	24,1	5,1	5,7	6,2	27,4	7	5,3
8-10	9	24,9	4,4	4,1	11,4	27,2	7,6	3,8
10-12	8,2	23,2	9,4	4,8	7,5	25,4	8,7	5,2
12-14	6,9	23,1	6,5	4,3	11,3	24,8	8,3	6
14-16	7,8	26,4	5,6	4,2	8,6	24,7	8,4	4,3
16-18	7,9	24,7	5,9	4,6	8,6	24	6,2	7,2
18-20	5,5	23,8	8,3	4,3	8,8	21,8	8,1	7,1
20-22	7,9	24,8	3,9	5,1	10,3	22,9	8,6	6,5
22-24	9	24,1	6,2	4,1	9,4	28,5	7,6	6,2
24-26	8,9	24,1	7,1	3,8	9,2	29,2	7,2	3,2
26-28	8,5	24,4	4,4	4,9	11,9	26,2	8	4
28-30	4,3	22,8	6,6	4,5	12	13,4	13,8	8,8

Mineraloškom analizom površinskih uzoraka sedimenata s Palguže, Jabuke i Brusnika dobiveni su sljedeći rezultati: uzorak sedimenta s Palagruže je dolomit, dok su u tragovima (oko 2%) prisutni kvarc i plagioklasi. Dolomit je određen difrakcijskim maksimumima na  $d=2.88 \text{ \AA}$ ,  $d=2.19 \text{ \AA}$ ,  $d=1.78 \text{ \AA}$ . Uzorci sedimenta s Jabuke i Brusnika pokazuju sličan sastav. Njihove difrakcijske slike pokazuju da se radi o mineralima: kvarc, plagioklasi, pirokseni, amfiboli i minerali glina klorit i kaolinit. U ovim uzorcima prevladavaju plagioklasi, javljaju se u rasponu od albita i anortita. Kvarca ima vrlo malo, a u uzorku s Brusnika ga gotovo i nema. U uzorcima s otoka Brusnika ima više piroksena, a u uzorku s Jabuke ima više amfibola. Minerali glina zastupljeni su kloritom i kaolinitom. Rezultati analiza prikazani su u tablici 23 i na slici 28.

Tablica 23. Mineraloški sastav površinskih uzoraka

lokacija	dol	qtz	pl	pyx	amf	chl	klm
Palagruža	96	2	2	-	-	-	-
Jabuka	-	5	65	5	15	5	5
Brusnik	-	-	70	10	10	5	5

Minerali glina identificirani su na temelju pozicija bazalnih pikova na orijentiranim uzorcima i njihovim promjenama nakon četiri tretmana (sušenja na zraku, tretiranja s etilen glikolom, žarenja na  $400^{\circ}\text{C}$  i  $550^{\circ}\text{C}$ , minimalno pola sata). Svi uzorci sadrže sljedeće minerale glina: muskovit/ilit, klorit, kaolinit i bubreće minerale glina smektite (montmorilonite). Difrakcijski maksimum na  $14.5 \text{ \AA}$  odgovara kloritu i smektitu. Nakon tretmana s etilen glikolom taj se pik pomiče na  $16.9 \text{ \AA}$  što dokazuje prisutnost smektita. Pojava tog pika na  $14.5 \text{ \AA}$  nakon zagrijavanja na  $400^{\circ}\text{C}$  pokazuje da taj pik odgovara i kloritu. Pik  $9.9 \text{ \AA}$  bez promjene nakon sva četiri tretmana dokazuje prisutnost muskovita/ilita. Difrakcijski maksimum na  $7.1 \text{ \AA}$  je pik klorita i kaolinita, jer nakon zagrijavanja na  $550^{\circ}\text{C}$  taj pik se smanjuje i gotovo nestaje, što je dokaz kaolinita. Unutar profila/korera sastav glina je isti, ne pokazuje promjene.



Slika 28. Analiza minerala glina uzorka SA PIT 1 od 0 do 2 cm



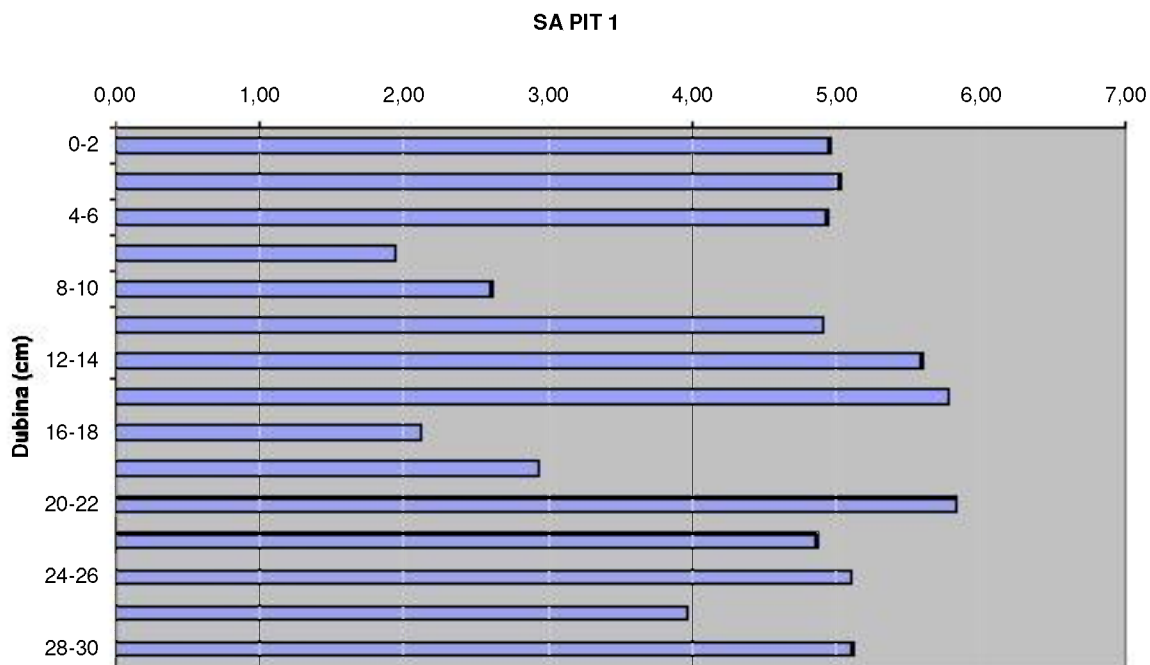
### 3.5. Metoda gubitka žarenjem (LOI)

U sljedećim tablicama i grafovima prikazani su rezultati analize organske tvari u sedimentima uzorkovanim korerom.

Tablica 24. Postotak organske tvari po profilima na svim lokacijama

SLOJ (cm)	ORGANSKA TVAR (%)				
	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
0-2	4,95	6,15	4,30	5,48	5,39
2-4	5,02	5,88	2,38	6,65	5,28
4-6	4,93	4,91	4,93	5,81	4,93
6-8	1,94	3,46	1,61	4,85	2,70
8-10	2,61	1,54	2,63	3,77	3,30
10-12	4,90	1,99	2,25	3,90	1,79
12-14	5,59	5,34	1,57	2,10	1,47
14-16	5,77	3,73	3,82	2,51	1,98
16-18	2,12	1,37	4,71	6,41	1,43
18-20	2,94	2,55	3,98	6,19	2,69
20-22	5,82	4,29	4,72	5,38	3,95
22-24	4,86	5,07	4,13	4,75	3,71
24-26	5,11	2,05	1,83	6,34	4,24
26-28	3,97	5,27	2,31	5,55	4,33
28-30	5,11	3,59	1,26	5,56	2,01

Na slici 28 grafički je prikazan postotak organske tvari na lokaciji SA PIT 1. Grafovi za ostale lokacije nalaze se u prilogu M.



Slika 28. Organska tvar u postocima na lokaciji SA PIT 1

Rezultati za organsku tvar ne pokazuju nikakvu funkcijsku ovisnost, nego variraju između 1,5 i 5%. U poglavlju 3.7. detaljnije je obrađena korelacija organske tvari s ostalim mjerenim veličinama. Korelacije gotovo da nema niti unutar profila kao niti među profilima. Takvi rezultati nisu bili očekivani pa su mjerenja ponovljena, ali ni rezultati ponovljenih mjerenja nisu pokazali ništa drugačije.

### 3.6. Granulometrija

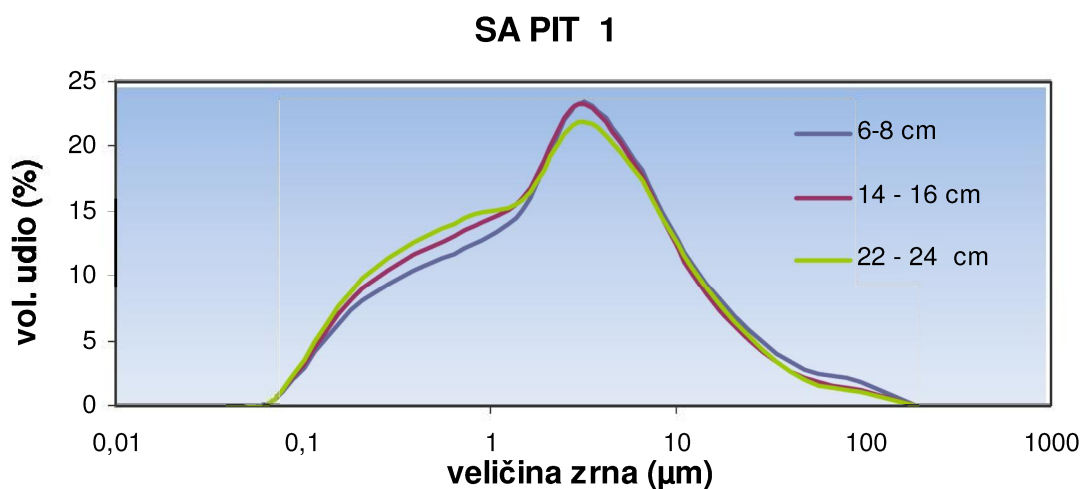
U tablicama 25a i 25b prikazani su rezultati granulometrijske analize prema promjerima čestica i prema frakciji. Na slici 29 nalazi se grafički prikaz postotnog udjela veličine zrna za nekoliko dubina u profilu SA PIT 1.

Tablica 25a. Rezultati granulometrijske analize prema promjerima  
za lokaciju SA PIT 1

razredi Promjer ( $\mu\text{m}$ )	sred. vrijed. razred. Promjer ( $\mu\text{m}$ )	volumni udio (%)		
		SA PIT 1 6-8 cm	SA PIT 1 14-16 cm	SA PIT 1 22-24 cm
0,04	0,04	0	0	0
0,04 - 0,1	0,07	0	1	1
0,1 - 0,45	0,21	8	9	10
0,45 - 1	0,73	12	14	15
1 - 2	1,50	15	16	16
2-4	3,00	23	23	22
4-8	6,00	19	19	18
8-16	12,00	11	10	11
16-32	24,00	6	5	5
32-63	48,00	3	2	2
63-125	96,00	2	1	1
125-250	192,00	0	0	0
250-500	375,00	0	0	0
500-1000	750,00	0	0	0
1000-2000		0	0	0
2000		0	0	0

Tablica 25b. Rezultati granulometrijske analize prema frakciji za lokaciju SA PIT 1

SA PIT 1			
frakcija	6-8 cm	14 - 16 cm	22 - 24 cm
	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)
glina	36,14	39,33	40,84
silt	62,00	59,37	58,08
pijesak	1,86	1,30	1,08
ukupno	100,00	100,00	100,00
Mz ( $\mu\text{m}$ )	7,72	6,64	6,38



Slika 29. Postotni udio veličine zrna u profilu SA PIT 1

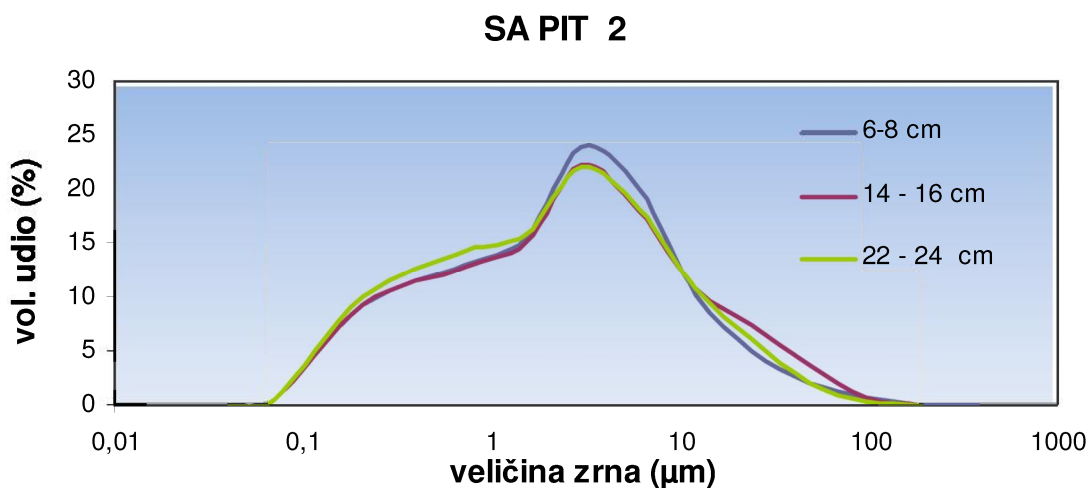
U tablicama 26a i 26b prikazani su rezultati granulometrijske analize prema promjerima čestica i prema frakciji. Na slici 30 nalazi se grafički prikaz postonog udjela veličine zrna za nekoliko dubina u profilu SA PIT 2.

Tablica 26a. Rezultati granulometrijske analize prema promjerima  
za lokaciju SA PIT 2

razredi Promjer ( $\mu\text{m}$ )	sred. vrijed. razred. Promjer ( $\mu\text{m}$ )	volumni udio (%)		
		SA PIT 2 6-8 cm	SA PIT 2 14-16 cm	SA PIT 2 22-24 cm
0,04	0,04	0	0	0
0,04 - 0,1	0,07	1	1	1
0,1 - 0,45	0,21	9	9	10
0,45 - 1	0,73	13	13	14
1 - 2	1,50	15	15	16
2-4	3,00	24	22	22
4-8	6,00	20	18	18
8-16	12,00	10	11	11
16-32	24,00	5	7	6
32-63	48,00	2	4	2
63-125	96,00	1	1	0
125-250	192,00	0	0	0
250-500	375,00	0	0	0
500-1000	750,00	0	0	0
1000-2000		0	0	0
2000		0	0	0

Tablica 26b. Rezultati granulometrijske analize prema frakciji za lokaciju SA PIT 2

SA PIT 2			
frakcija	6-8 cm	14 - 16 cm	22 - 24 cm
	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)
glina	38,06	37,53	40,53
silt	61,12	61,81	59,14
pijesak	0,82	0,66	0,33
ukupno	100,00	100,00	100,00
Mz ( $\mu\text{m}$ )	6,19	7,20	5,99



Slika 30. Postotni udio veličine zrna u profilu SA PIT 2

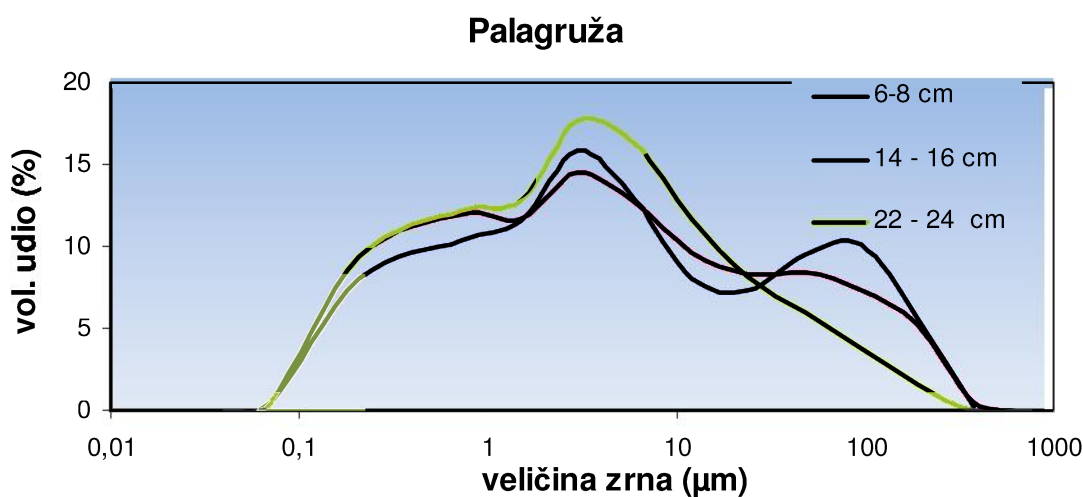
U tablicama 27a i 27b prikazani su rezultati granulometrijske analize prema promjerima čestica i prema frakciji. Na slici 31 nalazi se grafički prikaz postonog udjela veličine zrna za nekoliko dubina u profilu Palagruža.

Tablica 27a. Rezultati granulometrijske analize prema promjerima za lokaciju Palagruža

razredi Promjer ( $\mu\text{m}$ )	sred. vrijed. razred. Promjer ( $\mu\text{m}$ )	volumni udio (%)		
		PALAGRUŽA 6-8 cm	PALAGRUŽA 14-16 cm	PALAGRUŽA 22-24 cm
0,04	0,04	0	0	0
0,04 - 0,1	0,07	0	0	1
0,1 - 0,45	0,21	8	9	9
0,45 - 1	0,73	10	12	12
1 - 2	1,50	12	12	13
2-4	3,00	16	14	18
4-8	6,00	13	13	16
8-16	12,00	8	10	12
16-32	24,00	7	8	8
32-63	48,00	9	8	6
63-125	96,00	10	7	4
125-250	192,00	6	5	2
250-500	375,00	0	0	0
500-1000	750,00	0	0	0
1000-2000		0	0	0
2000		0	0	0

Tablica 27b. Rezultati granulometrijske analize prema frakciji za lokaciju Palagruža

PALAGRUŽA			
frakcija	6-8 cm	14 - 16 cm	22 - 24 cm
	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)
glina	30,56	33,48	34,91
silt	53,50	53,58	59,79
pijesak	15,94	12,94	5,30
ukupno	100,00	100,00	100,00
Mz ( $\mu\text{m}$ )	28,82	26,31	13,81



Slika 31. Postotni udio veličine zrna u profilu Palagruža

U tablicama 28a i 28b prikazani su rezultati granulometrijske analize prema promjerima čestica i prema frakciji. Na slici 32 nalazi se grafički prikaz postonog udjela veličine zrna za nekoliko dubina u profilu Jabuka.

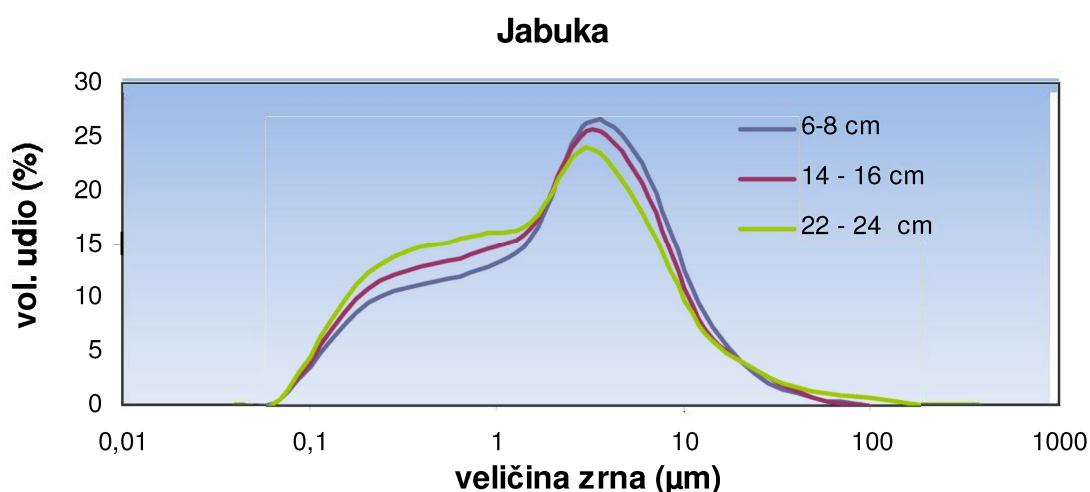
Tablica 28a. Rezultati granulometrijske analize prema promjerima za lokaciju Jabuka

razredi Promjer ( $\mu\text{m}$ )	sred. vrijed. razred. Promjer ( $\mu\text{m}$ )	volumni udio (%)		
		JABUKA 6-8 cm	JABUKA 14-16 cm	JABUKA 22-24 cm
0,04	0,04	0	0	0
0,04 - 0,1	0,07	1	1	1
0,1 - 0,45	0,21	10	11	12
0,45 - 1	0,73	12	14	16
1 - 2	1,50	15	16	17
2-4	3,00	26	26	24
4-8	6,00	23	21	18
8-16	12,00	10	8	7
16-32	24,00	3	3	3
32-63	48,00	1	1	1
63-125	96,00	0	0	1
125-250	192,00	0	0	0
250-500	375,00	0	0	0
500-1000		0	0	0
1000-2000		0	0	0
2000		0	0	0

Tablica 28b. Rezultati granulometrijske analize prema frakciji za lokaciju Jabuka

JABUKA			
frakcija	6-8 cm	14 - 16 cm	22 - 24 cm
	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)
glina	37,91	41,83	45,38
silt	62,09	58,17	53,91
pijesak	0,00	0,00	0,71
ukupno	100,00	100,00	100,00
Mz ( $\mu\text{m}$ )	4,51	4,31	5,00





Slika 32. Postotni udio veličine zrna u profilu Jabuka

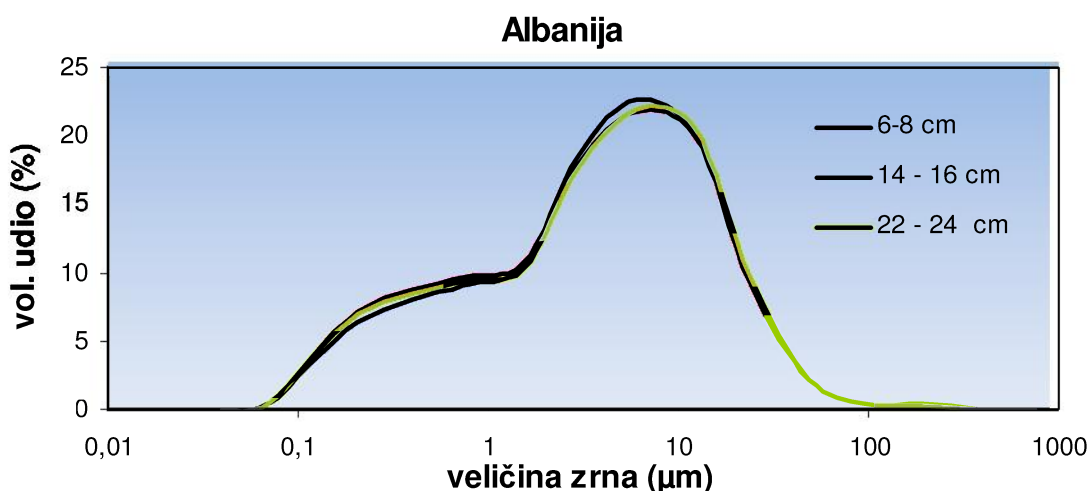
U tablicama 29a i 29b prikazani su rezultati granulometrijske analize prema promjerima čestica i prema frakciji. Na slici 33 nalazi se grafički prikaz postonog udjela veličine zrna za nekoliko dubina u profilu Albanija.

Tablica 29a. Rezultati granulometrijske analize prema promjerima za lokaciju Albanija

razredi Promjer (µm)	sred. vrijed. razred. Promjer (µm)	volumni udio (%)		
		ALBANIJA 6-8 cm	ALBANIJA 14-16 cm	ALBANIJA 22-24 cm
0,04	0,04	0	0	0
0,04 - 0,1	0,07	0	0	0
0,1 - 0,45	0,21	6	7	7
0,45 - 1	0,73	9	10	9
1 - 2	1,50	10	11	10
2-4	3,00	19	18	18
4-8	6,00	23	22	22
8-16	12,00	20	20	21
16-32	24,00	9	9	10
32-63	48,00	2	2	2
63-125	96,00	0	0	0
125-250	192,00	0	0	0
250-500	375,00	0	0	0
500-1000	750,00	0	0	0
1000-2000		0	0	0
2000		0	0	0

Tablica 29b. Rezultati granulometrijske analize prema frakciji za lokaciju Albanija

ALBANIJA			
frakcija	6-8 cm	14 - 16 cm	22 - 24 cm
	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)	(vol.udio, %)
glina	26,40	27,88	27,18
silt	72,82	71,23	72,10
pijesak	0,78	0,89	0,71
ukupno	100,00	100,00	100,00
Mz ( $\mu\text{m}$ )	8,59	8,64	8,53



Slika 33. Postotni udio veličine zrna u profilu Albanija

Granulometrijska analiza veličine čestica nije pokazala značajne promjene u raspodjeli veličine zrna po dubini ni na jednom lokalitetu, osim Palagruže. Takvi rezultati ukazuju na ravnomjernu sedimentaciju kakva se i očekuje u dubljim morskim okolišima.

Sedimenti s lokaliteta Jabuka, SA PIT 1 i 2, te Albanija klasificirani su kao glinoviti silt (Shepard, 1954.). Sva tri uzorka s lokaliteta Jabuka imaju gotovo identičnu prosječnu veličinu zrna ( $4,31 - 5 \mu\text{m}$ ) i median ( $2,35 - 2,93 \mu\text{m}$ ). Površinski sediment s lokaliteta SA PIT 1 ( $M_z=7,22 \mu\text{m}$ ;  $M_d= 3,20 \mu\text{m}$ ) nešto je krupniji od sedimenta u dubljim slojevima ( $M_z=6,64 \mu\text{m}$  i  $6,38 \mu\text{m}$ ;  $M_d= 2,89 \mu\text{m}$  i  $2,80 \mu\text{m}$ ), međutim ta razlika je zanemariva. Kod sedimenta s lokaliteta SA PIT 2 prosječna veličina zrna varira od  $5,99$  do  $7,20 \mu\text{m}$ , a median od  $2,83$  do  $3,30 \mu\text{m}$ , dok kod sedimenta s lokaliteta Albanija nema nikakvih varijacija ( $M_z=7,22 \mu\text{m}$ ;  $M_d= 3,20 \mu\text{m}$ ).

---

Sedimenti s lokaliteta Palagruža krupnozrnatiji su od sedimenata s ostalih lokaliteta. Prosječna veličina zrna na površini je 28,82  $\mu\text{m}$ , a median iznosi 4,98  $\mu\text{m}$  što je uglavnom izazvano povećanim udjelom pijeska. Kako prelazimo u dublje dijelove sedimenta, udio pijeska se smanjuje, što se reflektira i na prosječnu veličinu zrna i median koji se spuštaju do  $Mz=13,81 \mu\text{m}$  te  $Md=3,84 \mu\text{m}$ .

### 3.7. Korelacije

U sljedećim tablicama prikazani su rezultati analize korelacija između pojedinih izmjerenih veličina.

Da bi se  $^{137}\text{Cs}$  mogao upotrijebiti kao obilježivač, potrebno je odrediti način njegovog rasprostiranja unutar sedimenta. Dosadašnja su istraživanja pokazala da se  $^{137}\text{Cs}$  veže za minerale glina, da se ionski izmjenjuje unutar sedimenta s kalijem, da je vezan uz organsku tvar itd.

Korelacijske tablice daju vrlo važne podatke o međusobnoj povezanosti izmjerenih veličina. Prvo su napravljene korelacijske tablice za svaki pojedini profil sedimenta, tj. za svaku lokaciju.

Tablica 30. Korelacije između izmjerenih veličina unutar profila SA PIT 1

SA PIT 1	qtz	cal	k-fs	pl	ms/i	sm	chl	kln	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>235</sup> U	<sup>238</sup> U	<sup>137</sup> Cs	<sup>40</sup> K	glina	silt	pijesak	LOI
qtz	<b>1,00</b>	<b>0,80</b>	<b>-0,65</b>	-0,04	0,42	<b>-0,54</b>	<b>-0,67</b>	-0,12	-0,32	-0,49	0,00	0,00	0,42	0,36	<b>-0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	-0,08
cal	<b>0,80</b>	<b>1,00</b>	-0,38	-0,02	0,45	<b>-0,65</b>	<b>-0,71</b>	-0,15	-0,15	<b>-0,50</b>	-0,05	-0,05	0,06	-0,07	-0,2	0,2	0,2	0,01
k-fs	<b>-0,65</b>	-0,38	<b>1,00</b>	-0,25	-0,16	0,17	0,07	0,34	0,36	0,39	-0,20	-0,20	-0,40	-0,33	<b>0,5</b>	<b>-0,5</b>	<b>-0,5</b>	-0,03
pl	-0,04	-0,02	-0,25	<b>1,00</b>	-0,09	0,10	0,18	-0,30	0,14	0,41	0,02	0,02	-0,26	-0,23	0,1	-0,1	-0,1	0,38
ms/i	0,42	0,45	-0,16	-0,09	<b>1,00</b>	<b>-0,91</b>	<b>-0,68</b>	<b>0,54</b>	0,03	-0,15	-0,07	-0,07	0,49	0,41	<b>-0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	0,07
sm	<b>-0,54</b>	<b>-0,65</b>	0,17	0,10	<b>-0,91</b>	<b>1,00</b>	<b>0,70</b>	-0,44	-0,02	0,25	0,11	0,11	-0,36	-0,23	0,4	-0,4	-0,4	-0,15
chl	<b>-0,67</b>	<b>-0,71</b>	0,07	0,18	<b>-0,68</b>	<b>0,70</b>	<b>1,00</b>	-0,36	0,07	0,30	-0,15	-0,15	-0,38	-0,34	0,3	-0,3	-0,3	-0,05
kln	-0,12	-0,15	0,34	-0,30	<b>0,54</b>	-0,44	-0,36	<b>1,00</b>	0,42	0,21	0,18	0,18	0,45	0,43	-0,1	0,1	0,1	0,12
<sup>226</sup> Ra	-0,32	-0,15	0,36	0,14	0,03	-0,02	0,07	0,42	<b>1,00</b>	<b>0,58</b>	0,17	0,17	-0,10	-0,04	<b>0,6</b>	<b>-0,6</b>	<b>-0,6</b>	0,22
<sup>232</sup> Th	-0,49	<b>-0,50</b>	0,39	0,41	-0,15	0,25	0,30	0,21	<b>0,58</b>	<b>1,00</b>	0,22	0,22	-0,07	0,05	0,2	-0,2	-0,2	0,05
<sup>235</sup> U	0,00	-0,05	-0,20	0,02	-0,07	0,11	-0,15	0,18	0,17	0,22	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	0,34	0,34	0,0	0,0	0,0	0,20
<sup>238</sup> U	0,00	-0,05	-0,20	0,02	-0,07	0,11	-0,15	0,18	0,17	0,22	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	0,34	0,34	0,0	0,0	0,0	0,20
<sup>137</sup> Cs	0,42	0,06	-0,40	-0,26	0,49	-0,36	-0,38	0,45	-0,10	-0,07	0,34	0,34	<b>1,00</b>	<b>0,95</b>	<b>-0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	0,08
<sup>40</sup> K	0,36	-0,07	-0,33	-0,23	0,41	-0,23	-0,34	0,43	-0,04	0,05	0,34	0,34	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>-0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>0,7</b>	0,01
glina	<b>-0,58</b>	-0,23	<b>0,54</b>	0,07	-0,47	0,42	0,34	-0,09	<b>0,62</b>	0,25	-0,02	-0,02	<b>-0,72</b>	<b>-0,65</b>	<b>1,0</b>	<b>-1,0</b>	<b>-1,0</b>	0,14
silt	<b>0,58</b>	0,23	<b>-0,54</b>	-0,07	0,47	-0,42	-0,34	0,09	<b>-0,63</b>	-0,25	0,02	0,02	<b>0,72</b>	<b>0,65</b>	<b>-1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	-0,14
pijesak	<b>0,58</b>	0,23	<b>-0,54</b>	-0,07	0,47	-0,42	-0,34	0,09	<b>-0,62</b>	-0,24	0,01	0,01	<b>0,72</b>	<b>0,66</b>	<b>-1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	-0,15
LOI	-0,08	0,01	-0,03	0,38	0,07	-0,15	-0,05	0,12	0,22	0,05	0,20	0,20	0,08	0,01	0,1	-0,1	-0,1	<b>1,00</b>

Tablica 31. Korelacije između izmjerenih veličina unutar profila SA PIT 2

SA PIT 2	qtz	cal	k-fs	pl	ms/i	sm	chl	kln	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>235</sup> U	<sup>238</sup> U	<sup>137</sup> Cs	<sup>40</sup> K	glina	silt	pijesak	LOI
qtz	<b>1,00</b>	<b>0,85</b>	-0,39	0,17	<b>0,53</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,85</b>	<b>0,53</b>	-0,39	-0,26	-0,29	-0,29	0,22	0,24	-0,32	0,31	0,33	-0,11
cal	<b>0,85</b>	<b>1,00</b>	-0,33	0,40	0,21	<b>-0,58</b>	<b>-0,76</b>	0,33	-0,36	-0,33	-0,10	-0,10	-0,13	-0,19	-0,11	0,12	0,08	-0,22
k-fs	-0,39	-0,33	<b>1,00</b>	-0,46	0,07	0,18	0,37	<b>-0,50</b>	-0,09	0,01	0,13	0,13	0,27	0,00	-0,24	0,23	0,26	0,07
pl	0,17	0,40	-0,46	<b>1,00</b>	<b>-0,55</b>	-0,01	0,01	0,14	0,05	-0,02	0,23	0,23	<b>-0,54</b>	-0,43	0,36	-0,35	-0,39	-0,37
ms/i	<b>0,53</b>	0,21	0,07	<b>-0,55</b>	<b>1,00</b>	<b>-0,70</b>	<b>-0,55</b>	0,40	-0,36	-0,08	-0,42	-0,42	<b>0,57</b>	0,49	<b>-0,67</b>	<b>0,67</b>	<b>0,69</b>	0,17
sm	<b>-0,76</b>	<b>-0,58</b>	0,18	-0,01	<b>-0,70</b>	<b>1,00</b>	<b>0,57</b>	<b>-0,77</b>	<b>0,55</b>	0,30	0,16	0,16	-0,41	-0,23	<b>0,63</b>	<b>-0,63</b>	<b>-0,62</b>	-0,19
chl	<b>-0,85</b>	<b>-0,76</b>	0,37	0,01	<b>-0,55</b>	<b>0,57</b>	<b>1,00</b>	-0,47	0,25	0,16	0,41	0,41	-0,15	-0,13	0,37	-0,36	-0,38	0,11
kln	<b>0,53</b>	0,33	<b>-0,50</b>	0,14	0,40	<b>-0,77</b>	-0,47	<b>1,00</b>	<b>-0,50</b>	-0,29	-0,26	-0,26	0,25	0,17	-0,44	0,43	0,47	0,34
<sup>226</sup> Ra	-0,39	-0,36	-0,09	0,05	-0,36	<b>0,55</b>	0,25	<b>-0,50</b>	<b>1,00</b>	<b>0,80</b>	0,37	0,37	-0,06	0,09	0,45	-0,45	-0,46	-0,03
<sup>232</sup> Th	-0,26	-0,33	0,01	-0,02	-0,08	0,30	0,16	-0,29	<b>0,80</b>	<b>1,00</b>	0,40	0,40	0,23	0,43	0,18	-0,18	-0,20	0,10
<sup>235</sup> U	-0,29	-0,10	0,13	0,23	-0,42	0,16	0,41	-0,26	0,37	0,40	<b>1,00</b>	1,00	0,03	-0,06	0,15	-0,12	-0,25	0,01
<sup>238</sup> U	-0,29	-0,10	0,13	0,23	-0,42	0,16	0,41	-0,26	0,37	0,40	1,00	<b>1,00</b>	0,03	-0,06	0,15	-0,12	-0,25	0,01
<sup>137</sup> Cs	0,22	-0,13	0,27	<b>-0,54</b>	<b>0,57</b>	-0,41	-0,15	0,25	-0,06	0,23	0,03	0,03	<b>1,00</b>	<b>0,82</b>	<b>-0,68</b>	<b>0,67</b>	<b>0,72</b>	<b>0,55</b>
<sup>40</sup> K	0,24	-0,19	0,00	-0,43	0,49	-0,23	-0,13	0,17	0,09	0,43	-0,06	-0,06	<b>0,82</b>	<b>1,00</b>	-0,36	0,35	0,41	0,35
glina	-0,32	-0,11	-0,24	0,36	<b>-0,67</b>	<b>0,63</b>	0,37	-0,44	0,45	0,18	0,15	0,15	<b>-0,68</b>	-0,36	<b>1,00</b>	<b>-1,00</b>	<b>-0,98</b>	-0,21
silt	0,31	0,12	0,23	-0,35	<b>0,67</b>	<b>-0,63</b>	-0,36	0,43	-0,45	-0,18	-0,12	-0,12	<b>0,67</b>	0,35	<b>-1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>0,97</b>	0,20
pijesak	0,33	0,08	0,26	-0,39	<b>0,69</b>	<b>-0,62</b>	-0,38	0,47	-0,46	-0,20	-0,25	-0,25	<b>0,72</b>	0,41	<b>-0,98</b>	<b>0,97</b>	<b>1,00</b>	0,23
LOI	-0,11	-0,22	0,07	-0,37	0,17	-0,19	0,11	0,34	-0,03	0,10	0,01	0,01	<b>0,55</b>	0,35	-0,21	0,20	0,23	<b>1,00</b>

Tablica 32. Korelacije između izmjerenih veličina unutar profila Palagruža

PALAGRUŽA	qtz	cal	k-fs	pl	ms/i	sm	chl	kln	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>235</sup> U	<sup>238</sup> U	<sup>137</sup> Cs	<sup>40</sup> K	glina	silt	pijesak	LOI
qtz	<b>1,00</b>	<b>0,62</b>	-0,15	-0,32	-0,22	-0,36	<b>-0,54</b>	0,16	0,05	0,25	0,27	0,27	-0,14	0,20	0,21	0,21	-0,21	0,44
cal	<b>0,62</b>	<b>1,00</b>	0,39	<b>-0,61</b>	-0,33	<b>-0,62</b>	<b>-0,72</b>	-0,07	-0,22	-0,35	0,00	0,00	-0,07	-0,35	-0,22	-0,27	0,25	0,16
k-fs	-0,15	0,39	<b>1,00</b>	-0,45	-0,36	-0,47	-0,28	-0,09	-0,45	<b>-0,57</b>	-0,25	-0,25	0,08	-0,44	-0,34	-0,33	0,34	-0,33
pl	-0,32	<b>-0,61</b>	-0,45	<b>1,00</b>	0,14	0,31	0,17	0,19	-0,12	0,16	0,07	0,07	0,02	-0,03	0,01	0,08	-0,05	0,39
ms/i	-0,22	-0,33	-0,36	0,14	<b>1,00</b>	-0,13	0,39	-0,16	-0,02	0,41	0,25	0,25	-0,12	0,44	0,34	0,32	-0,34	-0,23
sm	-0,36	<b>-0,62</b>	-0,47	0,31	-0,13	<b>1,00</b>	0,42	-0,01	0,38	0,14	0,01	0,01	0,14	0,22	0,06	0,01	-0,03	0,04
chl	<b>-0,54</b>	<b>-0,72</b>	-0,28	0,17	0,39	0,42	<b>1,00</b>	-0,14	0,08	0,45	0,06	0,06	-0,19	0,21	0,41	0,46	-0,44	-0,37
kln	0,16	-0,07	-0,09	0,19	-0,16	-0,01	-0,14	<b>1,00</b>	0,14	-0,14	-0,22	-0,22	0,36	0,07	-0,24	-0,23	0,24	0,36
<sup>226</sup> Ra	0,05	-0,22	-0,45	-0,12	-0,02	0,38	0,08	0,14	<b>1,00</b>	0,39	-0,01	-0,01	0,16	<b>0,65</b>	0,11	0,09	-0,10	-0,13
<sup>232</sup> Th	0,25	-0,35	<b>-0,57</b>	0,16	0,41	0,14	0,45	-0,14	0,39	<b>1,00</b>	<b>0,59</b>	<b>0,59</b>	-0,47	<b>0,70</b>	<b>0,80</b>	<b>0,86</b>	<b>-0,84</b>	-0,05
<sup>235</sup> U	0,27	0,00	-0,25	0,07	0,25	0,01	0,06	-0,22	-0,01	<b>0,59</b>	<b>1,00</b>	1,00	<b>-0,86</b>	0,27	<b>0,88</b>	<b>0,80</b>	<b>-0,84</b>	-0,04
<sup>238</sup> U	0,27	0,00	-0,25	0,07	0,25	0,01	0,06	-0,22	-0,01	<b>0,59</b>	1,00	<b>1,00</b>	<b>-0,86</b>	0,27	<b>0,88</b>	<b>0,80</b>	<b>-0,84</b>	-0,04
<sup>137</sup> Cs	-0,14	-0,07	0,08	0,02	-0,12	0,14	-0,19	0,36	0,16	-0,47	<b>-0,86</b>	<b>-0,86</b>	<b>1,00</b>	0,08	<b>-0,84</b>	<b>-0,79</b>	<b>0,82</b>	0,13
<sup>40</sup> K	0,20	-0,35	-0,44	-0,03	0,44	0,22	0,21	0,07	<b>0,65</b>	<b>0,70</b>	0,27	0,27	0,08	<b>1,00</b>	0,40	0,40	-0,40	-0,12
glina	0,21	-0,22	-0,34	0,01	0,34	0,06	0,41	-0,24	0,11	<b>0,80</b>	<b>0,88</b>	<b>0,88</b>	<b>-0,84</b>	0,40	<b>1,00</b>	<b>0,97</b>	<b>-0,99</b>	-0,16
silt	0,21	-0,27	-0,33	0,08	0,32	0,01	0,46	-0,23	0,09	<b>0,86</b>	<b>0,80</b>	<b>0,80</b>	<b>-0,79</b>	0,40	<b>0,97</b>	<b>1,00</b>	<b>-0,99</b>	-0,20
pijesak	-0,21	0,25	0,34	-0,05	-0,34	-0,03	-0,44	0,24	-0,10	<b>-0,84</b>	<b>-0,84</b>	<b>-0,84</b>	<b>0,82</b>	-0,40	<b>-0,99</b>	<b>-0,99</b>	<b>1,00</b>	0,19
LOI	0,44	0,16	-0,33	0,39	-0,23	0,04	-0,37	0,36	-0,13	-0,05	-0,04	-0,04	0,13	-0,12	-0,16	-0,20	0,19	<b>1,00</b>

Tablica 33. Korelacije između izmjerenih veličina unutar profila Jabuka

JABUKA	qtz	cal	k-fs	pl	ms/i	sm	chl	kln	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>235</sup> U	<sup>238</sup> U	<sup>137</sup> Cs	<sup>40</sup> K	glina	silt	pijesak	LOI
qtz	<b>1,00</b>	-0,24	0,07	<b>0,54</b>	0,09	0,10	-0,38	-0,46	-0,06	-0,17	0,14	0,14	-0,01	-0,07	0,0	0,0	-0,07	0,09
cal	-0,24	<b>1,00</b>	-0,33	<b>-0,71</b>	0,09	-0,28	<b>-0,60</b>	0,19	<b>-0,52</b>	-0,33	-0,10	-0,10	<b>-0,60</b>	<b>-0,74</b>	<b>0,6</b>	<b>-0,6</b>	0,36	-0,41
k-fs	0,07	-0,33	<b>1,00</b>	0,07	-0,17	-0,18	0,20	0,12	-0,16	-0,14	-0,29	-0,29	0,12	-0,06	-0,1	0,1	-0,12	0,14
pl	<b>0,54</b>	<b>-0,71</b>	0,07	<b>1,00</b>	-0,24	0,09	0,16	-0,13	0,29	0,02	0,28	0,28	0,38	<b>0,50</b>	-0,4	0,4	-0,28	0,32
ms/i	0,09	0,09	-0,17	-0,24	<b>1,00</b>	<b>-0,50</b>	0,24	0,13	-0,12	-0,02	0,29	0,29	-0,35	-0,34	0,4	-0,4	0,42	-0,06
sm	0,10	-0,28	-0,18	0,09	<b>-0,50</b>	<b>1,00</b>	-0,16	<b>-0,69</b>	<b>0,52</b>	0,41	-0,16	-0,16	<b>0,52</b>	<b>0,55</b>	<b>-0,5</b>	<b>0,5</b>	-0,40	-0,01
chl	-0,38	<b>-0,60</b>	0,20	0,16	0,24	-0,16	<b>1,00</b>	0,21	0,48	0,27	0,00	0,00	0,28	<b>0,50</b>	-0,2	0,2	-0,04	0,18
kln	-0,46	0,19	0,12	-0,13	0,13	<b>-0,69</b>	0,21	<b>1,00</b>	-0,42	-0,15	0,31	0,31	-0,41	-0,29	0,4	-0,4	0,39	0,11
<sup>226</sup> Ra	-0,06	<b>-0,52</b>	-0,16	0,29	-0,12	<b>0,52</b>	0,48	-0,42	<b>1,00</b>	<b>0,70</b>	-0,30	-0,30	<b>0,81</b>	<b>0,82</b>	<b>-0,7</b>	<b>0,7</b>	<b>-0,60</b>	-0,23
<sup>232</sup> Th	-0,17	-0,33	-0,14	0,02	-0,02	0,41	0,27	-0,15	<b>0,70</b>	<b>1,00</b>	-0,40	-0,40	<b>0,59</b>	<b>0,60</b>	<b>-0,5</b>	<b>0,5</b>	-0,37	0,06
<sup>235</sup> U	0,14	-0,10	-0,29	0,28	0,29	-0,16	0,00	0,31	-0,30	-0,40	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	-0,44	-0,22	<b>0,5</b>	<b>-0,5</b>	<b>0,61</b>	0,34
<sup>238</sup> U	0,14	-0,10	-0,29	0,28	0,29	-0,16	0,00	0,31	-0,30	-0,40	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	-0,44	-0,22	<b>0,5</b>	<b>-0,5</b>	<b>0,61</b>	0,34
<sup>137</sup> Cs	-0,01	<b>-0,60</b>	0,12	0,38	-0,35	<b>0,52</b>	0,28	-0,41	<b>0,81</b>	<b>0,59</b>	-0,44	-0,44	<b>1,00</b>	<b>0,82</b>	<b>-1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>-0,86</b>	-0,11
<sup>40</sup> K	-0,07	<b>-0,74</b>	-0,06	<b>0,50</b>	-0,34	<b>0,55</b>	<b>0,50</b>	-0,29	<b>0,82</b>	<b>0,60</b>	-0,22	-0,22	<b>0,82</b>	<b>1,00</b>	<b>-0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>-0,66</b>	0,04
glina	-0,05	<b>0,61</b>	-0,13	-0,41	0,43	<b>-0,53</b>	-0,21	0,38	<b>-0,72</b>	<b>-0,53</b>	0,46	0,46	<b>-0,96</b>	<b>-0,83</b>	<b>1,0</b>	<b>-1,0</b>	<b>0,93</b>	0,11
silt	0,05	<b>-0,61</b>	0,13	0,40	-0,43	<b>0,53</b>	0,21	-0,38	<b>0,72</b>	<b>0,53</b>	-0,47	-0,47	<b>0,96</b>	<b>0,83</b>	<b>-1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>-0,94</b>	-0,12
pijesak	-0,07	0,36	-0,12	-0,28	0,42	-0,40	-0,04	0,39	<b>-0,60</b>	-0,37	<b>0,61</b>	<b>0,61</b>	<b>-0,86</b>	<b>-0,66</b>	<b>0,9</b>	<b>-0,9</b>	<b>1,00</b>	0,35
LOI	0,09	-0,41	0,14	0,32	-0,06	-0,01	0,18	0,11	-0,23	0,06	0,34	0,34	-0,11	0,04	0,1	-0,1	0,35	<b>1,00</b>

Tablica 34. Korelacije između izmjerenih veličina unutar profila Albanija

ALBANIJA	qtz	cal	k-fs	pl	ms/i	sm	chl	kln	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>235</sup> U	<sup>238</sup> U	<sup>137</sup> Cs	<sup>40</sup> K	glina	silt	pijesak	LOI
qtz	<b>1,00</b>	<b>0,63</b>	-0,39	0,09	<b>0,59</b>	-0,42	-0,44	-0,05	-0,34	-0,04	-0,20	-0,20	-0,36	-0,20	0,17	-0,14	-0,19	-0,30
cal	<b>0,63</b>	<b>1,00</b>	<b>-0,56</b>	0,13	<b>0,73</b>	<b>-0,66</b>	-0,27	0,46	-0,34	-0,23	0,04	0,04	-0,49	-0,17	0,48	-0,44	0,34	<b>-0,51</b>
k-fs	-0,39	<b>-0,56</b>	<b>1,00</b>	-0,15	-0,46	0,30	0,01	0,07	-0,01	0,02	0,27	0,27	0,20	-0,17	-0,17	0,17	-0,46	0,25
pl	0,09	0,13	-0,15	<b>1,00</b>	-0,18	0,11	-0,24	0,18	-0,39	<b>-0,62</b>	-0,34	-0,34	0,37	-0,19	-0,07	0,06	0,07	-0,46
ms/i	<b>0,59</b>	<b>0,73</b>	-0,46	-0,18	<b>1,00</b>	<b>-0,75</b>	-0,20	0,29	-0,26	0,10	-0,09	-0,09	<b>-0,72</b>	-0,23	<b>0,54</b>	-0,48	0,26	-0,37
sm	-0,42	<b>-0,66</b>	0,30	0,11	<b>-0,75</b>	<b>1,00</b>	-0,16	<b>-0,64</b>	0,37	0,27	0,16	0,16	0,26	0,21	-0,32	0,29	-0,01	<b>0,51</b>
chl	-0,44	-0,27	0,01	-0,24	-0,20	-0,16	<b>1,00</b>	-0,10	0,07	-0,10	-0,26	-0,26	0,42	-0,09	-0,34	0,31	0,04	0,19
kln	-0,05	0,46	0,07	0,18	0,29	<b>-0,64</b>	-0,10	<b>1,00</b>	-0,39	<b>-0,55</b>	0,13	0,13	-0,06	-0,16	0,38	-0,36	0,10	<b>-0,55</b>
<sup>226</sup> Ra	-0,34	-0,34	-0,01	-0,39	-0,26	0,37	0,07	-0,39	<b>1,00</b>	<b>0,72</b>	0,13	0,13	0,14	<b>0,69</b>	-0,11	0,08	0,08	0,35
<sup>232</sup> Th	-0,04	-0,23	0,02	<b>-0,62</b>	0,10	0,27	-0,10	<b>-0,55</b>	<b>0,72</b>	<b>1,00</b>	0,39	0,39	-0,41	<b>0,51</b>	0,15	-0,14	0,00	0,36
<sup>235</sup> U	-0,20	0,04	0,27	-0,34	-0,09	0,16	-0,26	0,13	0,13	0,39	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	-0,48	0,18	<b>0,53</b>	<b>-0,52</b>	0,11	0,00
<sup>238</sup> U	-0,20	0,04	0,27	-0,34	-0,09	0,16	-0,26	0,13	0,13	0,39	1,00	<b>1,00</b>	-0,48	0,18	<b>0,53</b>	<b>-0,52</b>	0,11	0,00
<sup>137</sup> Cs	-0,36	-0,49	0,20	0,37	-0,72	0,26	0,42	-0,06	0,14	-0,41	-0,48	-0,48	<b>1,00</b>	0,14	<b>-0,74</b>	<b>0,68</b>	-0,30	0,04
<sup>40</sup> K	-0,20	-0,17	-0,17	-0,19	-0,23	0,21	-0,09	-0,16	<b>0,69</b>	<b>0,51</b>	0,18	0,18	0,14	<b>1,00</b>	-0,18	0,17	-0,04	0,34
glina	0,17	0,48	-0,17	-0,07	<b>0,54</b>	-0,32	-0,34	0,38	-0,11	0,15	<b>0,53</b>	<b>0,53</b>	<b>-0,74</b>	-0,18	<b>1,00</b>	-1,00	<b>0,55</b>	-0,35
silt	-0,14	-0,44	0,17	0,06	-0,48	0,29	0,31	-0,36	0,08	-0,14	<b>-0,52</b>	<b>-0,52</b>	<b>0,68</b>	0,17	<b>-1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>-0,56</b>	0,35
pijesak	-0,19	0,34	-0,46	0,07	0,26	-0,01	0,04	0,10	0,08	0,00	0,11	0,11	-0,30	-0,04	<b>0,55</b>	<b>-0,56</b>	<b>1,00</b>	-0,14
LOI	-0,30	<b>-0,51</b>	0,25	-0,46	-0,37	<b>0,51</b>	0,19	<b>-0,55</b>	0,35	0,36	0,00	0,00	0,04	0,34	-0,35	0,35	-0,14	<b>1,00</b>



Prethodne tablice, suprotno očekivanjima, pokazuju da minerali, osim poneki međusobno, nisu gotovo ni sa čim u korelaciji. To se posebno odnosi na kalijski feldspat koji nije u korelaciji s kalijem i na ilit koji bi trebao biti posebno selektivan prema ceziju i kaliju (Bradbury i Baeyens, 2000.; Poinssot i dr., 1999.). Sljedeće tri tablice pokazuju da nema korelacije niti među profilima za nekoliko važnijih minerala.

Tablica 35. Korelacije između svih profila za kvarc

kvarc	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
SA PIT 1	<b>1,00</b>	-0,01	<b>-0,64</b>	-0,05	-0,36
SA PIT 2	-0,01	<b>1,00</b>	-0,19	0,08	-0,21
PALAGRUZA	<b>-0,64</b>	-0,19	<b>1,00</b>	-0,02	0,24
JABUKA	-0,05	0,08	-0,02	<b>1,00</b>	0,44
ALBANIJA	-0,36	-0,21	0,24	0,44	<b>1,00</b>

Tablica 36. Korelacije između svih profila za kalcit

cal	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
SA PIT 1	<b>1,00</b>	<b>-0,42</b>	-0,11	-0,10	0,02
SA PIT 2	-0,42	<b>1,00</b>	0,11	0,12	-0,27
PALAGRUZA	-0,11	0,11	<b>1,00</b>	0,22	0,04
JABUKA	-0,10	0,12	0,22	<b>1,00</b>	<b>0,56</b>
ALBANIJA	0,02	-0,27	0,04	<b>0,56</b>	<b>1,00</b>

Tablica 37. Korelacije između svih profila za kalijski feldspat

k-fs	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
SA PIT 1	<b>1,00</b>	0,15	-0,39	-0,39	-0,12
SA PIT 2	0,15	<b>1,00</b>	0,03	0,10	0,05
PALAGRUZA	-0,39	0,03	<b>1,00</b>	<b>0,65</b>	0,10
JABUKA	-0,39	0,10	<b>0,65</b>	<b>1,00</b>	-0,03
ALBANIJA	-0,12	0,05	0,10	-0,03	<b>1,00</b>

Sukladno očekivanjima i ranijim istraživanjima (Ligero i dr., 2000.)  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{232}\text{Th}$  su većinom u dobroj korelaciji unutar profila te nema nekih značajnih podudaranja između pojedinih profila kao što prikazuje tablica 38.

Tablica 38. Korelacije između svih profila za  $^{226}\text{Ra}$

$^{226}\text{Ra}$	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
SA PIT 1	<b>1,00</b>	<b>0,73</b>	0,39	-0,25	0,12
SA PIT 2	<b>0,73</b>	<b>1,00</b>	0,44	-0,33	0,19
PALAGRUZA	0,39	0,44	<b>1,00</b>	0,28	0,09
JABUKA	-0,25	-0,33	0,28	<b>1,00</b>	0,23
ALBANIJA	0,12	0,19	0,09	0,23	<b>1,00</b>

Rezultati gamaspektrometrijskih mjerenja za  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{40}\text{K}$  pokazuju jako dobro koreliranje unutar pojedinih profila kao i rezultati mjerenja za profile međusobno (tablica 39 i 40).  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{40}\text{K}$ , iako različitog podrijetla, imaju jedno vrlo bitno svojstvo, a to je vezanje za minerale glina (Sawhney, 1971.). Na taj se način može objasniti i njihova međusobna povezanost u uzorcima sedimenata.

Tablica 39. Korelacije između svih profila za  $^{137}\text{Cs}$

$^{137}\text{Cs}$	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
SA PIT 1	<b>1,00</b>	<b>0,98</b>	<b>0,82</b>	0,71	<b>0,55</b>
SA PIT 2	<b>0,98</b>	<b>1,00</b>	<b>0,87</b>	0,73	<b>0,55</b>
PALAGRUZA	<b>0,82</b>	<b>0,87</b>	<b>1,00</b>	0,86	<b>0,69</b>
JABUKA	<b>0,71</b>	<b>0,73</b>	<b>0,86</b>	<b>1,00</b>	<b>0,83</b>
ALBANIJA	<b>0,55</b>	<b>0,55</b>	<b>0,69</b>	<b>0,83</b>	<b>1,00</b>

Tablica 40. Korelacije između svih profila za  $^{40}\text{K}$

$^{40}\text{K}$	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
SA PIT 1	<b>1,00</b>	<b>0,85</b>	0,23	<b>0,83</b>	<b>0,50</b>
SA PIT 2	<b>0,85</b>	<b>1,00</b>	<b>0,53</b>	0,71	0,34
PALAGRUZA	0,23	<b>0,53</b>	<b>1,00</b>	0,05	0,38
JABUKA	<b>0,83</b>	<b>0,71</b>	0,05	<b>1,00</b>	0,45
ALBANIJA	<b>0,50</b>	0,34	0,38	0,45	<b>1,00</b>

Za razliku od dosadašnjih istraživanja, gdje je obično velik dio cezija bio vezan za frakciju glina (He i Walling, 1996.), ova su istraživanja pokazala da je ovdje većina cezija zadržana u frakciji silta, a unutar profila Palgruža čak i u frakciji pijeska. Tablica 41 pokazuje da je granulometrijski sastav svih profila jako sličan.

Tablica 41. Korelacije između svih profila za glinu

glina	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
SA PIT 1	1,00	0,94	1,00	1,00	0,91
SA PIT 2	0,94	1,00	0,94	0,96	0,72
PALAGRUZA	1,00	0,94	1,00	1,00	0,91
JABUKA	1,00	0,96	1,00	1,00	0,88
ALBANIJA	0,91	0,72	0,91	0,88	1,00

Dosadašnja istraživanja pokazala su ovisnost  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{40}\text{K}$  s organskom tvari (Ligero i dr., 2001.). Prethodne korelacijske tablice pokazuju da organska tvar (LOI) ne korelira gotovo ni sa čim. Rezultati za organsku tvar ne pokazuju nikakvu sličnost niti među profilima, što se vidi u tablici 42.

Tablica 42. Korelacije između svih profila za organsku tvar (LOI)

LOI	SA PIT 1	SA PIT 2	PALAGRUZA	JABUKA	ALBANIJA
SA PIT 1	1,00	0,52	0,02	-0,25	0,22
SA PIT 2	0,52	1,00	0,09	-0,02	0,55
PALAGRUZA	0,02	0,09	1,00	0,23	0,25
JABUKA	-0,25	-0,02	0,23	1,00	0,52
ALBANIJA	0,22	0,55	0,25	0,52	1,00

Nakon provedenih korelacija dobio se zorniji pogled na cjelokupne rezultate mjerenja. Neki rezultati su očekivani, za  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{40}\text{K}$ , dok su oni za organsku tvar i mineralošku analizu neočekivani. Bez obzira na očekivanja, svi su rezultati pomogli u radiološkoj i neradiološkoj karakterizaciji sedimenata srednjeg i južnog Jadrana.

#### 4. ZAKLJUČAK

Mjerena je prirodna radiaktivnost srednjojadranskih otoka i otočića, i to gamaspektrometrijskim mjerenjima, in-situ i u laboratoriju. Određene su koncentracije aktivnosti i pripadajuće brzine doze prirodnih radionuklida  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  i  $^{40}\text{K}$ .

Brzine doza izračunate iz in-situ gamaspektrometrijskih mjerenja u korelaciji su s brzinama doza izračunatih iz koncentracija aktivnosti izmjerenih u uzorcima šljunka i kamenja. Vanjske gama doze, procijenjene na godišnjoj razini, niže su u usporedbi s vrijednostima izmjerenim na hrvatskom kopnu, koje iznosi oko  $1 \text{ mGy}^{-1}$  (Marović i dr., 2009.).

Posebna pozornost posvećena je osiguranju kvalitete kod laboratorijskih gamaspektrometrijskih mjerenja. Unesena su poboljšanja u radni postupak za određivanje koncentracije aktivnosti radionuklida u uzorcima sedimenata. Poboljšana je metoda za određivanje atenuacijskog faktora u uzorcima sedimenata. Određen je atenuacijski faktor i iznosi oko 0,9 za karakteristične uzorke sedimenta s lokacije od posebnog interesa. Određen je i budžet mjerne nesigurnosti za uzorke sedimenata kao vrlo bitan dio osiguranja kvalitete ispitivanja.

Aritmetička sredina koncentracije aktivnosti u uzorcima tla iznosila je  $11 \text{ Bq kg}^{-1}$  za  $^{232}\text{Th}$ ,  $11 \text{ Bq kg}^{-1}$  za  $^{238}\text{U}$ , odnosno  $180 \text{ Bq kg}^{-1}$  za  $^{40}\text{K}$ . Vrijednosti su tri puta niže od prosječnih vrijednosti u svijetu koje iznose 30, 35, odnosno  $400 \text{ Bq kg}^{-1}$ , za  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  (UNSCEAR, 2000.). Kao što se i očekivalo, vrijednosti mjerene na otočićima Jabuci i Brusniku više su od onih na Veloj Palagruži zbog različitog podrijetla otoka.

Ekvivalent aktivnosti radija varira od 13 do  $53 \text{ Bq kg}^{-1}$ , a vanjski indeks rizika varira od 0,035 do 0,144. Ove su vrijednosti niže od graničnih što pokazuje da opasnost od zračenja nije značajna.

Što se tiče koncentracije aktivnosti potomaka radona, izmjerene su vrijednosti od 115 do  $120 \text{ Bqm}^{-3}$  u luci Vis. Međutim, na lokaciji između otoka Svetac i Brusnik koncentracija aktivnosti potomaka radona iznosi 220 i  $240 \text{ Bqm}^{-3}$  za  $^{214}\text{Bi}$  i  $^{214}\text{Pb}$ , kao posljedica prisutnosti magmatskog kamenja na morskom dnu.

In-situ gamaspektrometrijska mjerenja prirodnih radionuklida u morskoj vodi pokazala su se kao koristan alat koji može dati značajne dodatne informacije u vezi s geološkom strukturom morskog dna. Buduća poboljšanja sustava omogućila bi rad sustava na dugotrajnijim mjerenjima u određenim područjima, posebno u onima gdje je potrebna kontinuirana kontrola potomaka radona i torija.

Analiza uzoraka uzetih grabom pokazala je da su u srednjem i južnom Jadranu koncentracije aktivnosti svih mjerenih radionuklida vrlo slične duž osi Jadranskoga mora. Rezultati alfaspektrometrijskih mjerenja potvrdili su rezultate gamaspektrometrijskih mjerenja.

Profili sedimenata uzetih korerom detaljnije su analizirani gamaspektrometrijski, mineraloški i granulometrijski, a mjeren je i postotak organske tvari (LOI). Kod gamaspektrometrijskih mjerenja posebna je pozornost obraćena na  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$ . Rezultati su korelirani kako bi se utvrdila međusobna ovisnost pojedinih mjerenih veličina.

S obzirom da je  $^{137}\text{Cs}$  antropogeni radionuklid, iz njegovih koncentracija aktivnosti moguće je odrediti brzinu sedimentacije. Iz tablica i grafova vezanih za koncentraciju aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  vidljivo je da je on kod dubokomorskih sedimenata uglavnom zadržan u gornjim slojevima što pokazuje da je i brzina sedimentacije vrlo mala. Na lokaciji u Albaniji prisutnost  $^{137}\text{Cs}$  je značajna čak do sloja od 15 cm iz čega je vidljivo da je na toj lokaciji brzina sedimentacije puno veća što se može objasniti manjom dubinom na kojoj je uzet uzorak, kao i većim donosom sedimentne tvari iz obližnjih rijeka. Za razliku od dosadašnjih istraživanja većina  $^{137}\text{Cs}$  zadržana je u frakciji silta. Nije primjećena povezanost koncentracije aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  s ostalim neradiološkim veličinama. To se posebno odnosi na organsku tvar. Određena je srednja dubina boravka  $^{137}\text{Cs}$  i ona iznosi oko 4 cm za južnojadransku kotlinu (SA PIT), oko 8,5 cm za Palagružu, oko 12,5 cm za Jabuku, a oko 15,5 cm za Albaniju. Prisutnost  $^{137}\text{Cs}$  u dubljim slojevima objašnjava se ionskom izmjenom u mineralima glina s kalijem. Na osnovu tih parametara određena je brzina sedimentacije za srednji i južni Jadran i kreće se od oko 1,8 mm/god u južnojadranskoj kotlini i Palagruži, 3,1 mm/god u jabučkoj kotlini do oko 4 mm/god na lokaciji Albanija.

Vrijednosti  $^{40}\text{K}$  uglavnom variraju oko 650 Bq/kg na svim lokacijama. Za  $^{40}\text{K}$ , kao i za ostale radionuklide, provedena je korelacija s mineraloškim sastavom sedimenta po svim slojevima. Suprotno očekivanjima  $^{40}\text{K}$  ne korelira gotovo ni sa jednom mjerenom veličinom, osim s  $^{137}\text{Cs}$ . Koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  po lokacijama također je konstantna i kreće se oko 3333 Bq/kg. Slična situacija je i za ostale promatrane radionuklide. Njihove vrijednosti također su jako slične kroz sve slojeve, tj. variraju oko jedne vrijednosti.

Mineraloška analiza pokazala je da je sastav sedimenta vrlo sličan na svim lokacijama. Sediment se uglavnom sastoji od kvarca, kalcita, smektita, muskovita/ilita i kalijskog feldspata.

---

Granulometrijska analiza veličine čestica nije pokazala značajne promjene u raspodjeli veličine zrna po dubini ni na jednom lokalitetu osim Palagruže. Takvi rezultati ukazuju na ravnomjernu sedimentaciju kakva se i očekuje u dubljim morskim okolišima.

Rezultati za organsku tvar u sedimentu (LOI) pokazuju da je prisutnost organske tvari jako mala i da varira između 2 i 6%. Ti rezultati ne pokazuju nikakvu korelaciju s ostalim mjerenim veličinama kao ni funkcijsku ovisnost. To je suprotno očekivanjima pa su mjerenja ponovljena, ali je rezultat i dalje isti.

---

## 5. CITIRANA LITERATURA

1. Álvarez-Iglesias, P., Quintana, B., Rubio, B., Pérez-Arlucea, M. (2007). Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain) derived from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  chronology. *Journal of Environmental Radioactivity*. 89, 229-250.
2. ANL, Argonne National Laboratory: Environmental Science Division. (2005). Human Health Fact Sheet. <<http://www.evs.anl.gov/index.cfm>>. Pristupljeno 18. siječnja 2010.
3. Bambynek, W. (1987). Uncertainty Assignment in Radionuclide Metrology. Proc. of the First International Summer School La Rabida, Huelva, Spain. World Scientific. New-Jersey.
4. Barišić, D., Vertačnik, A., Lulić, S., Mihelčić, G., Sondi, I., Juračić, M., Prohić, E., Crmarić, R. (1996). Radioecological characteristics of recent marine sediments of Adriatic Sea. (1996). IAEA: International Seminar on the Use of Isotope Techniques in Marine Environmental Studies, 11-22 November 1996., Athens, Greece.
5. Bauman, A., Cesar, D., Franić, Z., Kovač, J., Lokobauer, N., Marović, G., Maračić, M., Novaković, M. (1979–1992). Results of environmental radioactivity measurements in the Republic of Croatia, annual reports 1978–1991. Institute for Medical Research and Occupational Health, Zagreb.
6. Beretka, J., Mathew, P.J. (1985). Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Physics*. 48, 87–95.
7. Borović, I., Marinčić, S., Majcen, Ž., Rafaeli, P., Mamužić, P. (1967.). Osnovna geološka karta SFRJ, Institut za geološka istraživanja. Zagreb.
8. Bradbury, M.H., Baeyens, B. (2000). A generalized sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 42, 141-163.
9. Buffoni, G. and Cappelletti, A. (1997). On the Accumulation-Dispersion Processes of the Tracer  $^{137}\text{Cs}$  in the Italian Seas. *Journal of Environmental Radioactivity*. 37, 155-137.
10. Buljan, M., Zore-Armanda, M. (1976). Oceanographical properties of the Adriatic Sea. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann.Rev.* 14, 11-98.
11. Chamley, H. (1989.) Clay sedimentology. Springer Verlag Berlin Heidelberg.
12. Cullity, B. D. and Stock, S. R. (2001). Elements of X-ray diffraction, 3<sup>rd</sup> edition. Prentice Hall.

13. Currie, L. A. (1995). Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *Pure & Appl. Chem.* 67 (10) 1699-1723.
14. Cutshall, I., Larsen, I. L., Olsen, C. R. (1983). Direct analysis of  $^{210}\text{Pb}$  in sediment samples: Self-absorption corrections. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 206, 1, 309-312.
15. Debertin, K., Helmer, R. G. (1988). *Gamma and X ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*. North-Holland, Elsevier.
16. Duplančić Leder, T., Ujević, T., Čala, M. (2004). Coastline lengths and Areas of islands in the Croatian Part of the Adriatic Sea Determined from the Topographic Maps at the Scale of 1:25000. *Geoadria*, 9/1, 5-32.
17. Eberl, D.D. (2003). User guide to RockJock – a program for determining quantitative mineralogy from x-ray diffraction data. US Geol. Surv. Open File Rep. 03-78.
18. Eurachem. (1995). *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Laboratory of the Government Chemist Information Services, Teddington, London.
19. Firestone, R.B., Shirley, S.V. (1996). *Table of isotopes*. John Wiley and Sons. New-York.
20. Florou, H., Kritidis, P. (1992). Gamma Radiation Measurements and Dose Rate in the Coastal Areas of a Volcanic Island, Aegean Sea, Greece. *Radiation Protection Dosimetry* 45, 277-279.
21. Folk, R.L. (1974). *The Petrology of sedimentary rocks*. Hemphill's Publishing Company. Austin, Texas.
22. Franić, Z. (2005). Estimation of the Adriatic sea water turnover time using fallout  $^{90}\text{Sr}$  as radioactive tracer. *J. Marine Syst.* 57, 1-12.
23. Franić, Z., Bauman, A. (1993). Radioactive contamination of the Adriatic Sea by  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$ . *Health Phys.* 64, 62– 169.
24. Franić, Z., Petrincec, B. (2006). Marine Radioecology and Waste Management in the Adriatic. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju.* 57, 3, 347-352.
25. Franić, Z., Šega, K., Petrincec, B., Marović, G. (2009). Long-term investigations of post-Chernobyl radiocaesium in fallout and air in North Croatia. *Environmental Monitoring and Assessment.* 148, 1-4. str. 315-323.
26. Frignani, M., Sorgente, D., Langone, L., Albertazzi, S., Ravaioli, M. (2004). Behavior of Chernobyl radiocesium in sediments of the Adriatic Sea off the Po River delta and the Emilia-Romagna coast. *Journal of Environmental Radioactivity.* 71, 299-312.



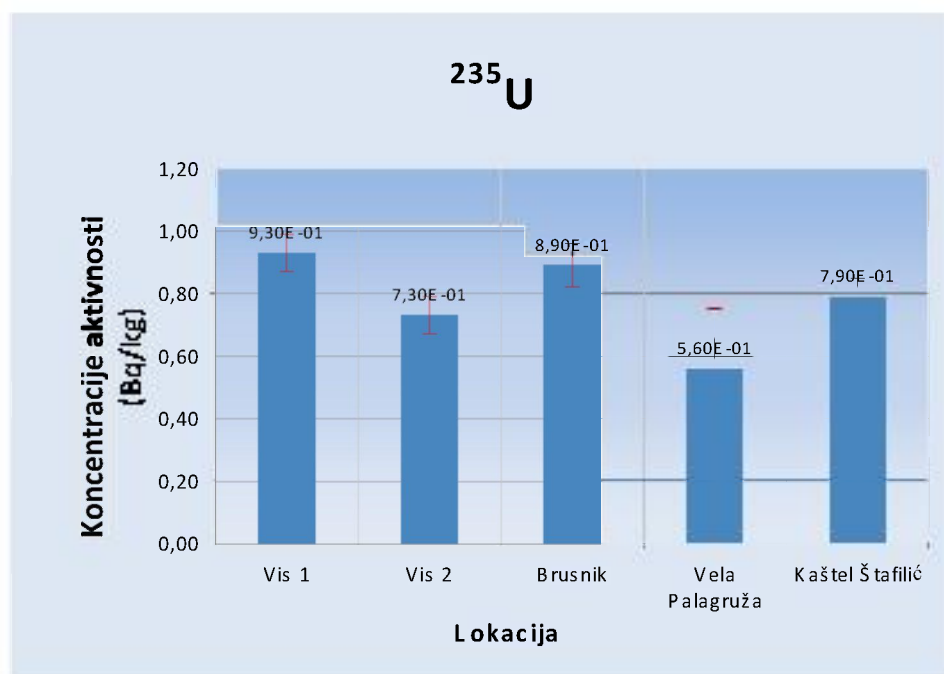
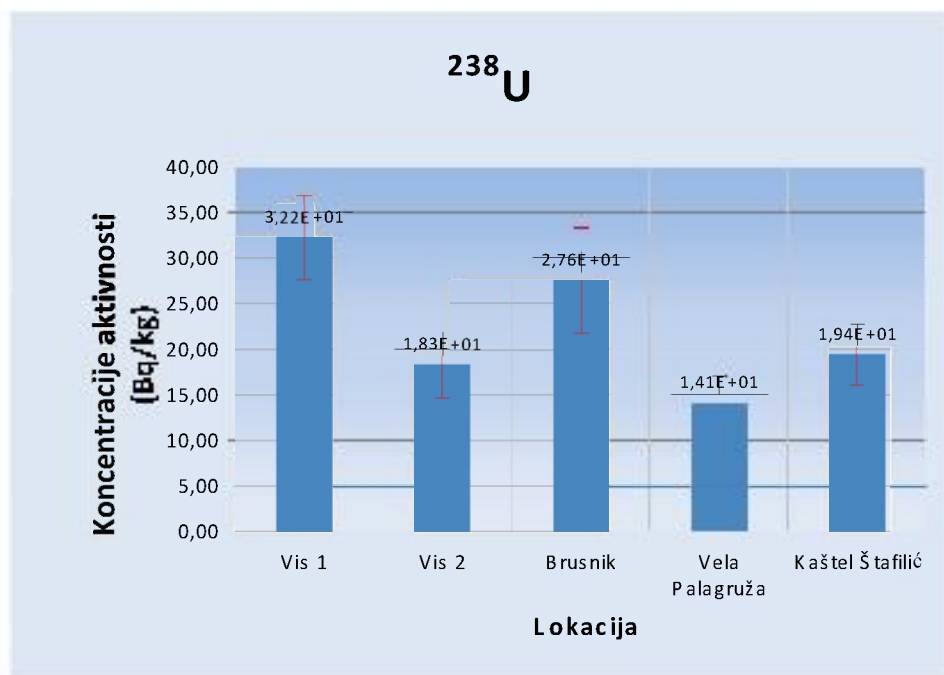
27. GammaVision®-32. A66-B32: gamma-ray spectrum analysis and MCA emulator for Microsoft® Windows® 95,98,2000 and NT®. (Computer software). Version 5.3. Oak Ridge: ORTEC®; 2001.
28. Gilmore, G. (1996). Practical Gamma Ray Spectrometry. J.Hemingway Ed., John Wiley and Sons. New-York.
29. Hamilton, T., Fowler, S., Miquel, J.-C., La Rosa, J. (1996). <sup>210</sup>Pb dating of sediments from the central and the northern Adriatic sea: the deposition and preservation of sedimentary organic carbon. Conference: Physical and biochemical processes of the Adriatic sea, Portonovo, 23-27 April 1996. Lawrence Livermore National Laboratory; IAEA marine Environmental Laboratory. Livermore; Monaco.
30. Harley, J. J. (1970). HASL Procedures Manual. USAEC Report HASL-300.
31. HHI, Hydrographic Institute of the Republic of Croatia. (2008). Nautical charts.
32. IAEA, International Atomic Energy Agency. (1990). The use of gamma ray data to define the natural radiation environment. IAEA-TECDOC-566. Vienna.
33. IAEA, International Atomic Energy Agency. (1991). X ray and Gamma-ray Standards for Detector Calibration. IAEA-TECDOC-619. Vienna.
34. IAEA, International Atomic Energy Agency. (2003). Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements. IAEA-TECDOC-1360. Vienna.
35. ICRP, International Commission on Radiological Protection. (1983). Radionuclide Transformations. Energy and Intensity of Emissions, ICRP Publication 38, Oxford.
36. IHO, International Hydrographic Organization. (1953). Limits of Oceans and Seas. Special Publication No. 28. Monte Carlo.
37. IOS; International Organisation for Standardisation. (1993). Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Geneva.
38. ISO 11464. (1994). Soil quality - Pretreatment of samples for physico-chemical Analyses.
39. Juračić, M., Novosel, A., Tibljaš, D., Balen, D. (2004). Jabuka Shoal, a New Location with Igneous Rocks in the Adriatic Sea. *Geologia Croatica* 57, 81–85.
40. Kamboj, S., Kahn, B. (1996). Evaluation of Monte-Carlo simulation of photon counting efficiency for germanium detectors, *Health Physics* 512-519.
41. Kapelj, J., Terzić, J., Kapelj, S., Dolić, M. (2002). Recent hydrogeologic study of the Vis island. *Geologija*. 45, 419–426.
42. Klug, H. P. and Alexander, L. E. (1974). X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 7, 505-563.

43. Koning, A., Konoplev, A.V., Comans, R.N.J. (2007). Measuring the specific caesium sorption capacity of soils, sediments and clay minerals. *Applied Geochemistry*. 22, 219-229.
44. Kovač, J., Cesar, D., Franić, Z., Lokobauer, N., Marović, G., Maračić, M. (1993–1998). Results of environmental radioactivity measurements in the Republic of Croatia, annual reports 1992–1997. Institute for Medical Research and Occupational Health. Zagreb.
45. Leder, N. (2004). Adriatic Sea Pilot. Part B-1. Hydrographic Institute of the Republic of Croatia.
46. Leder, N. (2005). Designation of the Adriatic Sea as a Particularly Sensitive Sea Area. First meeting of the PSSA project group. Oslo.
47. Liger, R.A., Ramos-Lerate, I., Barrera, M., Casas-Ruiz, M. (2000). Relationship between sea-bed radionuclide activities and some sedimentological variables. *Journal of Environmental Radioactivity*. 57, 7-19.
48. Marović, G., Bituh T., Franić, Z., Gospodarić, I., Kovač, J., Lokobauer, N., Maračić, M., Petrinc, B., Senčar, J. (1999–2009). Results of environmental radioactivity measurements in the Republic of Croatia, annual reports 1998–2008. Institute for Medical Research and Occupational Health. Zagreb.
49. Miller, K.M., Shebell, P. (1993). In situ gamma-ray spectrometry. A tutorial for environmental radiation scientists. U.S. Department of Energy. Environmental Measurements Laboratory. EML-557. New York.
50. Miller, K.M., Shebell, P., Klemic, G.A. (1994). In situ gamma-ray spectrometry for the measurement of uranium in surface soils. *Health Phys.* 67, 140-150.
51. Moore, D. M. and Reynolds, R.C. Jr. (1997). X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press.
52. Othman, I., Al-Masri, M.S., Al-Rayyes, A.H. (2000). Sedimentation rates and pollution history of the eastern Mediterranean Sea: Syrian coast. *The science of the Total Environment*. 248, 27-35.
53. Petrinc, B., Franic, Z., Leder, N., Tsabaris, C., Bituh, T., Marovic, G. (2010). Gamma radiation and dose rate investigations on the Adriatic islands of magmatic origin. *Radiation Protection Dosimetry*, 10.1093/rpd/ncp302.
54. Pittauerova, D., Mulitza, S., Hettwig, B., Chehade, W., Stuut, J.-B., Mollenhauer, G. and Fischer, H.W. (2009). Application of self-absorption correction method in gamma spectroscopy for  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  sediment chronology on the continental slope off NW Africa. *Radioprotection*, 44, 5, 457-461. Bremen.

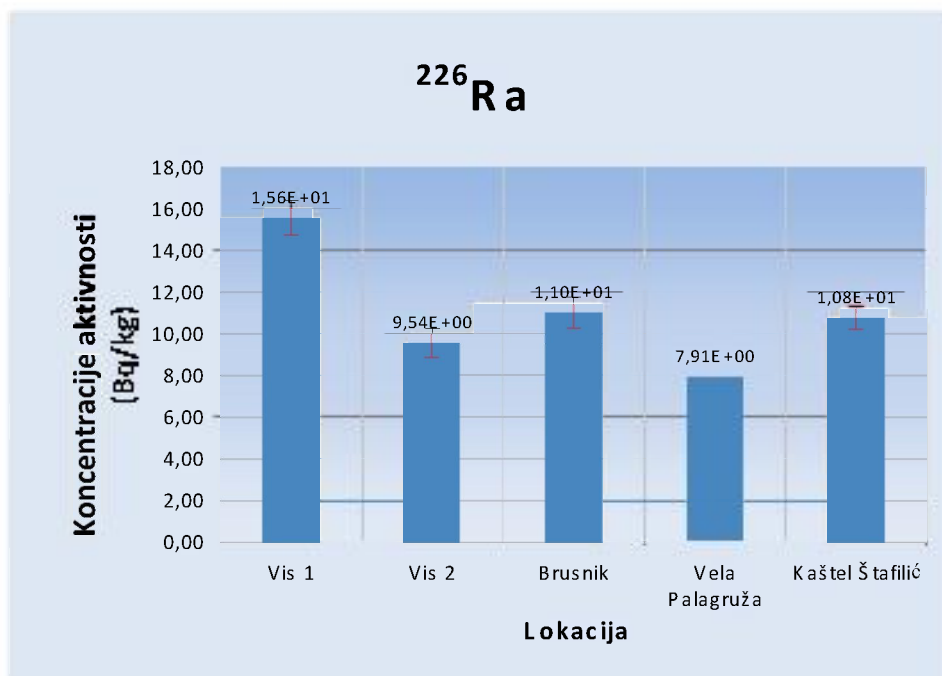
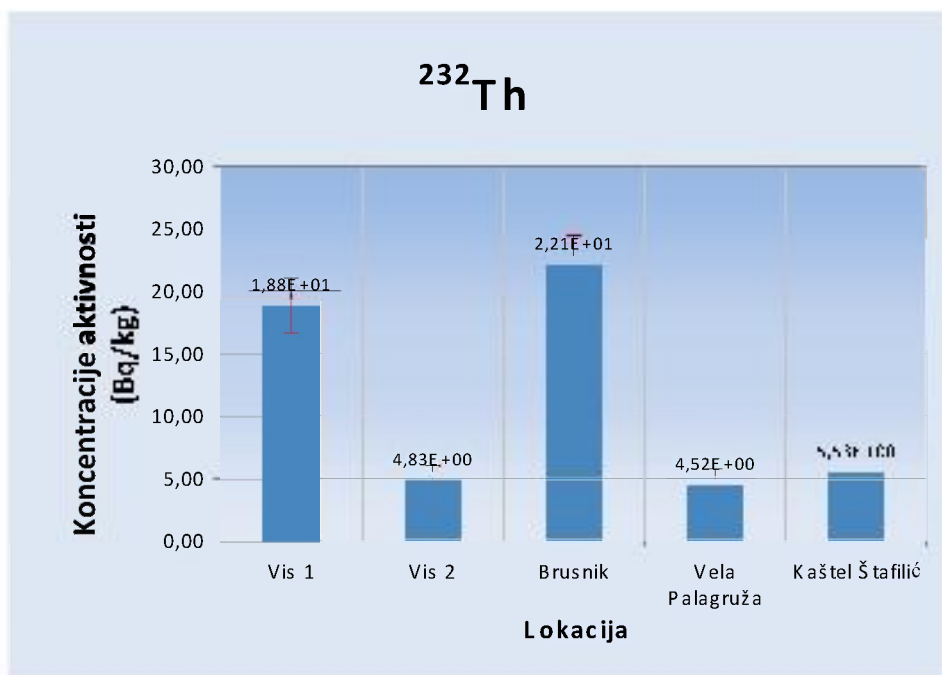
- 
55. Poinssot, C., Baeyens, B., Bradbury, M.H. (1999). Experimental and modeling studies of Cs sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3217-3227.
  56. Popović, V. (1963–1978). Environmental Radioactivity in Yugoslavia, Annual Reports 1962–1977. Federal Committee for Labour, Health and Social Welfare. Belgrade.
  57. Quindós, L. S., Sainz, C., Fuente, I., Nicolás, J., Quindós, L., Arteché, J. (2006). Correction by self-attenuation in gamma-ray spectrometry for environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270, 2, 339-343. Santander.
  58. Robu, E., Giovani, C. (2009). Gamma-ray self-attenuation corrections in environmental samples. *Romanian Reports in Physics*, 61, 2, 295-300.
  59. San Miguel, E. G., Pérez-Moreno, J. P., Polívar, J. P., García-Tenorino, R. and Martín, J. E. (2002). *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, A493, 111-120.
  60. Sawhney, B.L. (1970). Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clay and Clay Minerals*. Pergamon Press. Great Britain. Vol. 18, 47.-52.
  61. Seibold, E. i Berger, W. (1996). *The Sea Floor, An introduction to Marine Geology*. Springer Verlag Berlin, 3. edition, pp.356.
  62. Sima, O. (1992). Photon attenuation for samples in Marinelli beaker geometry: An analytical computation. *Health Physics*, 62, 5, 445-449.
  63. Sima, O., Arnold, D., Dovlete, C. (1996). Gespecor software. MATEc GmbH. Gelnhausen.
  64. Sima, O., Arnold, D., Dovlete, C. (2001). Gespecor – A versatile tool in gamma ray spectrometry. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 248, 2, 359-364.
  65. Sima, O., Dolvete, C. (1997). Matrix effects in the activity measurement of enironmental samples: implementation of specific corrections in a gamma-ray analysis program. *Applied Radiation and Isotopes*, 48, 1, 59-67.
  66. Štrok, M., Smodiš, B. (2009). Fractionation of natural radionuclides in soils from the vicinity of a former uranium mine. *J. Environ. Radioact.* doi:10.1016/j. jenvrad. Žirovski vrh.
  67. Tišljarić, J. (1994). *Sedimentne stijene*. Školska knjiga. Zagreb.
  68. Tsabaris, C., Bagatelas, C., Dakladas, T., Papadopoulos, C.T., Vlastou, R., Chronis, G.T. (2008). An autonomous in situ detection system for radioactivity measurements in the marine environment. *Applied Radiation Isotopes* 66, 1419-1426.
  69. UNEP, United Nations Environment Program. (1991). *Mediterranean Action Plan: Assessment of the State of Pollution in the Mediterranean Sea by Radioactive Substances*. Athens.

- 
70. UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (2000). Sources and effects of ionizing radiation. United Nations. New York.
  71. Venturini, L., Vanin, V.R. (1993). HPGe Detector Efficiency Calibration for Extended Sources in the 50-1400 keV Energy Range. *Appl.Radiat. Isot.* 44 999-1002.
  72. Vlachos, D.S., Tsabaris, C. (2005). Response Function Calculation of an Underwater Gamma Ray NaI (Tl) Spectrometer. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. A.* 539, 414-420.
  73. Weaver, C.E. (1989). Clays, muds and shales. Elsevier Science Pub. Co.
  74. Whiston, C. (1987). X-ray Methods. John Willey and sons. Chichester.
  75. Winkler, G. (1998). On the Role of Covariances for Uncertainty Estimates in Radioactivity Measurements. *Appl. Radiat. Isot.* 49 1153-1157.
  76. X'Pert Software X'Pert HighScore Plus, version 2.2d, release: 5.9.2008.
  77. X'Pert Software X'Pert Quantify, version 1.0j-24, release: 16.6.2008.

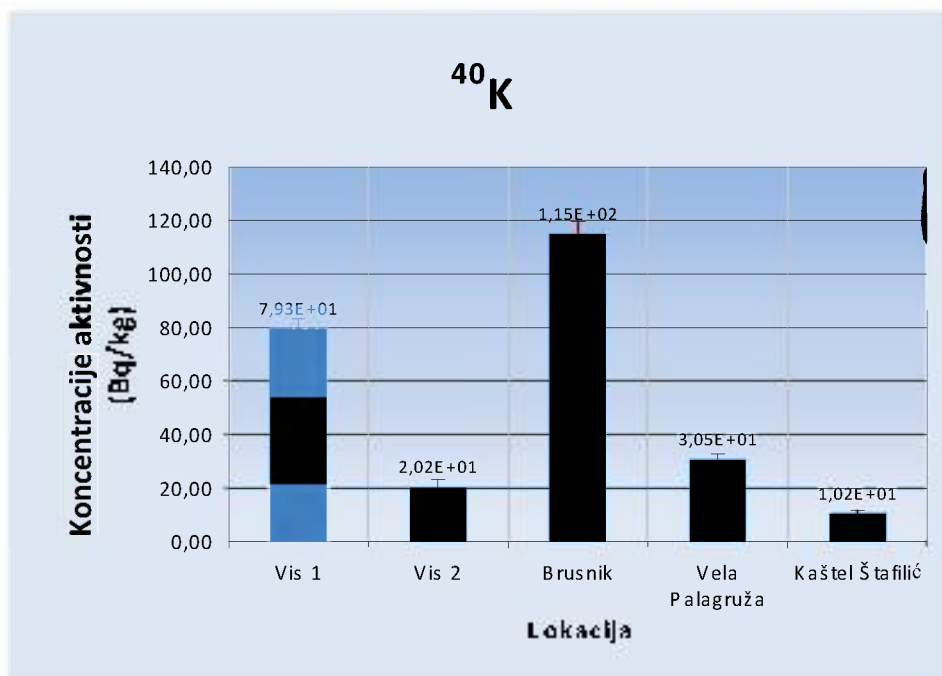
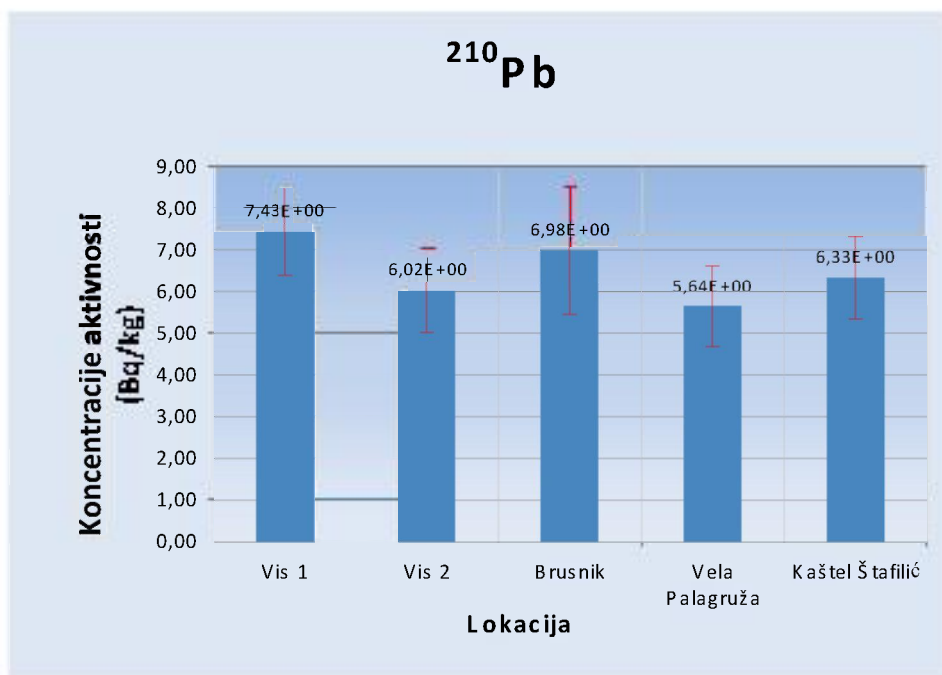
## Koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida po lokacijama



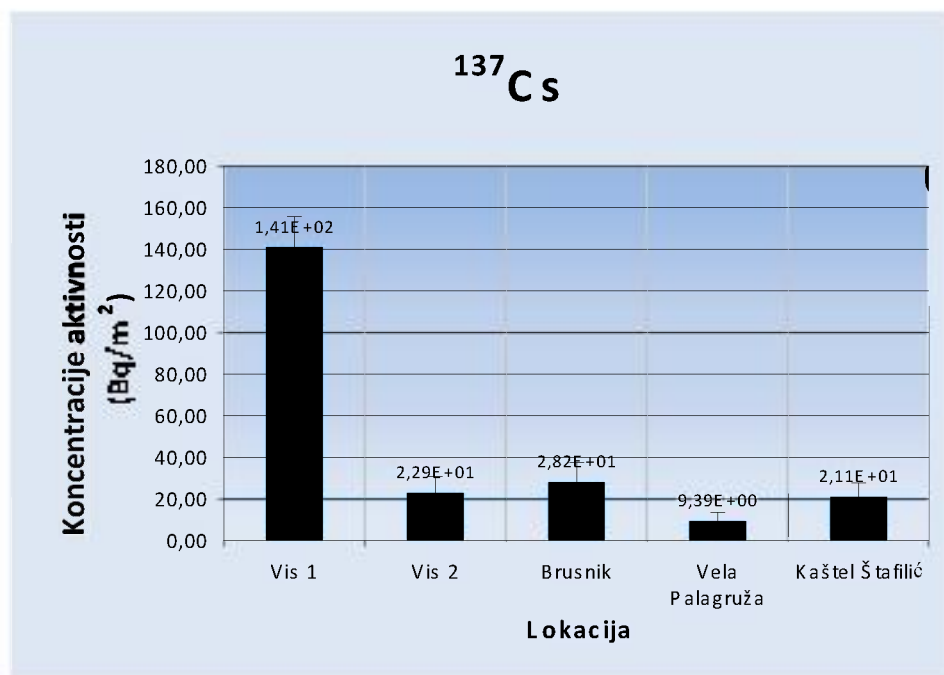
## Koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida po lokacijama



## Koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida po lokacijama

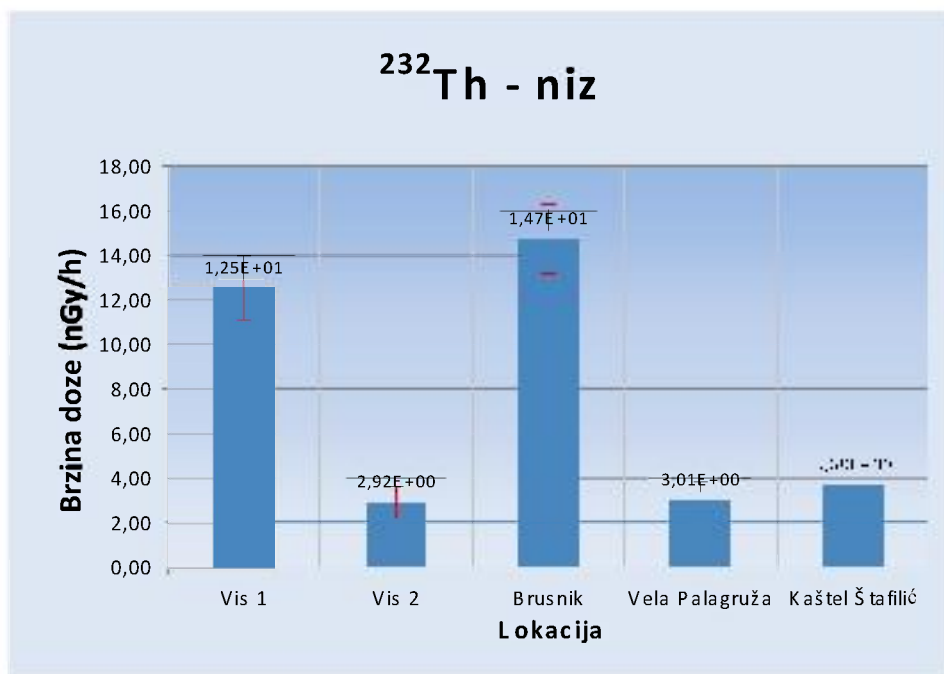
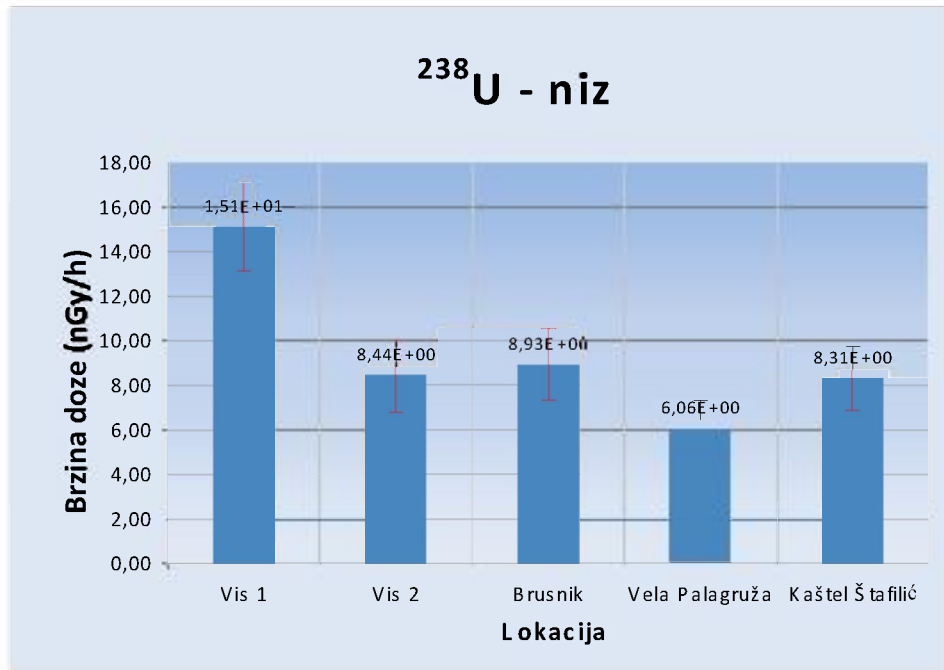


## Koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida po lokacijama

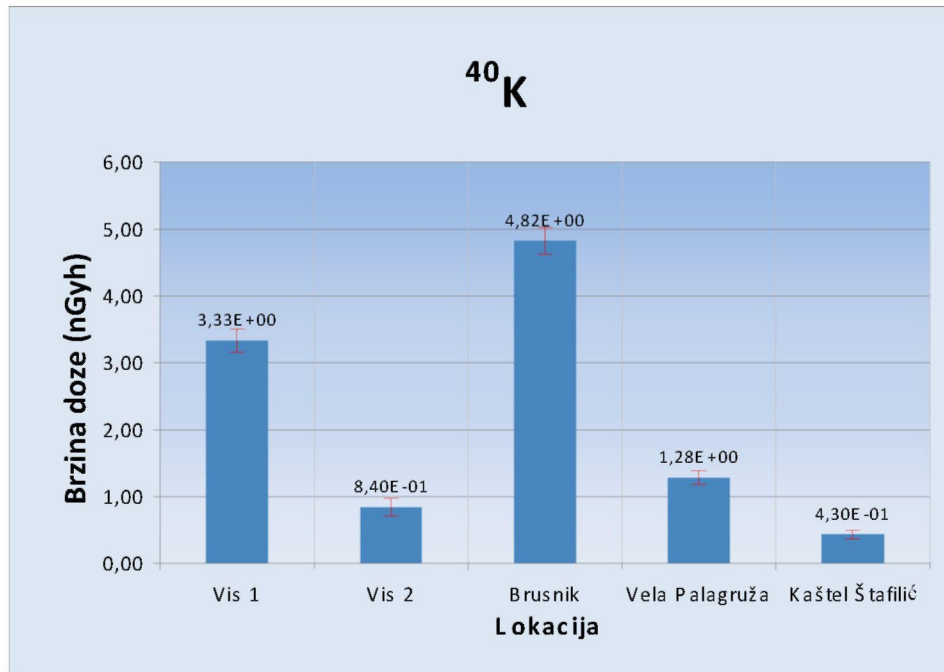




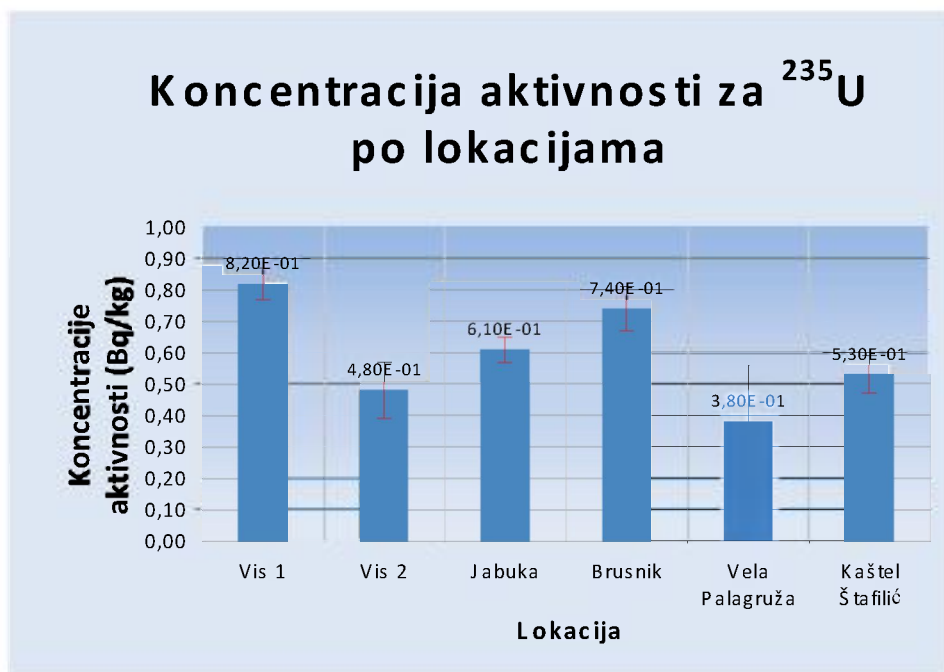
Brzina doze i godišnja doza izračunata iz podataka  
dobivenih in-situ gamaspektrometrijskim mjerenjima



Brzina doze i godišnja doza izračunata iz podataka  
dobivenih in-situ gamaspektrometrijskim mjerenjima



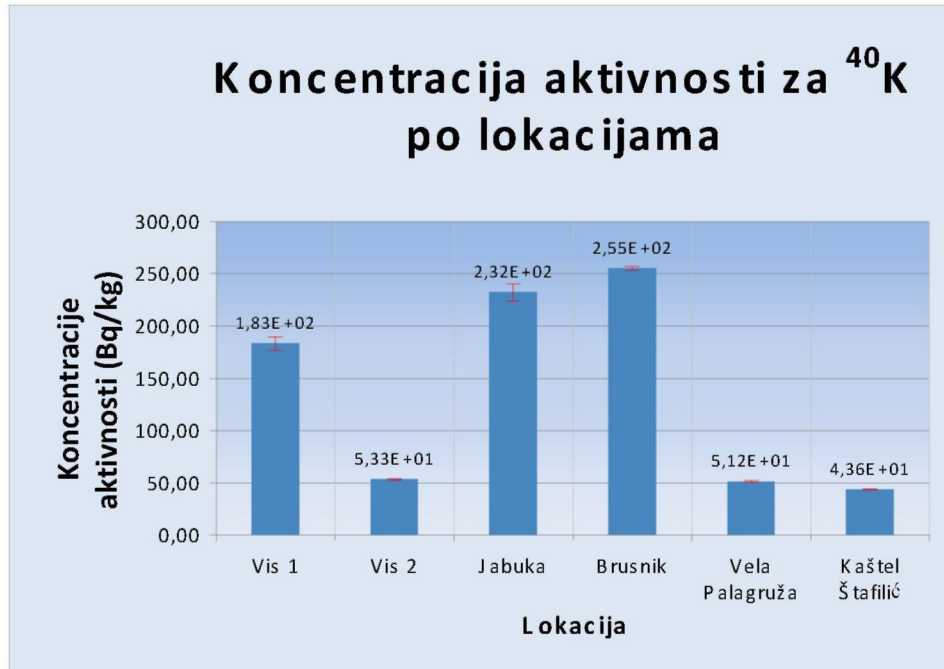
## Koncentracije aktivnosti u uzorcima tla i stijena



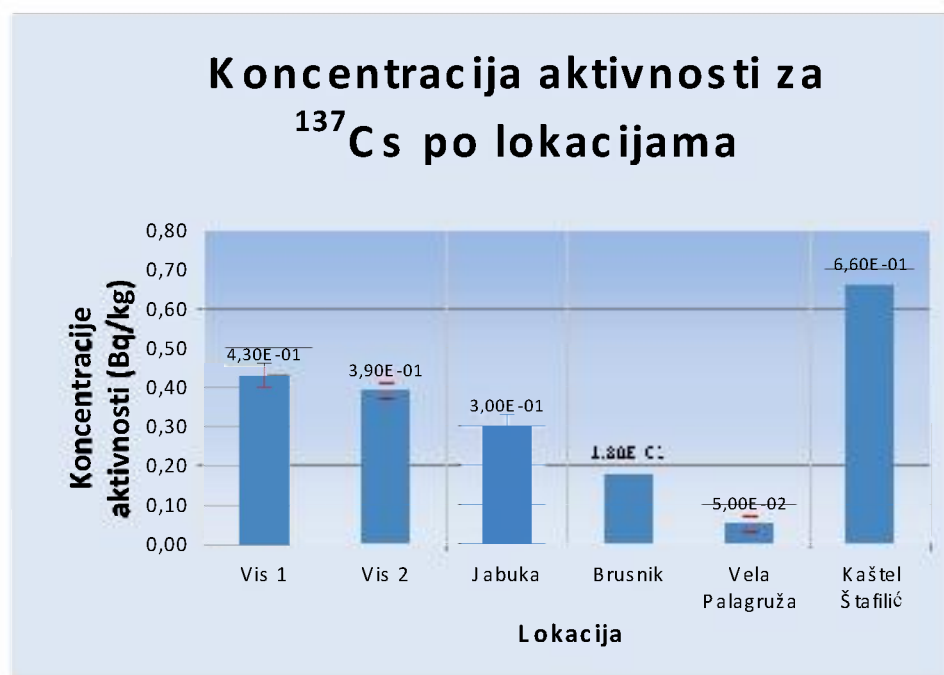
## Koncentracije aktivnosti u uzorcima tla i stijena



## Koncentracije aktivnosti u uzorcima tla i stijena

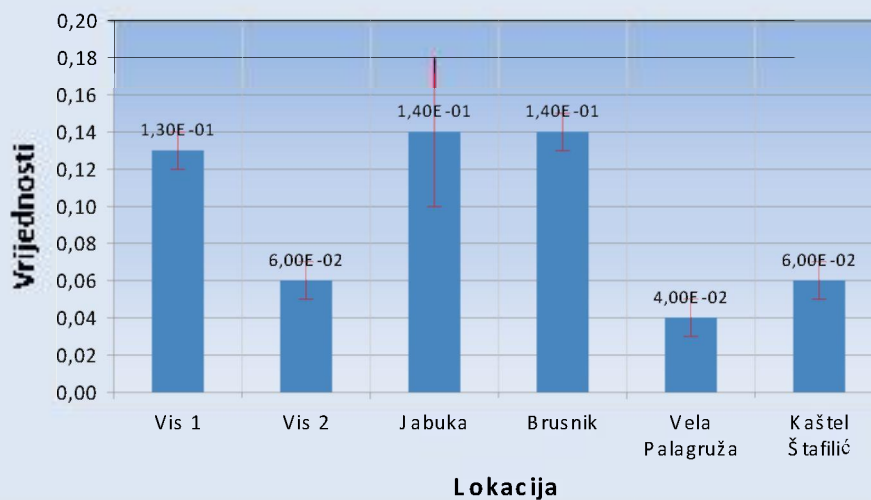


## Koncentracije aktivnosti u uzorcima tla i stijena

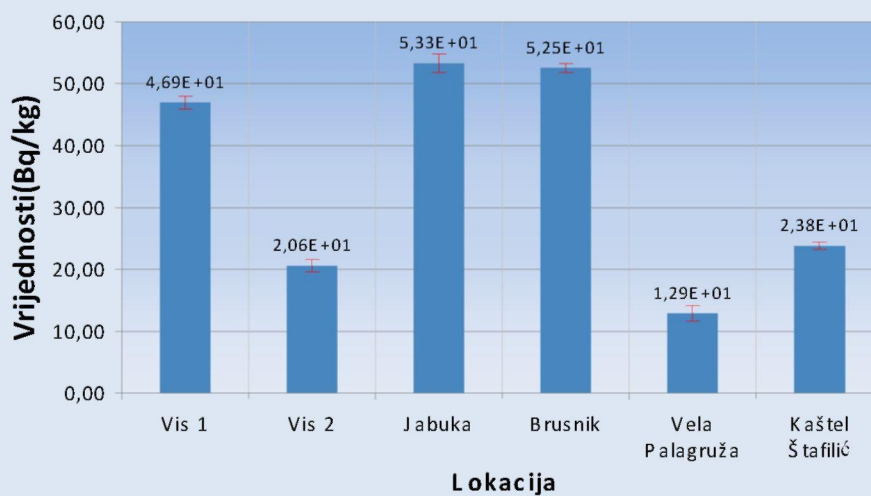


Vanjski indeks opasnosti ( $H_{ex}$ ), ekvivalent radijeve aktivnosti ( $Ra_{eq}$ ), brzina doze ( $\dot{D}$ ) i godišnja doza izračunata iz koncentracije aktivnosti uzoraka tla

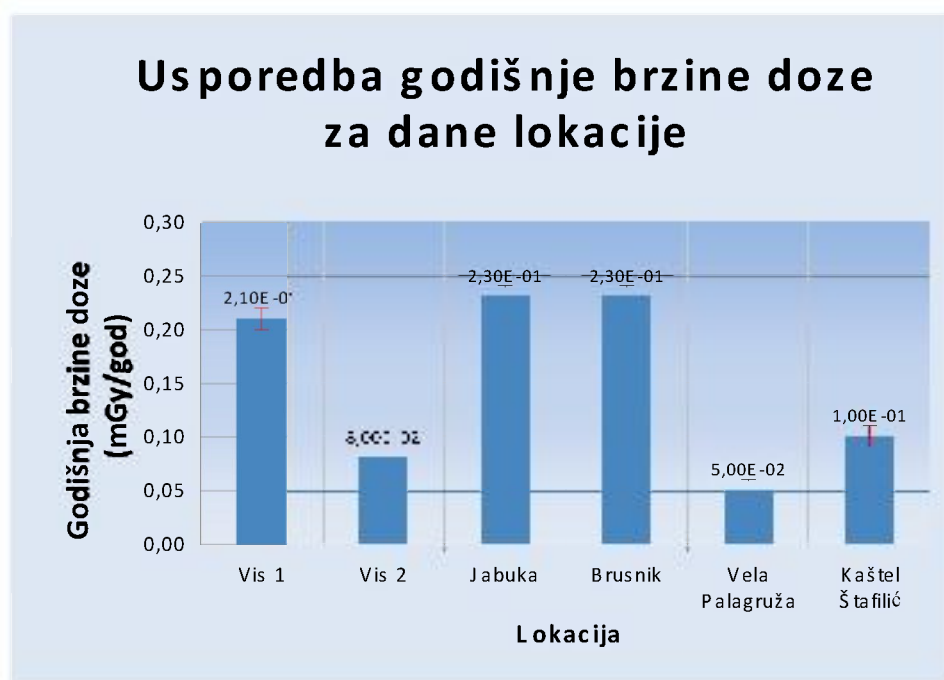
### Usporedba $H_{ex}$ za dane lokacije



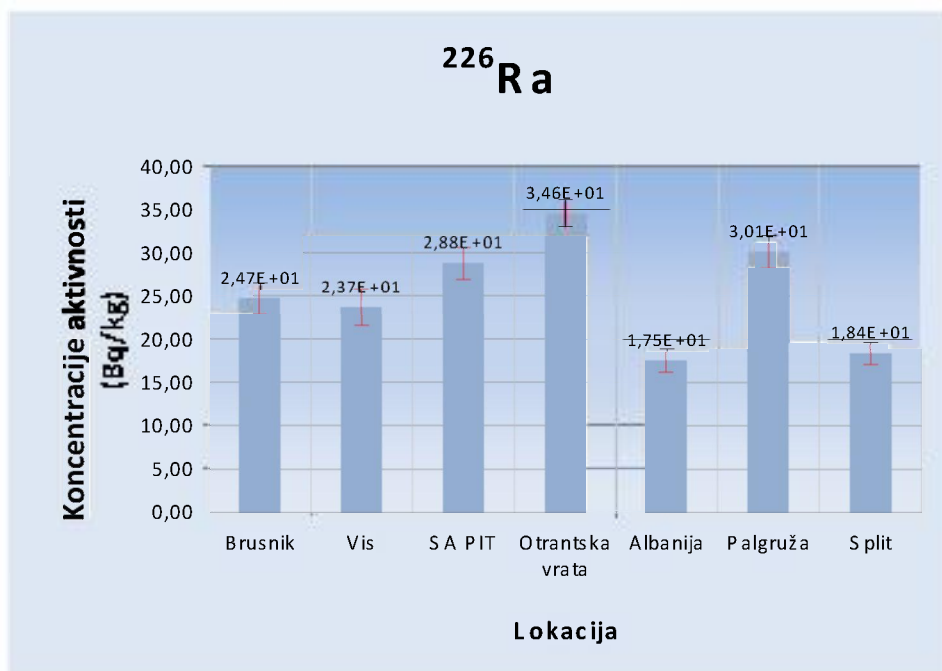
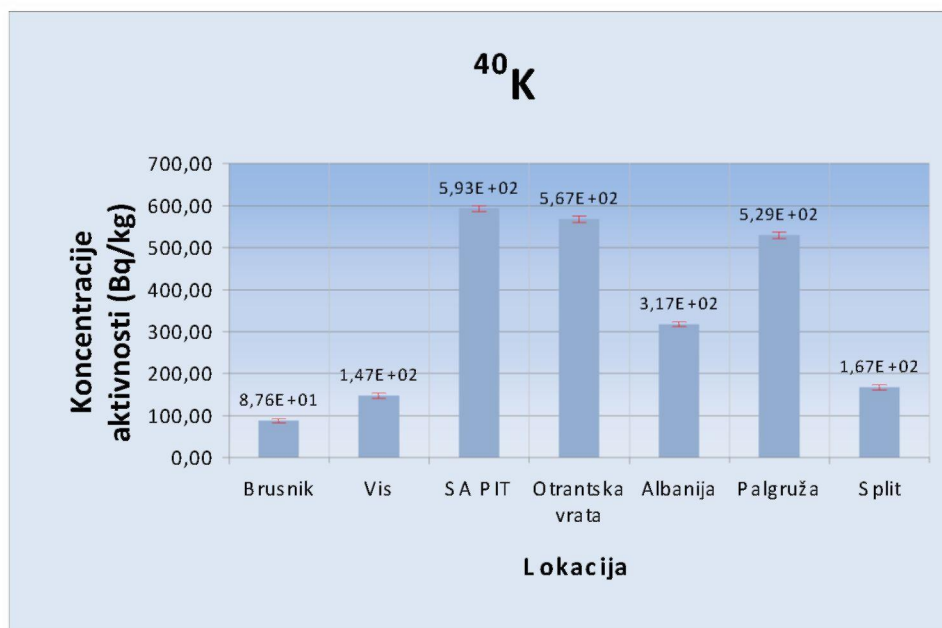
### Usporedba $Ra_{eq}$ za dane lokacije

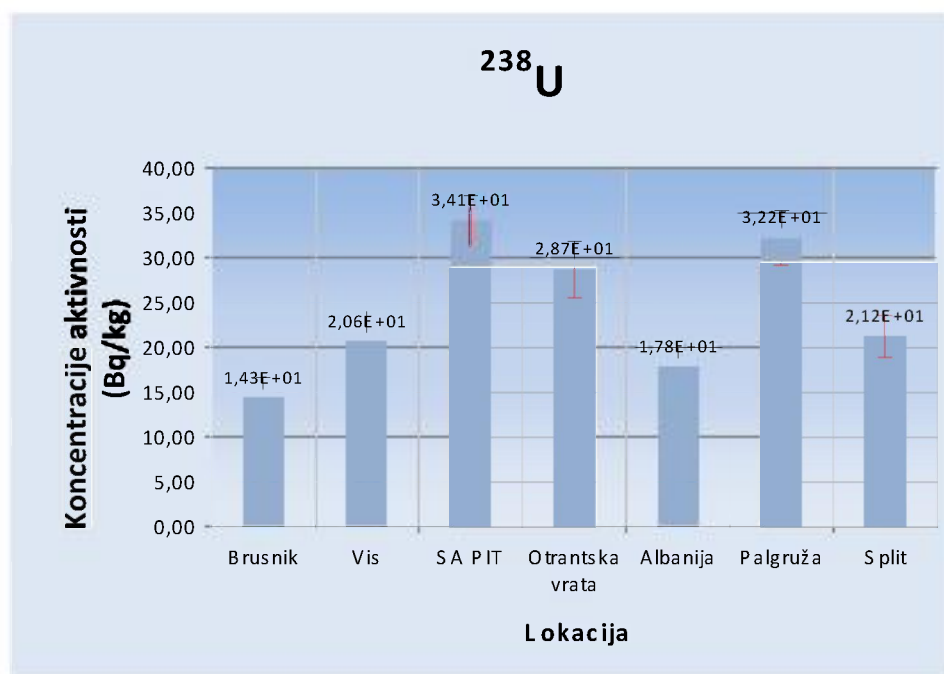
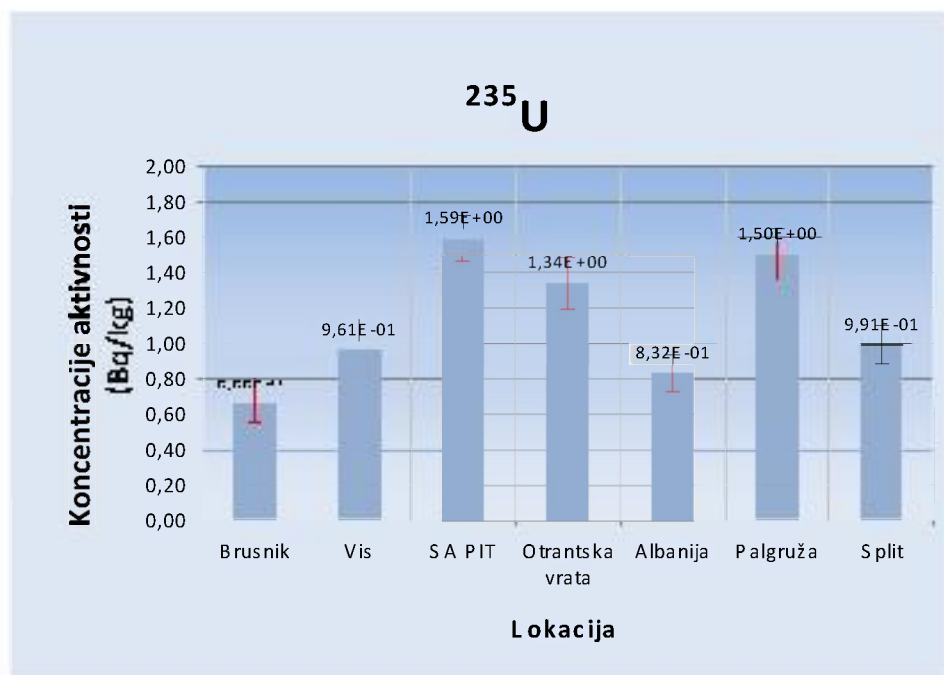


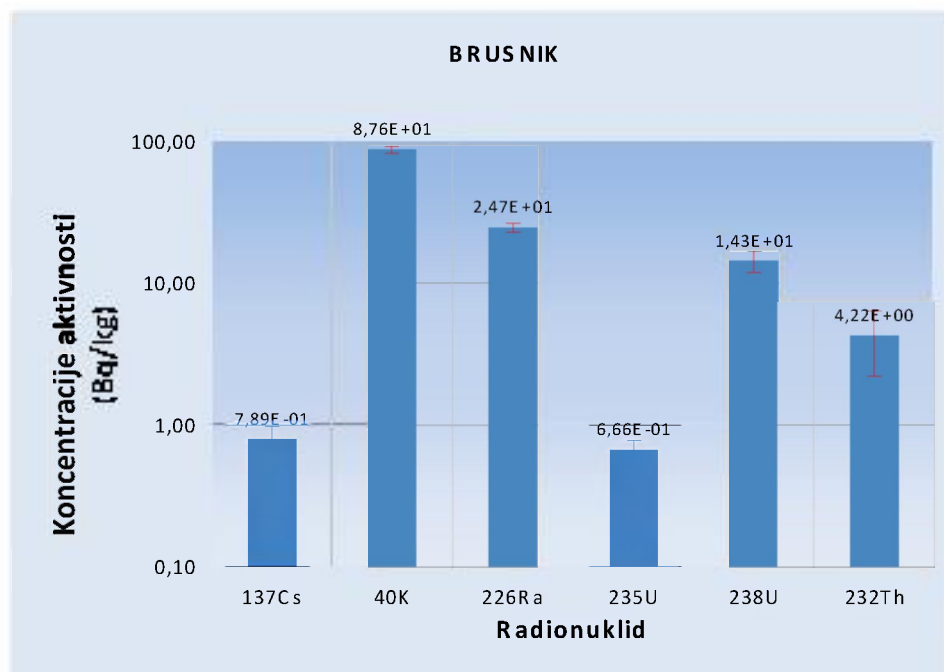
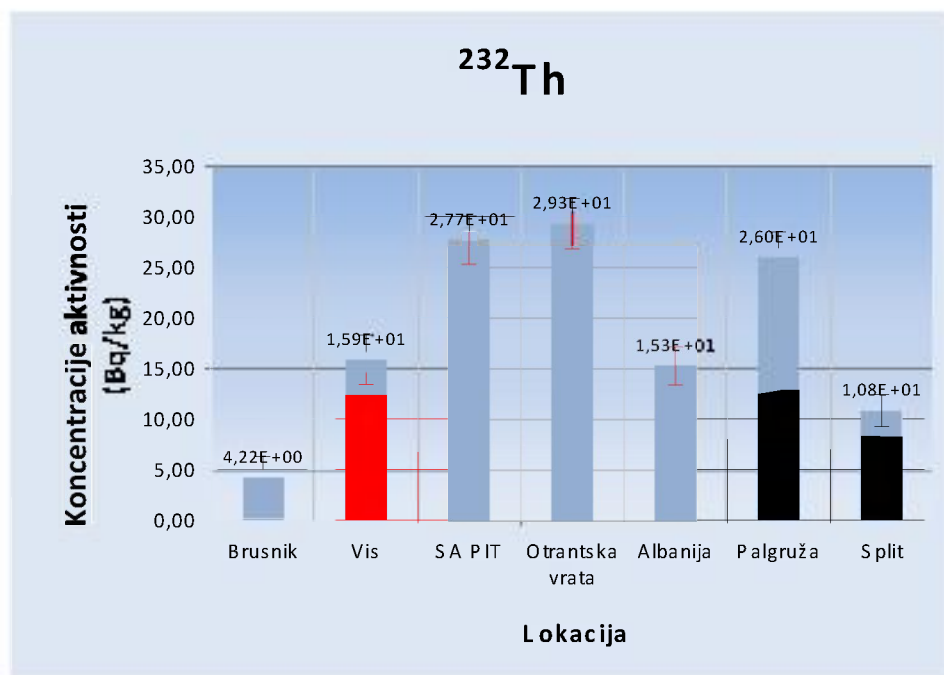
Vanjski indeks opasnosti ( $H_{ex}$ ), ekvivalent radijeve aktivnosti ( $Ra_{eq}$ ), brzina doze ( $\dot{D}$ ) i godišnja doza izračunata iz koncentracije aktivnosti uzoraka tla

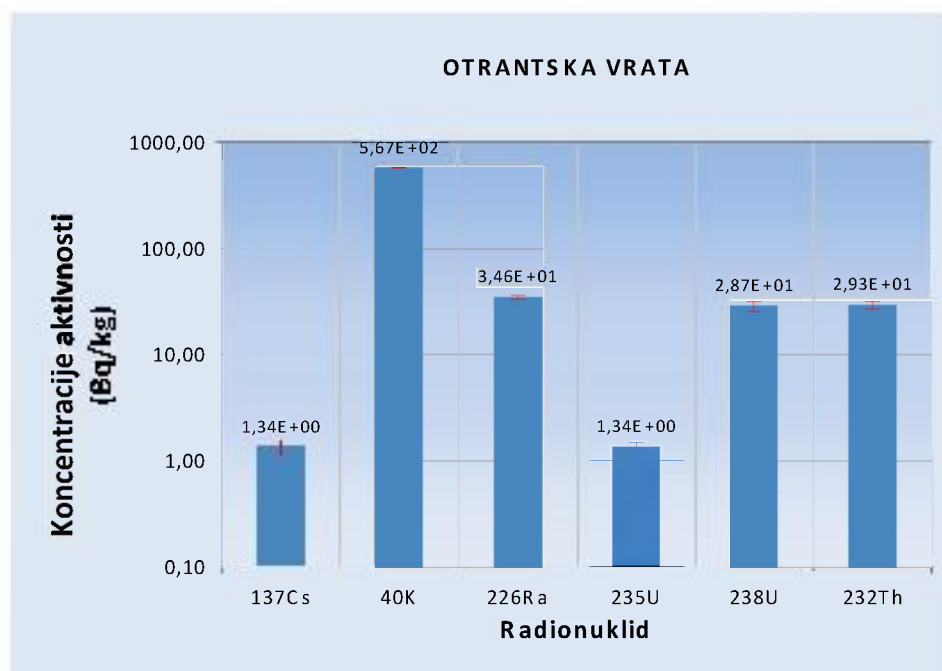
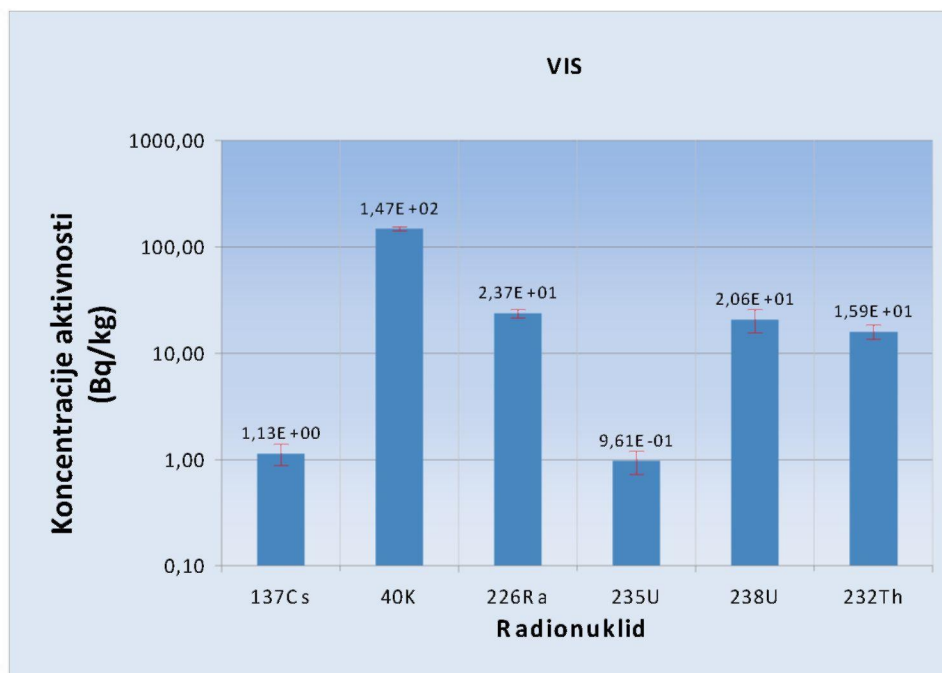


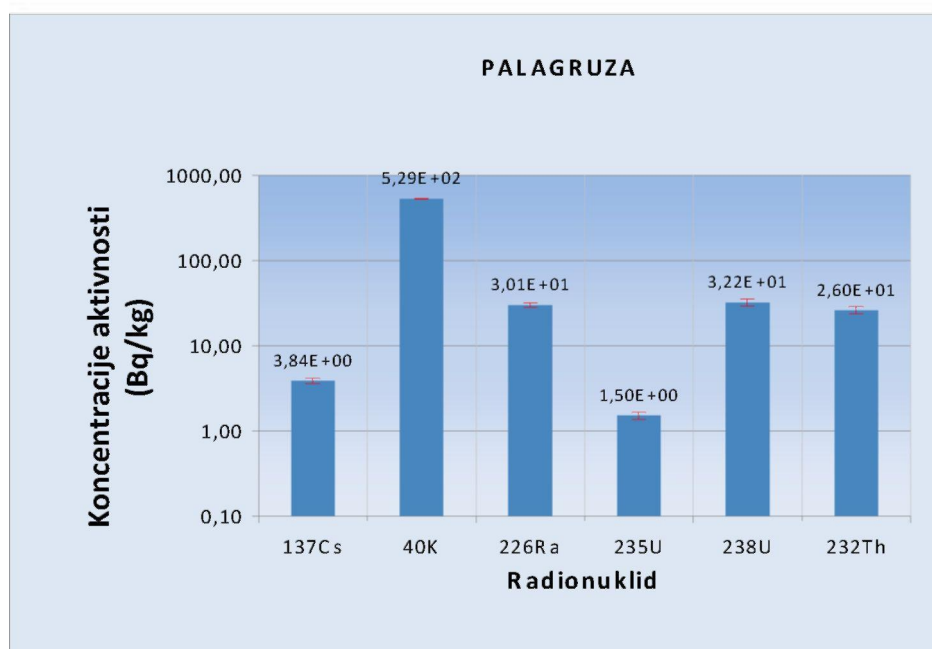
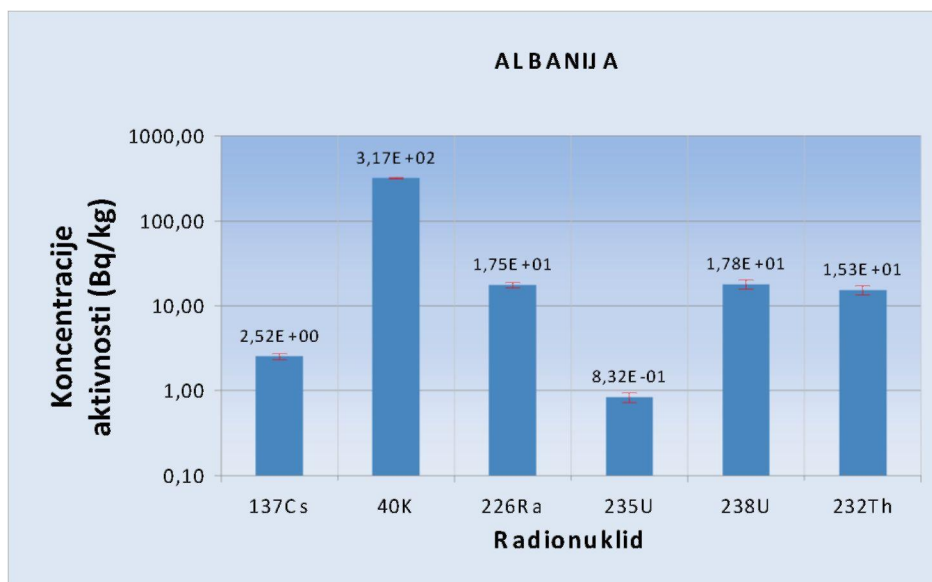


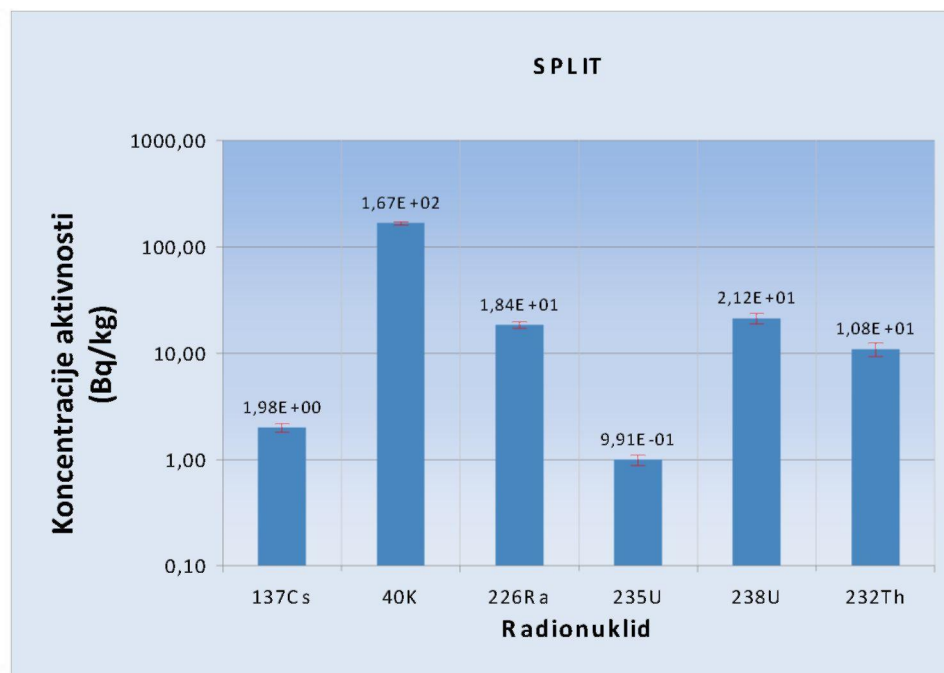
Koncentracije aktivnosti za uzorke sedimenata uzetih grabom  
(prikaz po radionuklidima i lokacijama)

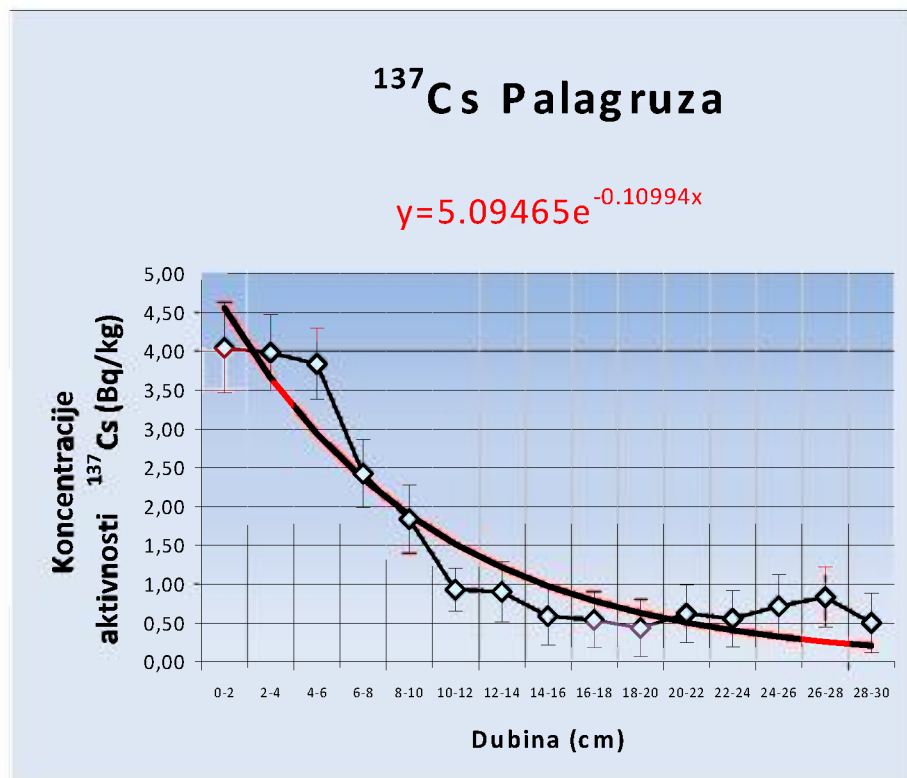
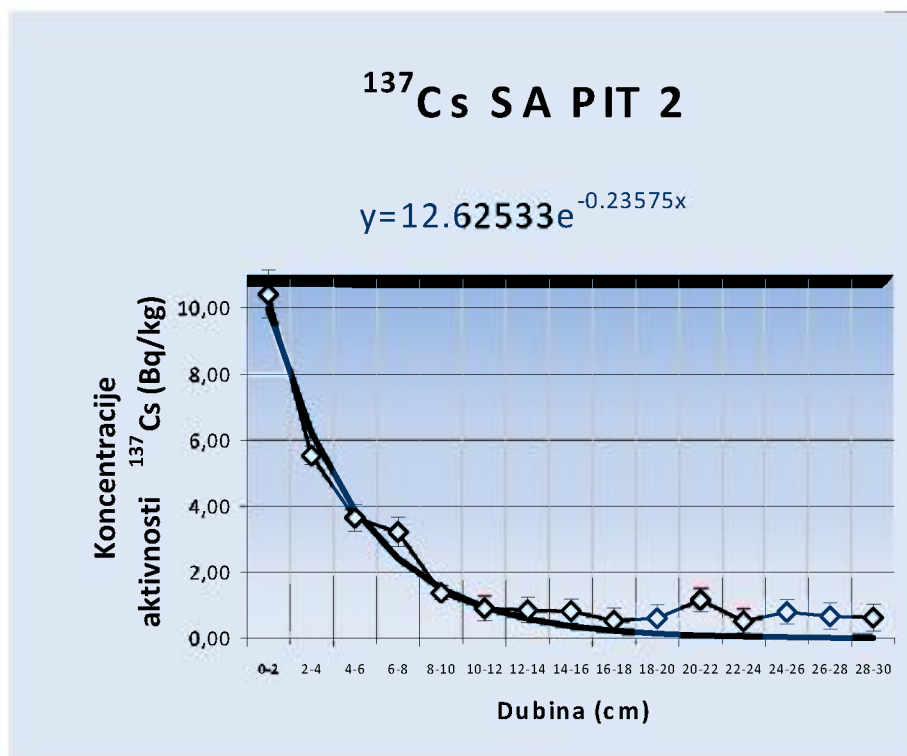
Koncentracije aktivnosti za uzorke sedimenata uzetih grabom  
(prikaz po radionuklidima i lokacijama)

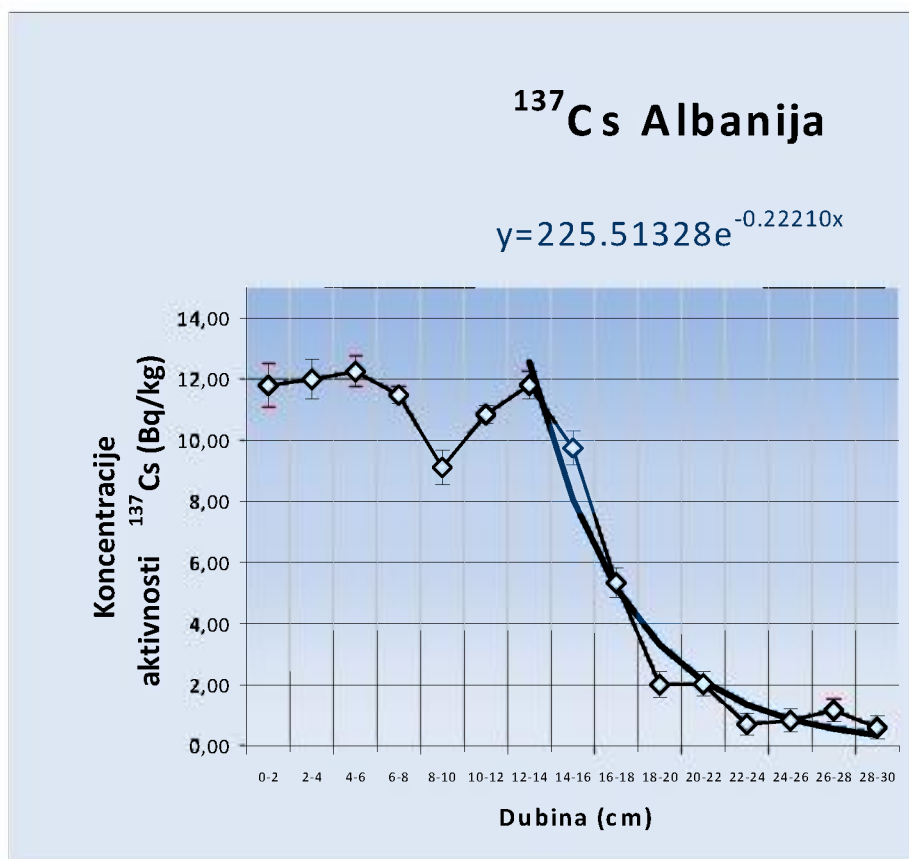
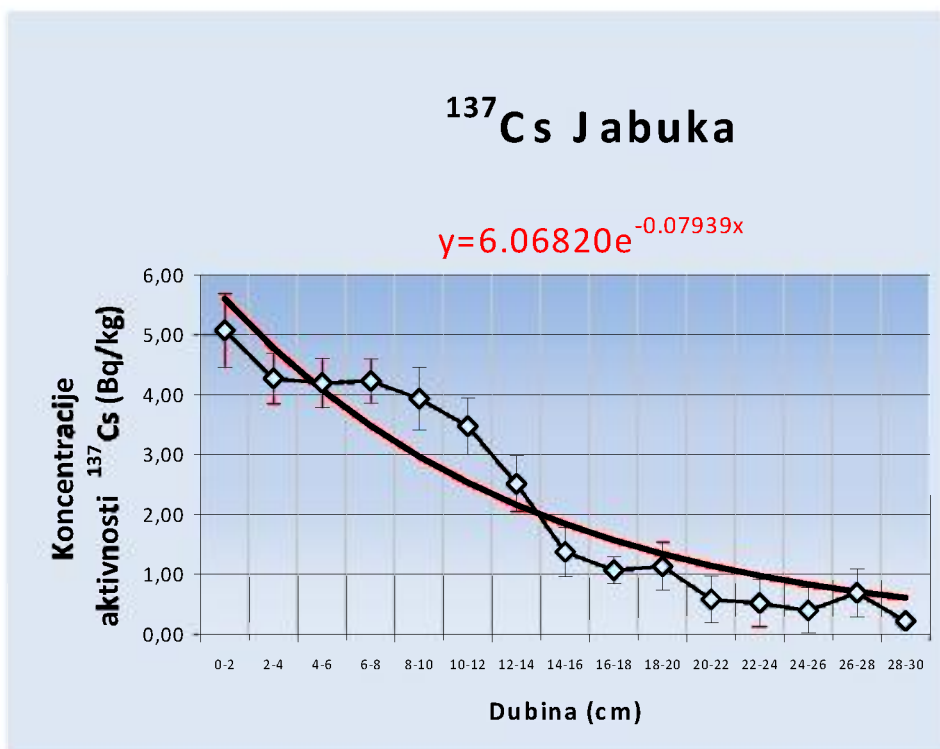
Koncentracije aktivnosti za uzorke sedimenata uzetih grabom  
(prikaz po radionuklidima i lokacijama)

Koncentracije aktivnosti za uzorke sedimenata uzetih grabom  
(prikaz po radionuklidima i lokacijama)

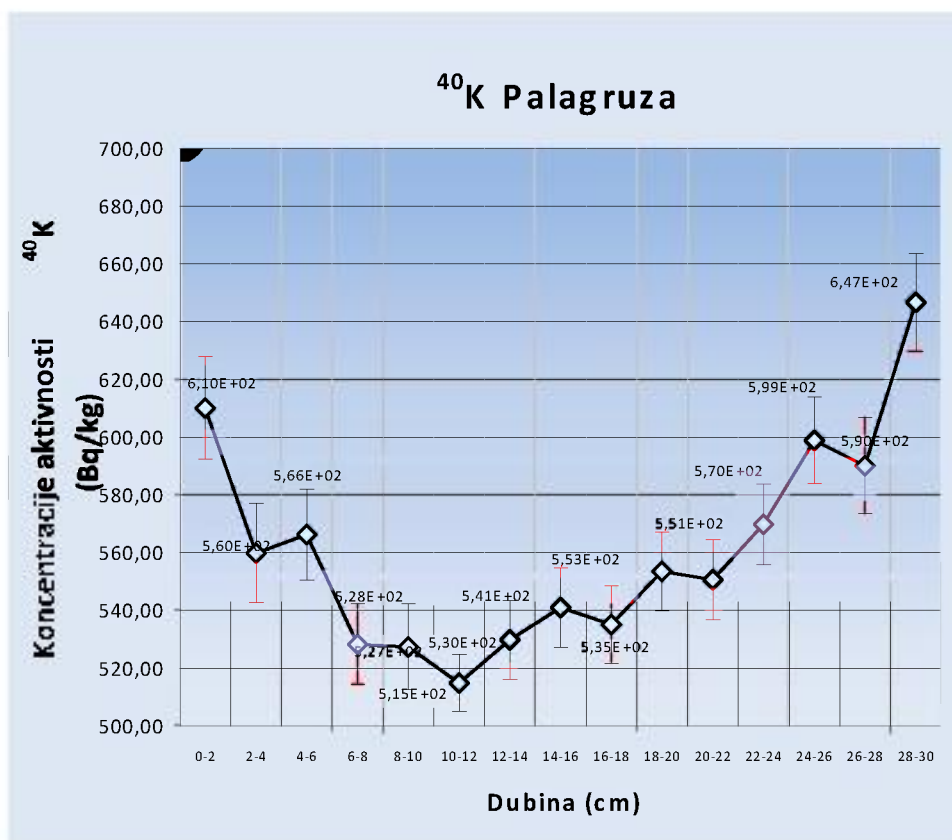
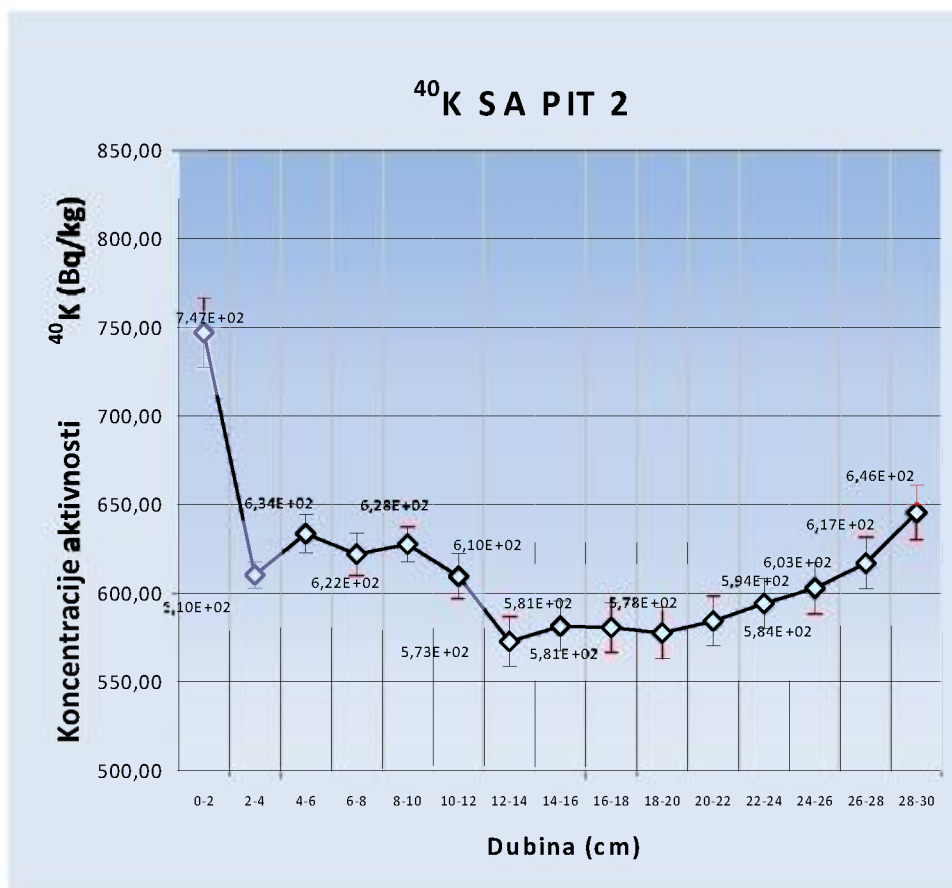
Koncentracije aktivnosti za uzorke sedimenata uzetih grabom  
(prikaz po radionuklidima i lokacijama)

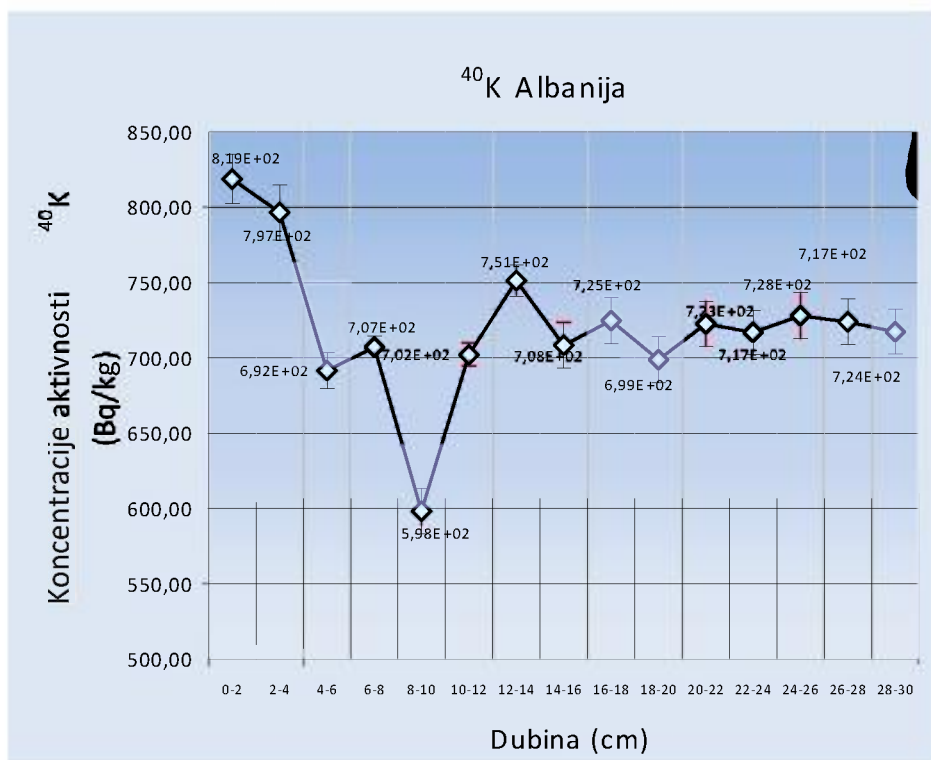
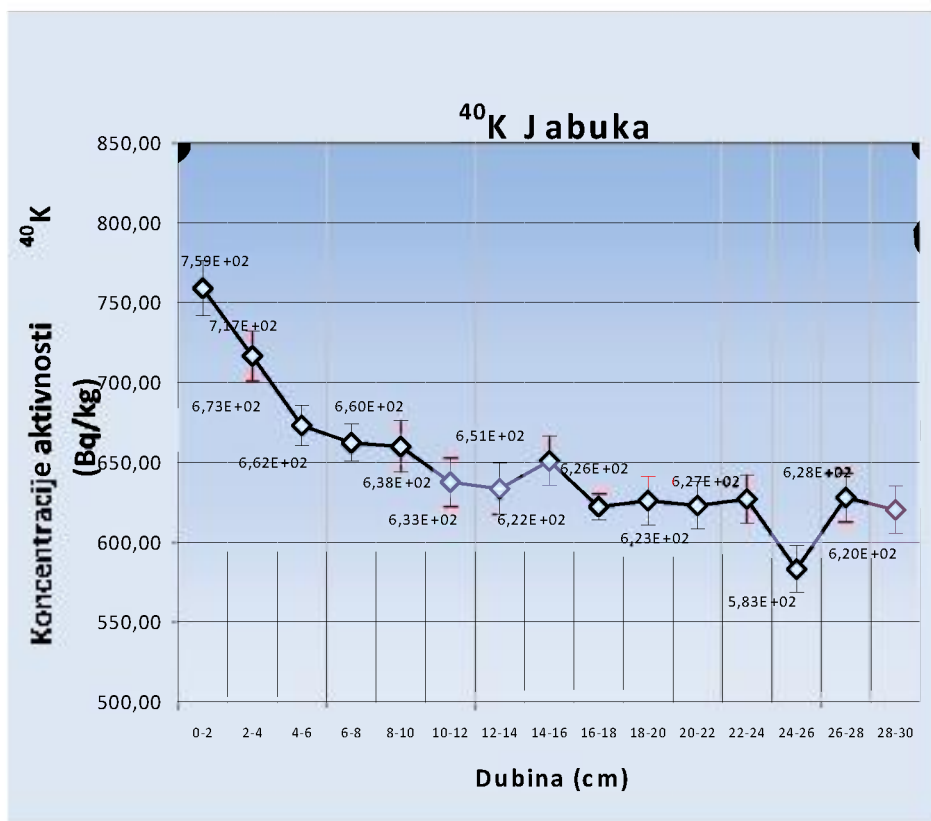
Koncentracije aktivnosti za uzorke sedimenata uzetih grabom  
(prikaz po radionuklidima i lokacijama)

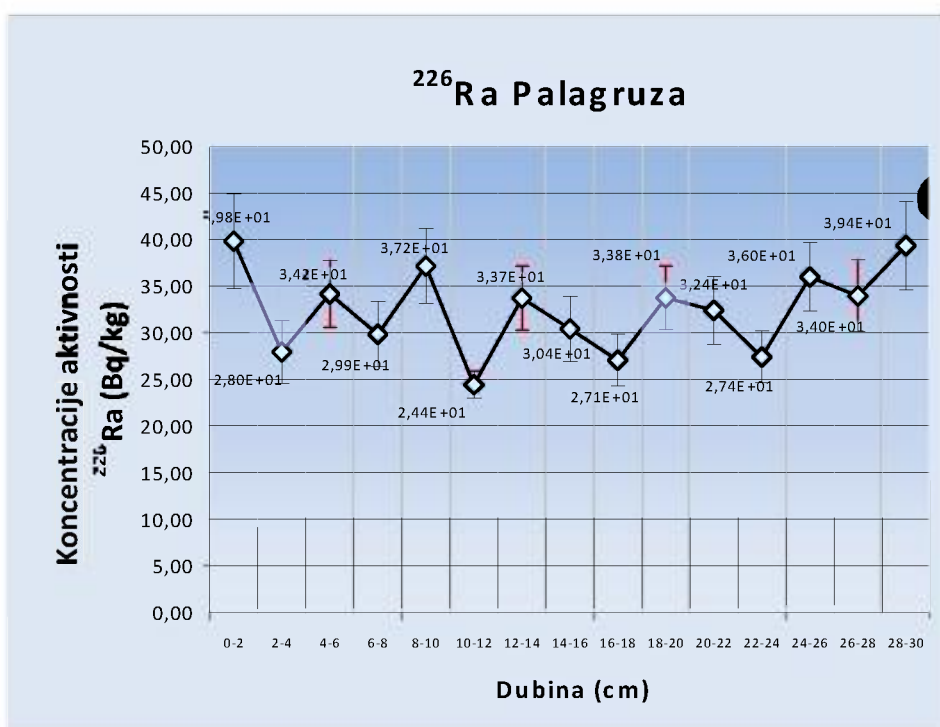
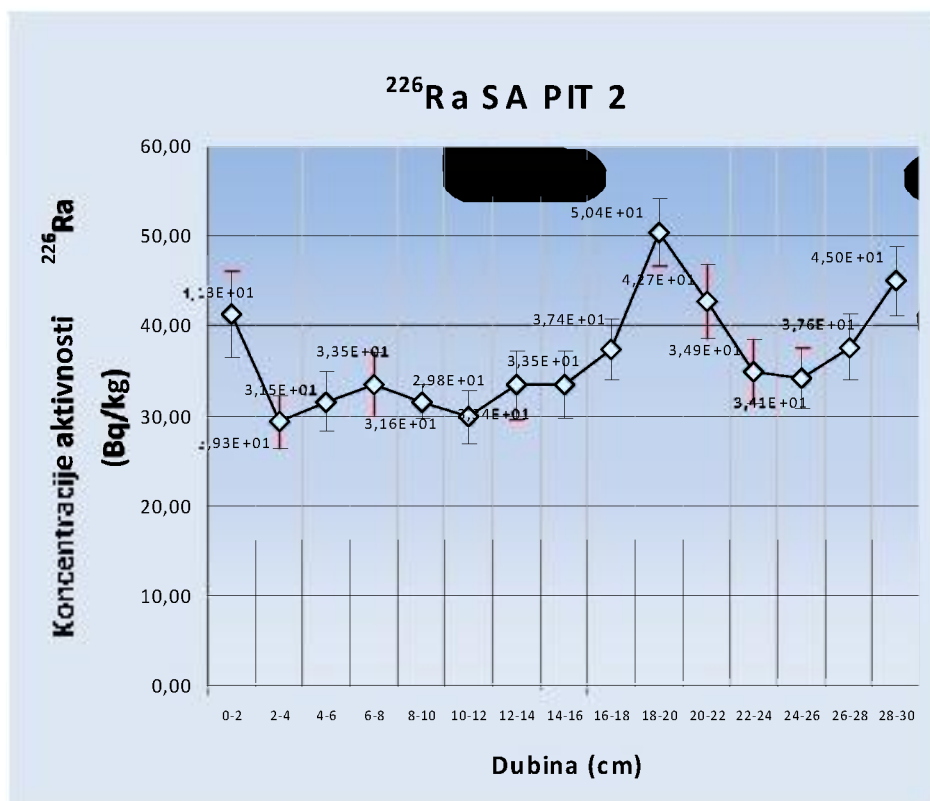
Koncentracija aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  (Bq/kg) po lokacijama

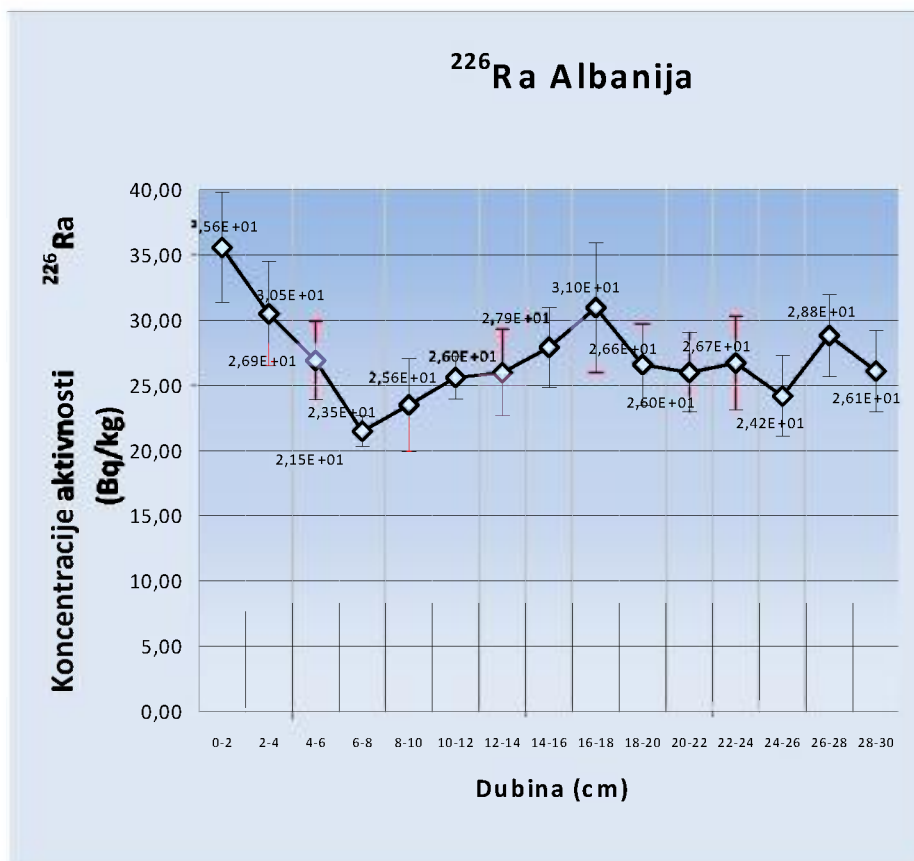
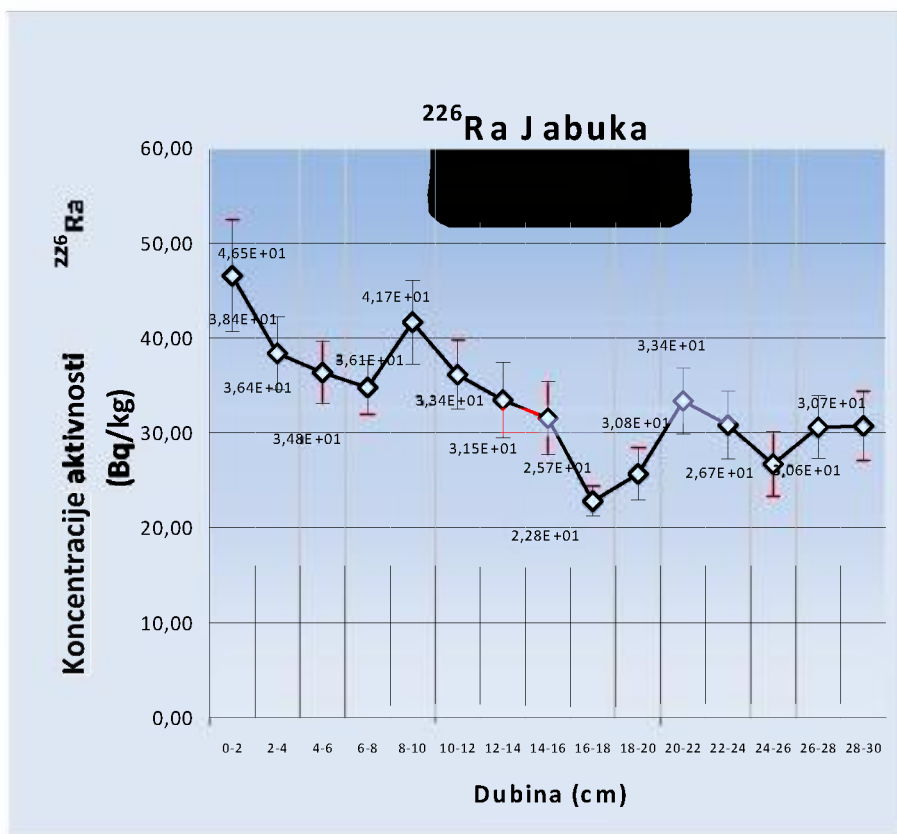
Koncentracija aktivnosti  $^{137}\text{Cs}$  (Bq/kg) po lokacijama

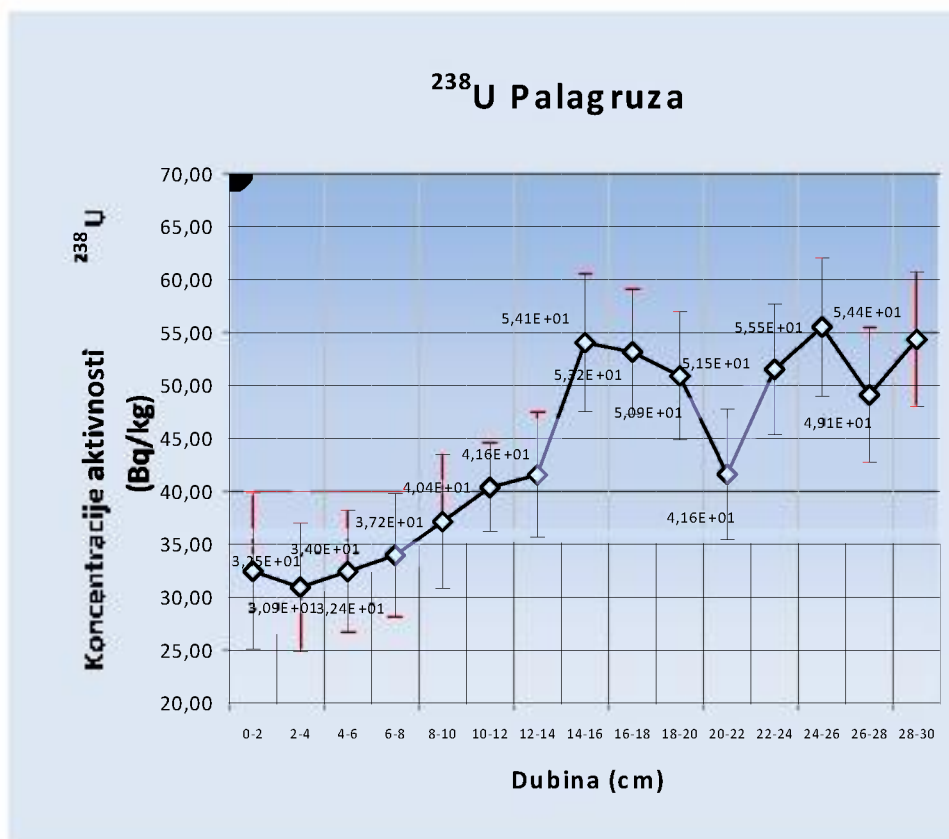
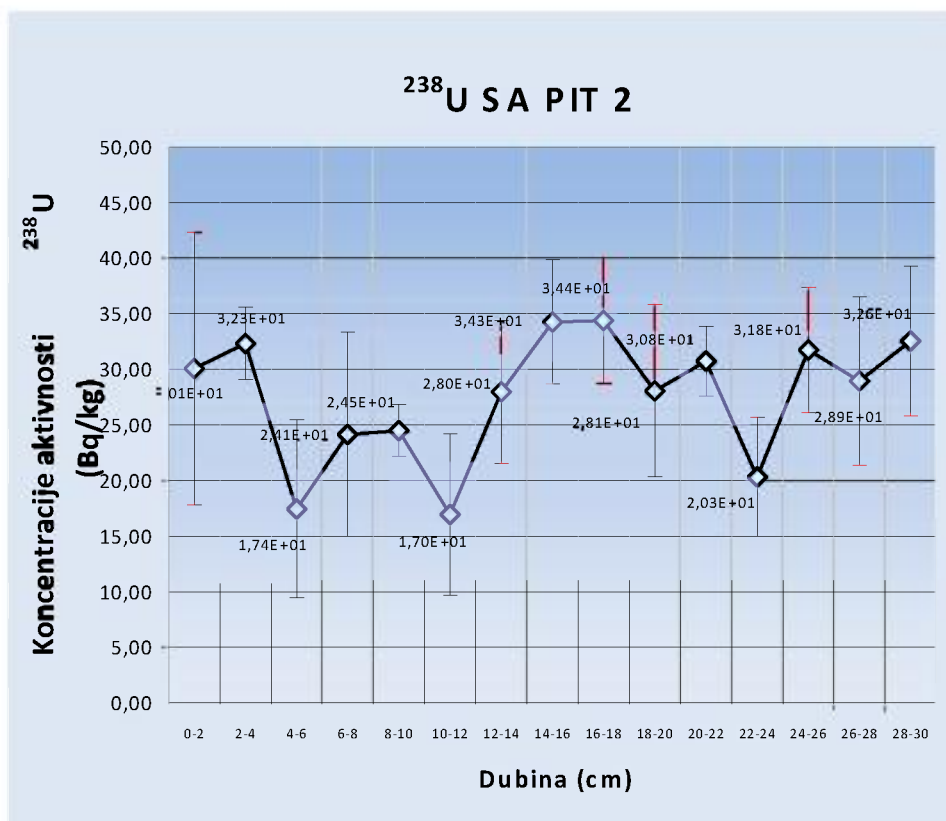


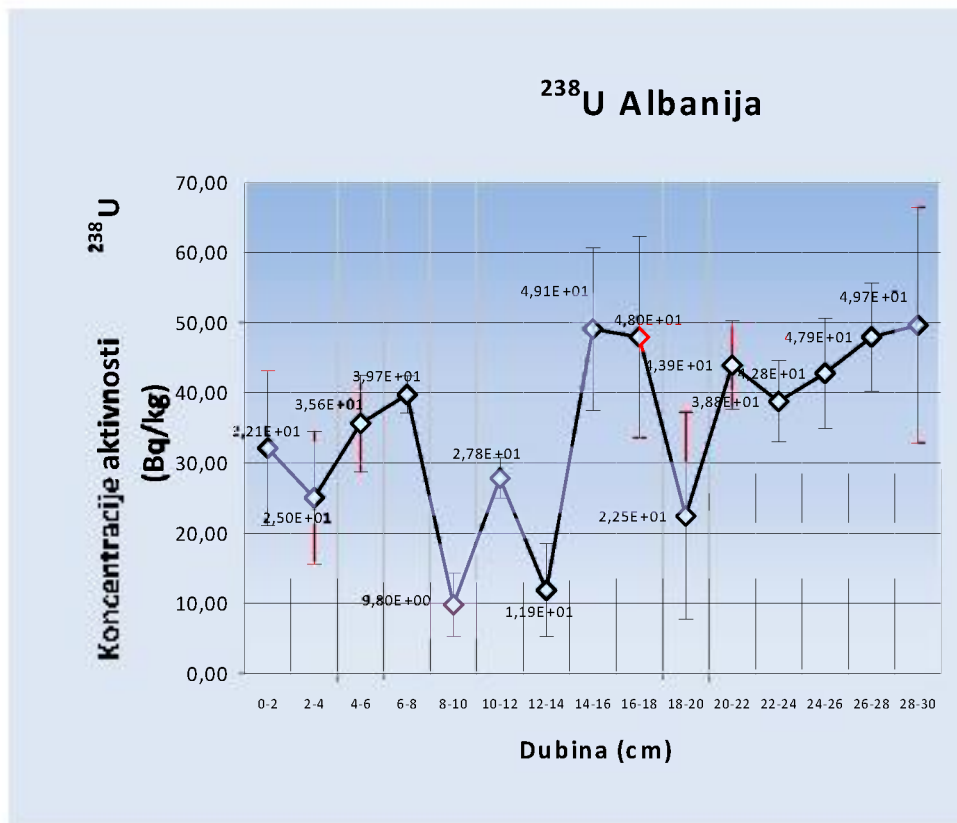
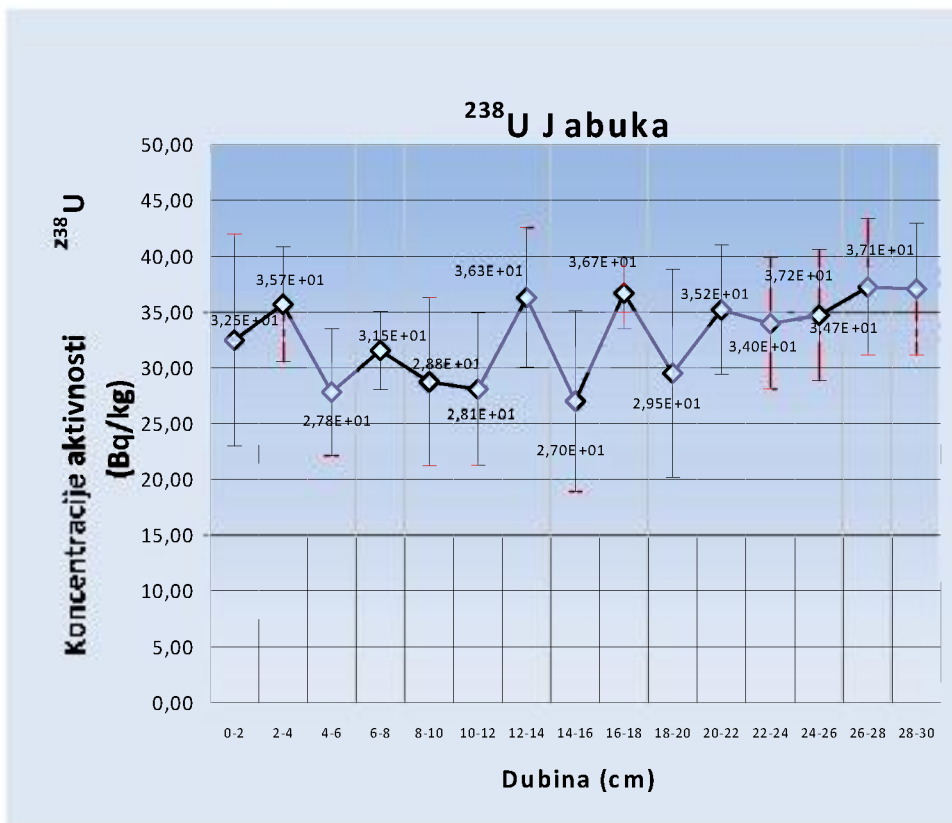
Koncentracija aktivnosti  $^{40}\text{K}$  (Bq/kg) po lokacijama

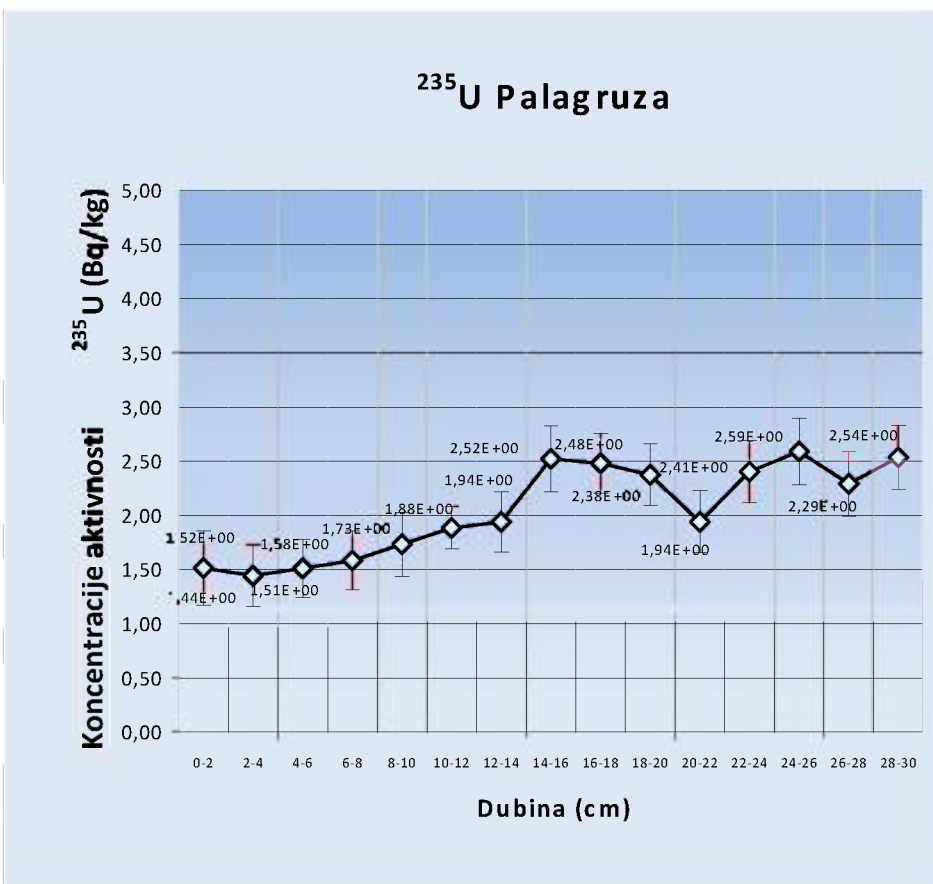
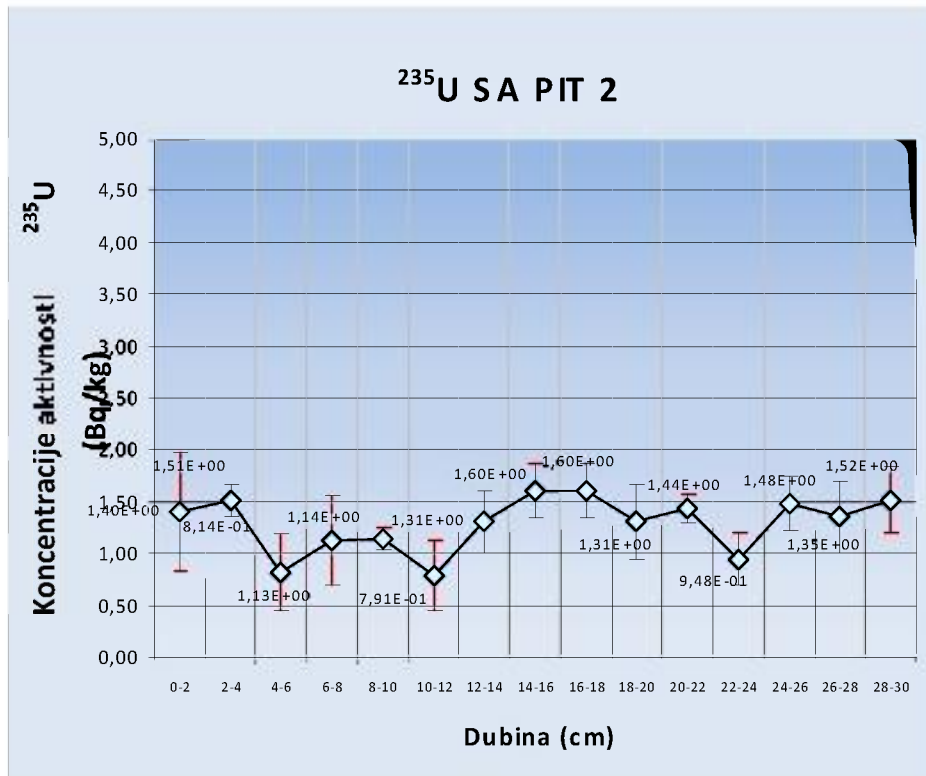
Koncentracija aktivnosti  $^{40}\text{K}$  (Bq/kg) po lokacijama

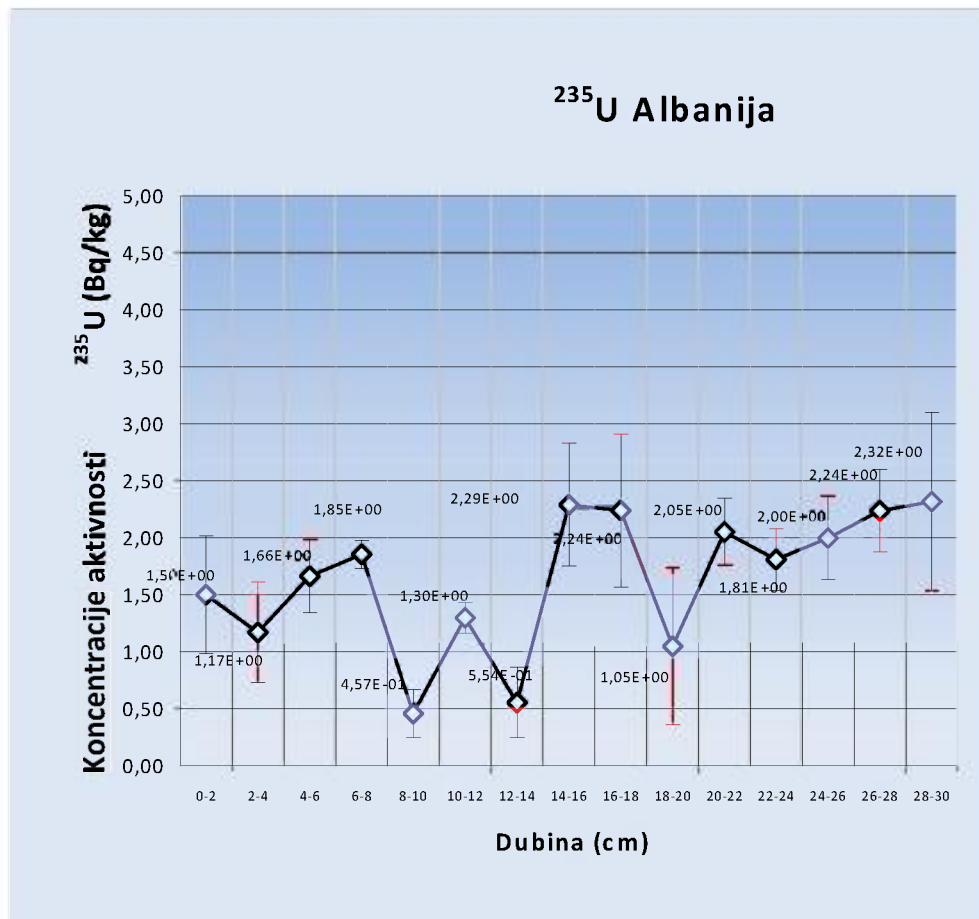
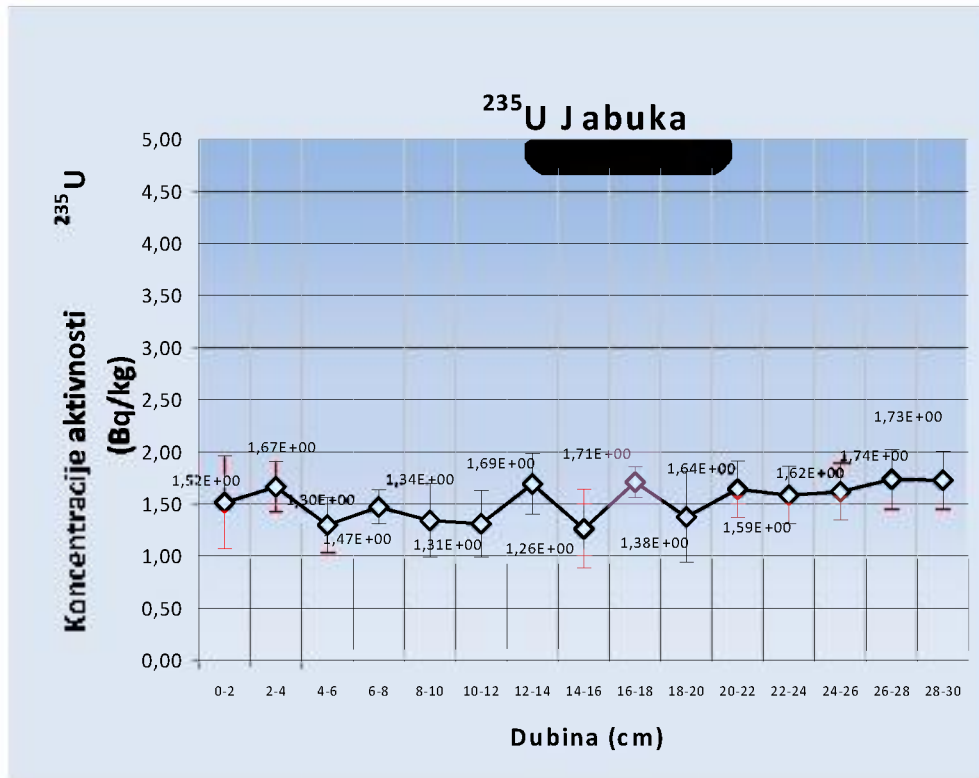
Koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  (Bq/kg) po lokacijama

Koncentracija aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  (Bq/kg) po lokacijama

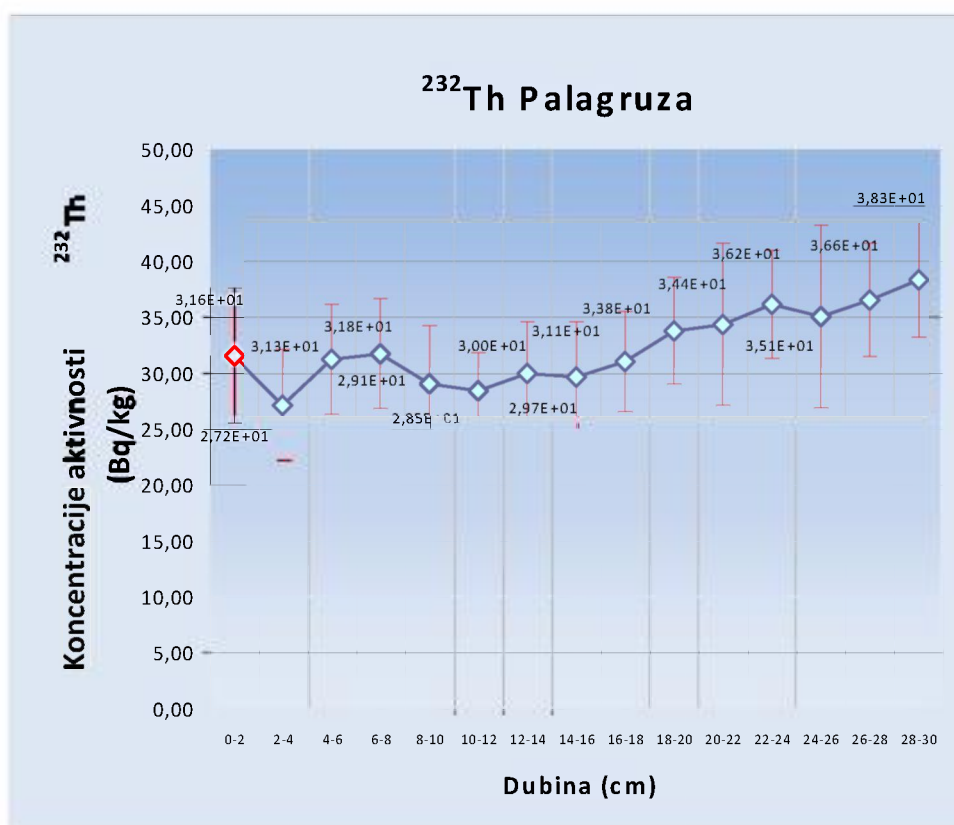
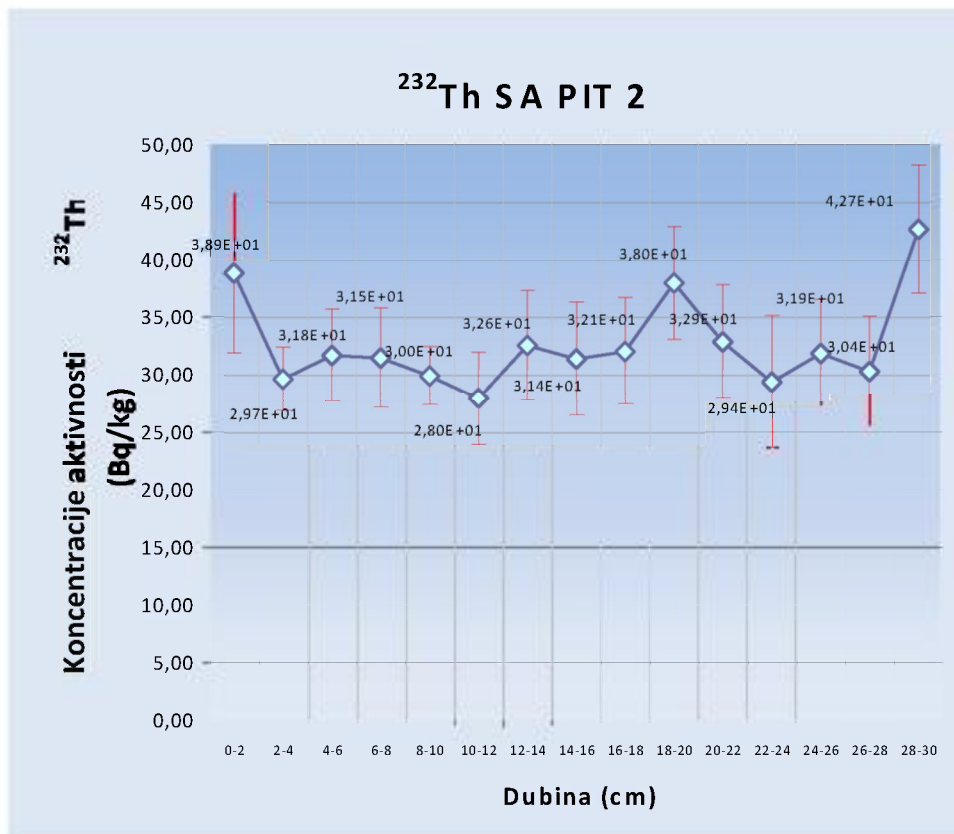
Koncentracija aktivnosti  $^{238}\text{U}$  (Bq/kg) po lokacijama

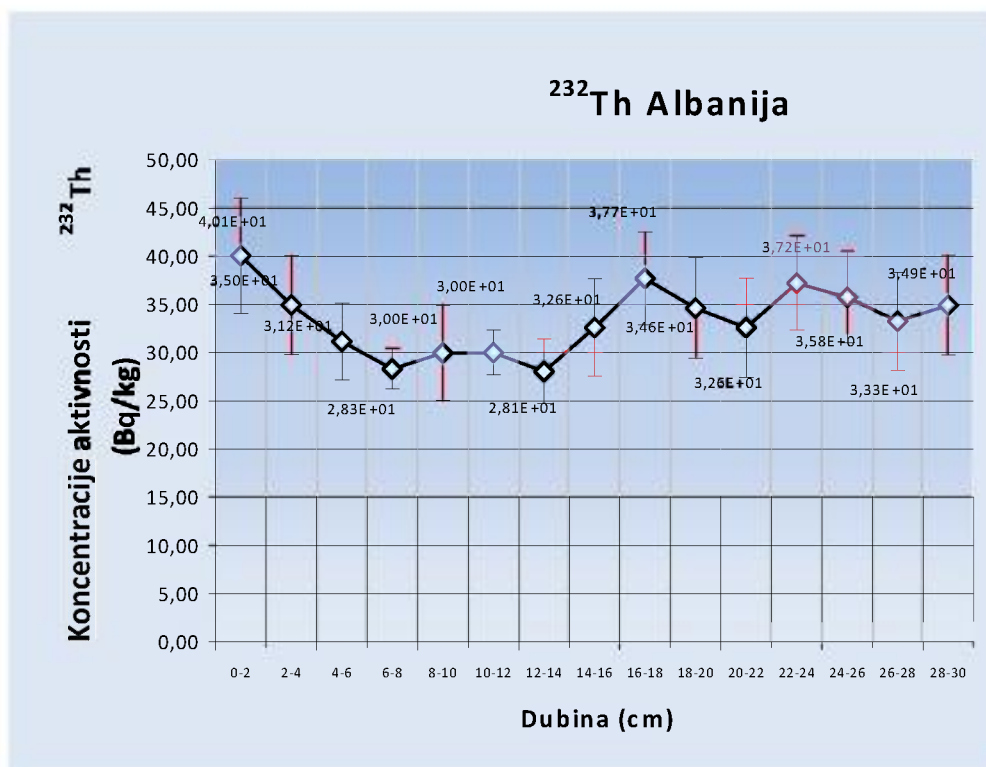
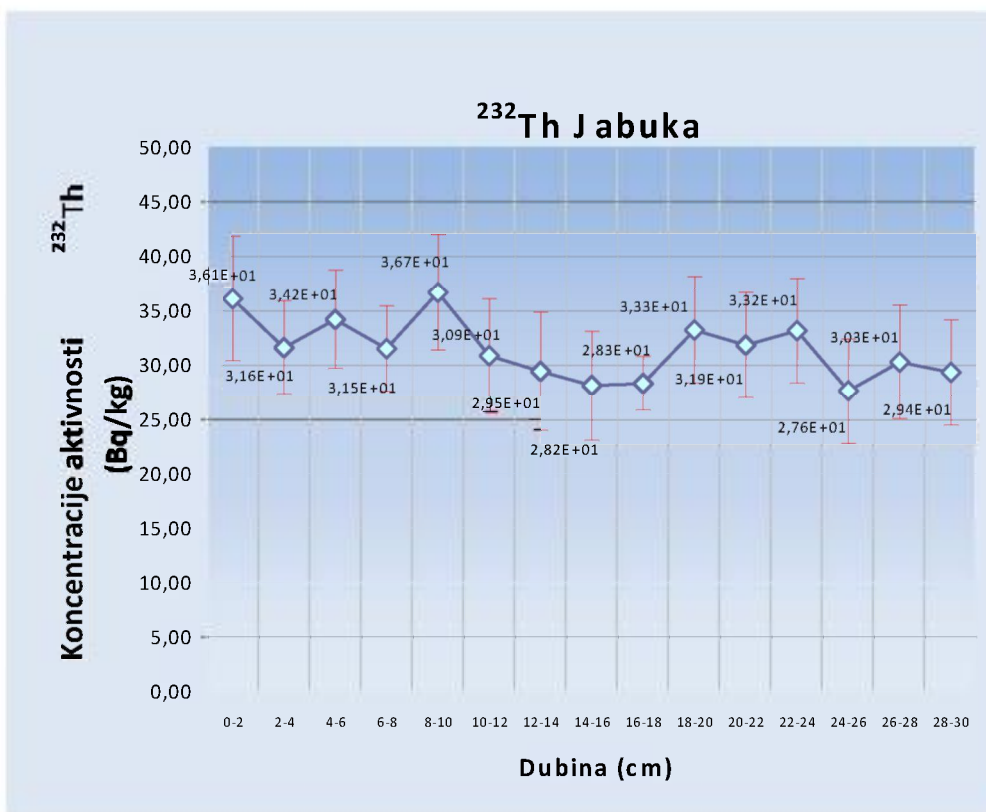
Koncentracija aktivnosti  $^{238}\text{U}$  (Bq/kg) po lokacijama

Koncentracija aktivnosti  $^{235}\text{U}$  (Bq/kg) po lokacijama

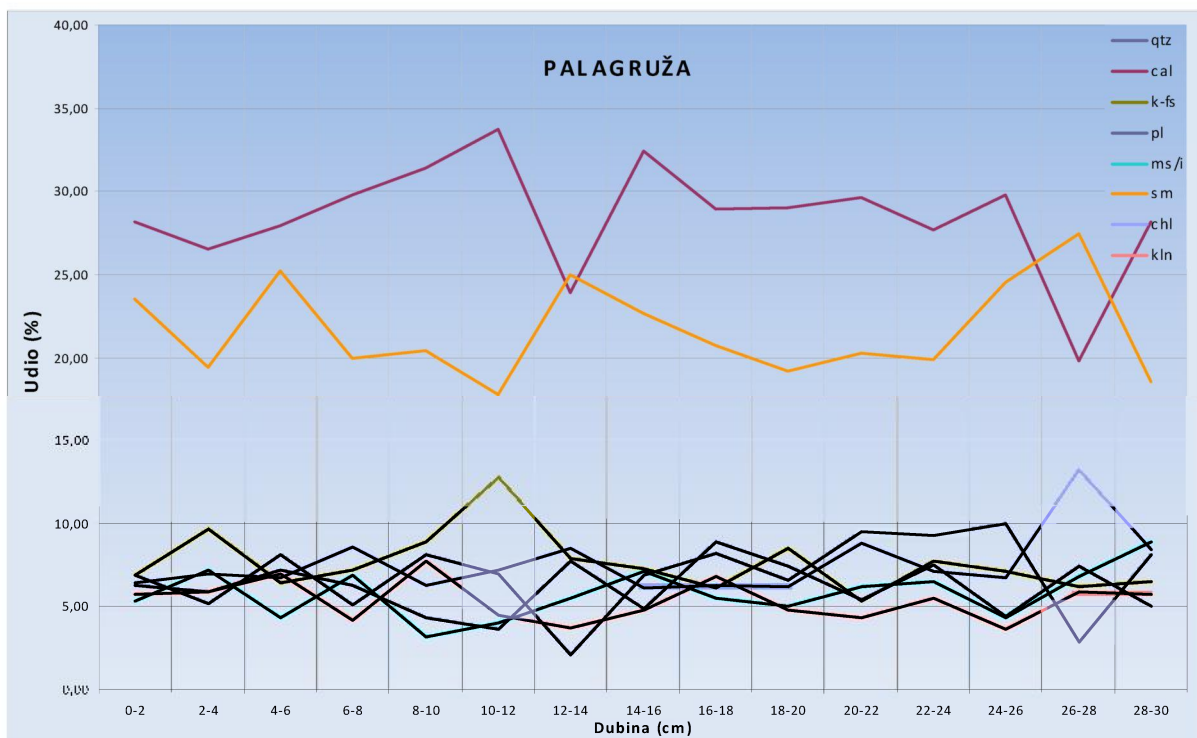
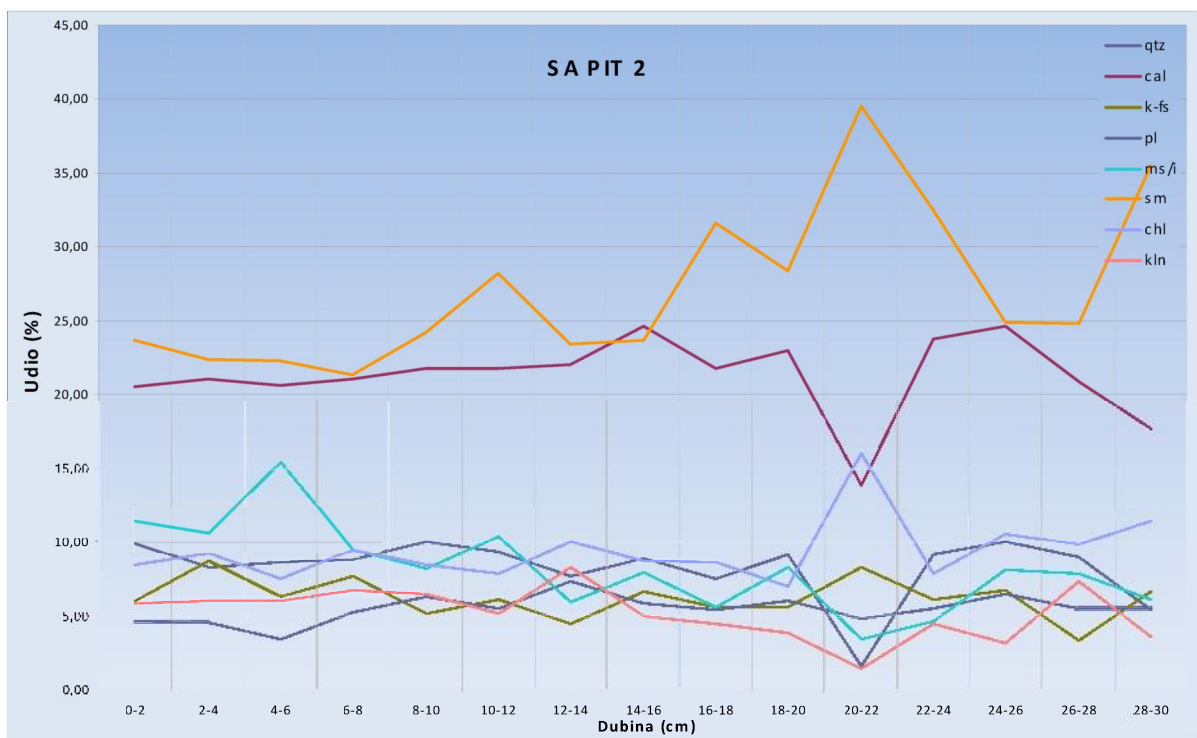
Koncentracija aktivnosti  $^{235}\text{U}$  (Bq/kg) po lokacijama



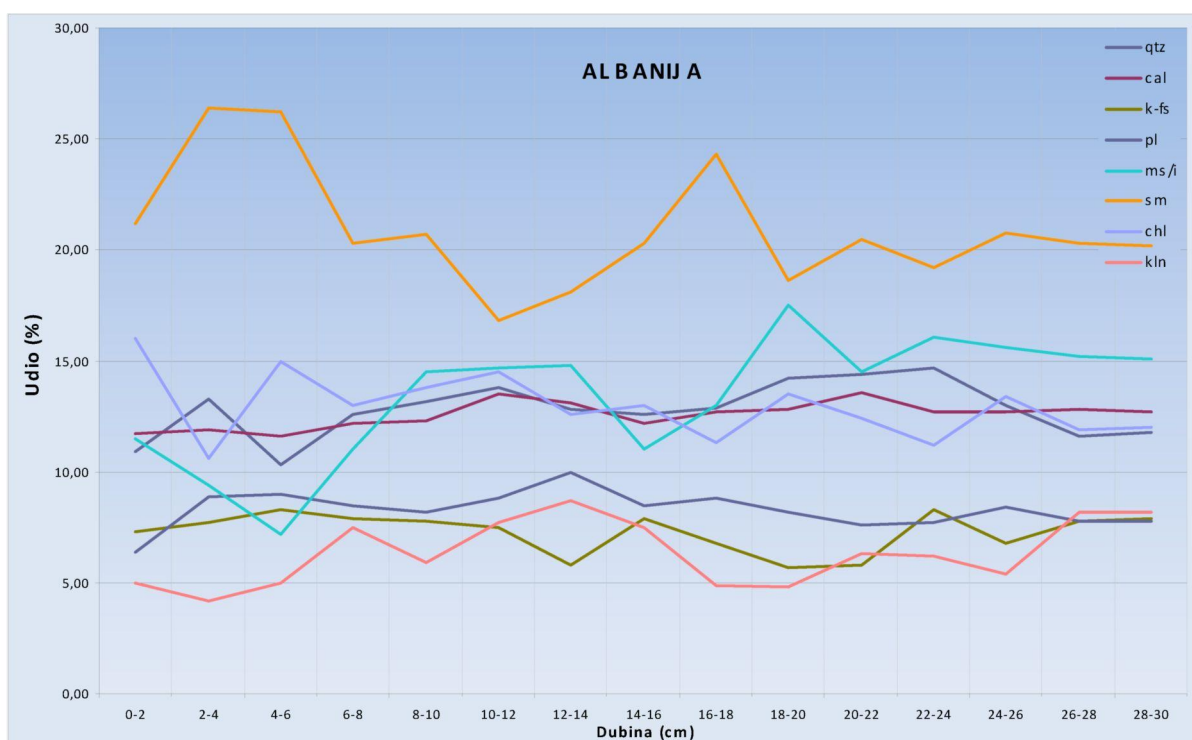
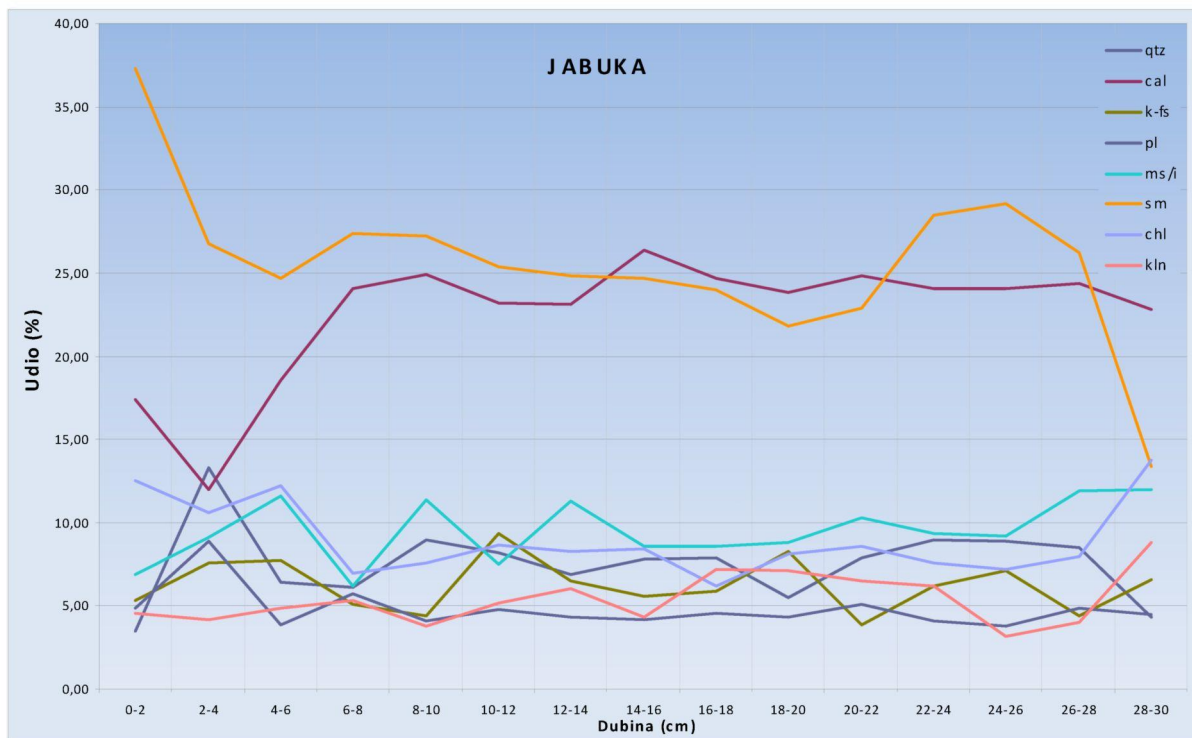
Koncentracija aktivnosti  $^{232}\text{Th}$  (Bq/kg) po lokacijama

Koncentracija aktivnosti  $^{232}\text{Th}$  (Bq/kg) po lokacijama

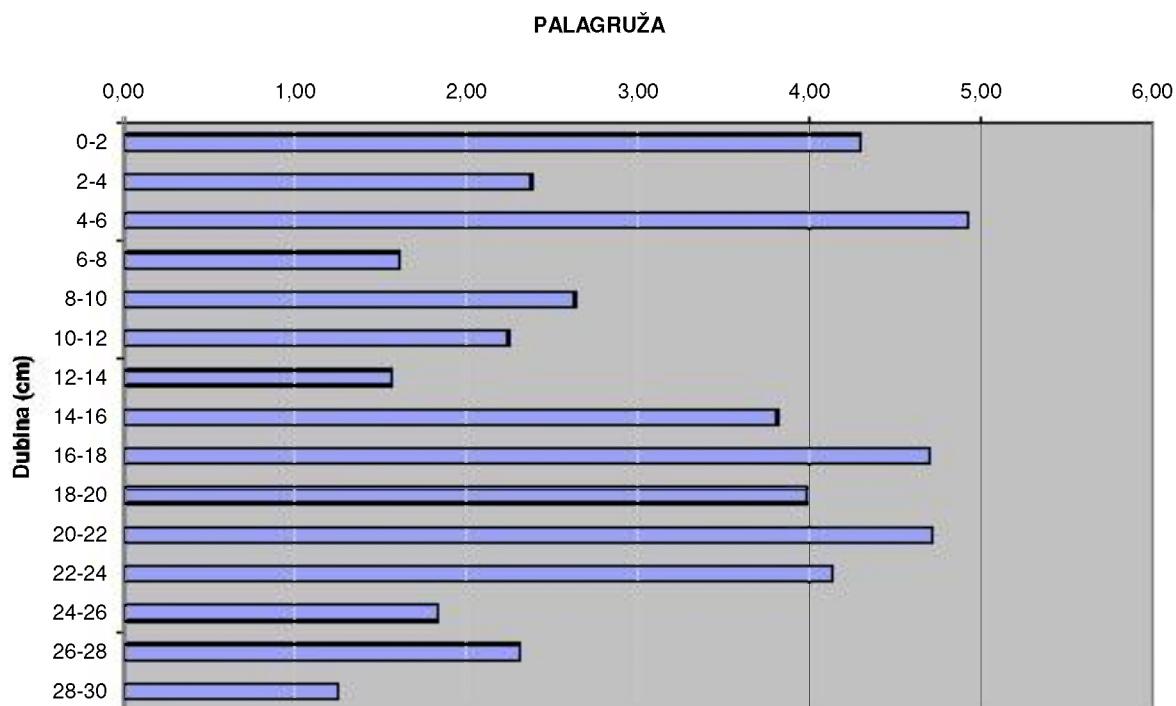
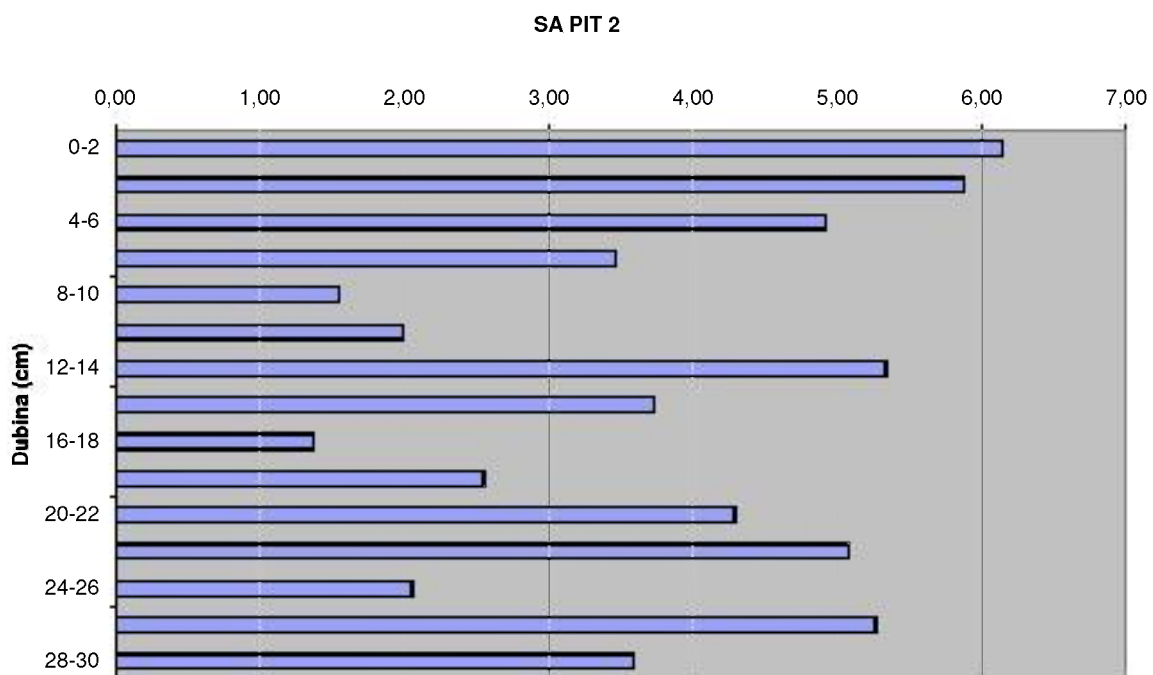
Mineraloški sastav profila po lokacijama



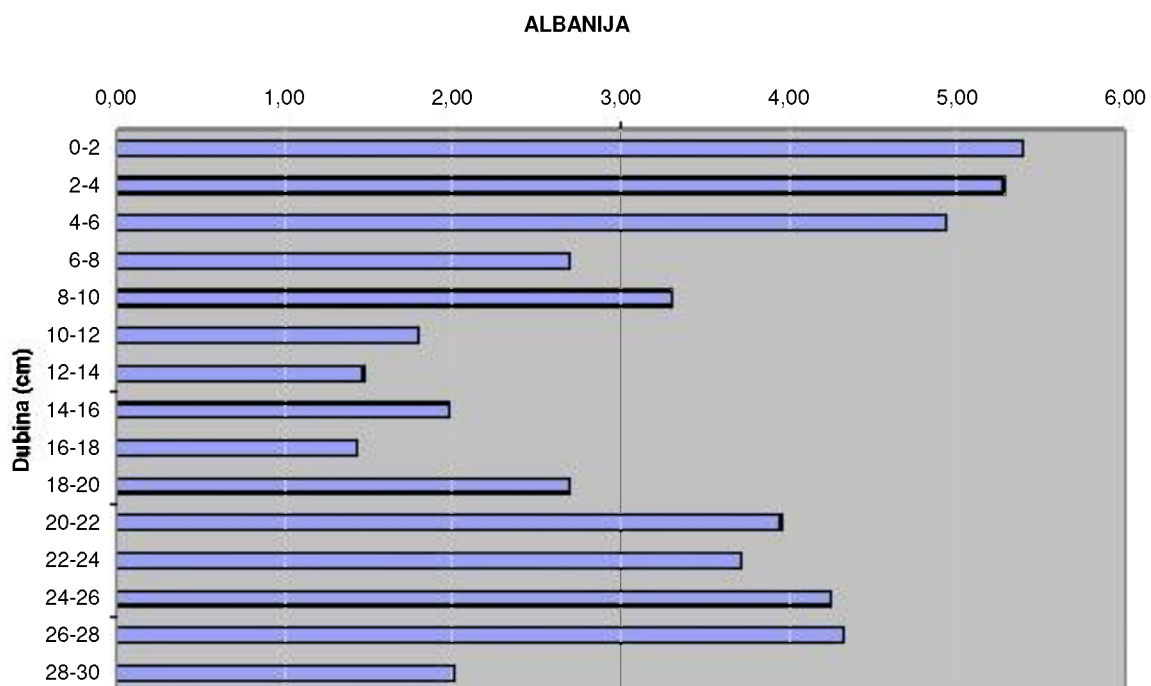
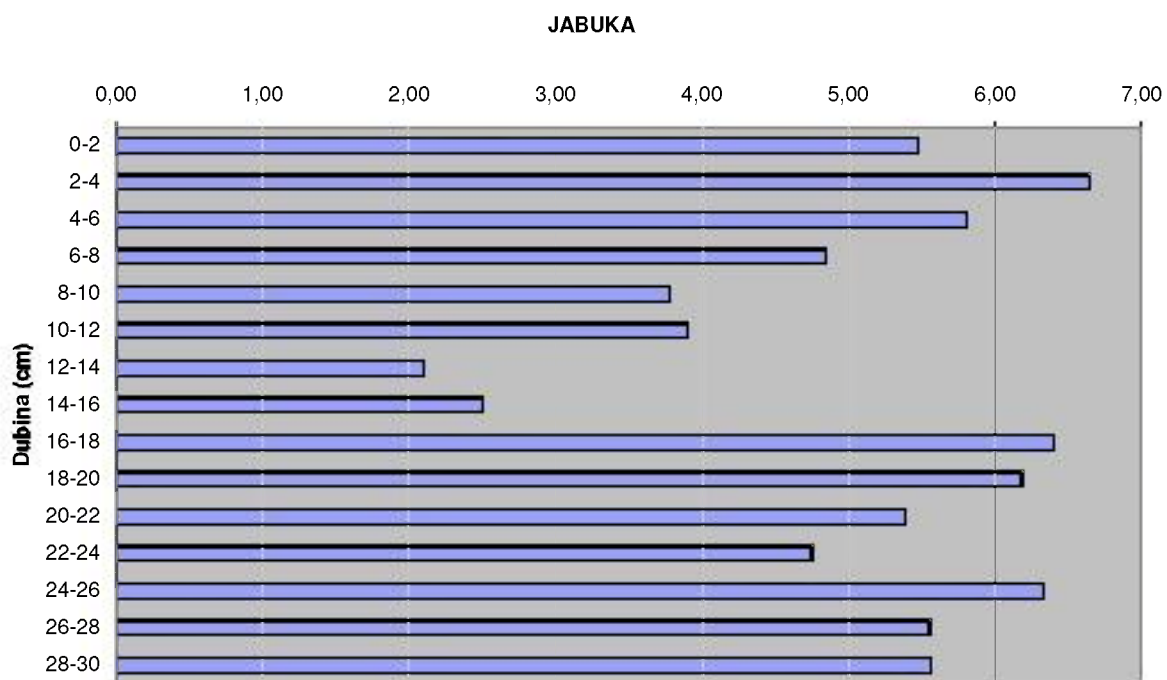
Mineraloški sastav profila po lokacijama



## Organska tvar u postocima po svim lokacijama



## Organska tvar u postocima po svim lokacijama



---

## 7. ŽIVOTOPIS

Branko Petrinc je rođen 10. ožujka 1978. godine u Zagrebu, oženjen je i otac djevojčice Eme. Osnovnoškolsko obrazovanje završio je u Posavskim Bregima, a srednjoškolsko u Tehničkoj školi Ruđera Boškovića u Zagrebu.

2003. godine diplomirao je na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Nakon odslužene vojne obveze iste se godine zaposlio na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada kao asistent – znanstveni novak. Poslijediplomski studij prirodnih znanosti iz područja medicinske fizike upisuje 2004. godine na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Svoje stručno znanje iz područja radioekologije i zaštite od zračenja te organizacijske sposobnosti usavršavao je na brojnim konferencijama, simpozijima te radionicama u organizaciji Hrvatskoga društva za zaštitu od zračenja (HDZZ), Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA), Instituta za transuranijske elemente (ITU), Hrvatske akreditacijske agencije (HAA), Međunarodnog istraživačkog centra (JRC) te Američkog ministarstva obrane i FBI-a.

Aktivan je član nekoliko nevladinih udruga, zamjenik predsjednika Gradskog vijeća Grada Ivanić-Grada te predsjednik Vatrogasne zajednice grada Ivanić-Grada, kao i predstavnik za kvalitetu Vatrogasne postrojbe Ivanić-Grada.

---

## 8. POPIS RADOVA

### Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. Franić, Zdenko; Šega, Krešimir; Petrinec, Branko; Marović, Gordana. **Long-term investigations of post-Chernobyl radiocaesium in fallout and air in North Croatia.** // *Environmental Monitoring and Assessment* 148 (2009), 1-4; str. 315-323.
2. Bituh, Tomislav; Petrinec, Branko; Marović, Gordana; Senčar, Jasminka; Gospodarić, Iva. **Ra-226 and Ra-228 in Croatian Rivers.** // *Collegium Antropologicum* 32 (2008), 2; str. 105-108.
3. Franić, Zdenko; Petrinec, Branko; Marović, Gordana; Franić, Zrinka. **Radiocaesium Activity Concentrations in Potatoes in Croatia after the Chernobyl Accident and Dose Assessment.** // *Journal of Environmental Science and Health - Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 42 (2007), 2; str. 211-217.
4. Bituh, Tomislav; Marović, Gordana; Petrinec, Branko; Senčar, Jasminka; Franulović, Iva. **Natural Radioactivity of <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra in Thermal and Mineral Waters in Croatia.** // *Radiation protection dosimetry* (2009).
5. Petrinec, Branko; Franić, Zdenko; Leder, N.; Tsabaris, C.; Bituh, Tomislav; Marović, Gordana. **Gamma radiation and dose rate investigations on the Adriatic islands of magmatic origin.** // *Radiation Protection Dosimetry*, 10.1093/rpd/ncp302. (2010).

### Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Franić, Zdenko; Petrinec, Branko. **Marine Radioecology and Waste Management in the Adriatic.** // *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 57 (2006), 3; str. 347-352.

### Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. Franić, Zdenko; Marović, Gordana; Petrinec, Branko; Kubelka, Dragan. **<sup>137</sup>Cs Activity**



---

**Concentrations in Adriatic Mussels and Musky Octopuses and Dose Assessment.** // *Proceedings of the 12th International Congress of the IRPA* ;. Buenos Aires : IRPA, 2008.

2. Marović, Gordana; Franić, Zdenko; Senčar, Jasminka; Petrincec, Branko; Bituh, Tomislav; Kovač, Jadranka. **Natural Radionuclides in Coal and Waste Material Originating from Coal Fired Power Plant.** // *Proceedings of the 12th International Congress of the IRPA* ;. Buenos Aires : IRPA, 2008.

3. Petrincec, Branko; **Franić, Zdenko. Radiocezij u neobrađenom tlu na nekim lokacijama u Republici Hrvatskoj.** // *Zbornik radova 6. simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja = Proceedings of the Sixth Symposium of the Croatian Radiation Protection Association*; Zagreb : Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja, 2005. str. 345-350.

#### **Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom**

1. Bituh, Tomislav; Petrincec, Branko; Marović, Gordana; Senčar, Jasminka; Gospodarić, Iva. **226Ra i 228Ra u rijekama Hrvatske.** // *Zbornik radova VII. simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja s međunarodnim sudjelovanjem*; Zagreb : HDZZ-CRPA, 2008. str. 236-241.

2. Petrincec, Branko; Franić, Zdenko; Bituh, Tomislav; Senčar, Jasminka; Marović, Gordana. **Terenska gamaspektrometrija srednjodalmatinskih otoka.** // *Zbornik radova VII. simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja s međunarodnim sudjelovanjem*; Zagreb : HDZZ-CRPA, 2008. str. 215-221.

#### **Radovi u zbornicima skupova bez recenzije**

1. Bituh, Tomislav; Petrincec, Branko; Marović, Gordana; Senčar, Jasminka. **226Ra in some Croatian rivers.** // *Regional and Global Aspects of Radiation Protection IRPA Regional Congress for Central and Eastern Europe; Final Programme and Full papers*; Brasov : IRPA, RSRP, 2007. T9 P-4 / 1-4.

---

**Sažeci u zbornicima skupova**

1. Bituh, Tomislav; Marović, Gordana; Petrinc, Branko; Senčar, Jasminka; Gospodarić, Iva. **Natural Radioactivity in Thermal Water in North-West Croatia.** // *Proceedings of the 12th International Congress of the IRPA*; Buenos Aires : IRPA, 2008.
2. Petrinc, Branko; Franić, Zdenko; Marović, Gordana.  **$^7\text{Be}$  and  $^{137}\text{Cs}$  activity concentrations in air and fallout in Zagreb air.** // *Radiation protection : From Knowledge to action; Second european IRPA Congress on Radiation Protection Proceedings of full papers CD Rom*; Pariz : IRPA, 2006. P-192.
3. Petrinc, Branko; Franić, Zdenko; Marović, Gordana; Senčar, Jasminka.  **$^{137}\text{Cs}$  in air and radioactive fallout in zagreb after chornobyl accident.** // *Abstract Book Marie Curie Workshop 2006 in Croatia and Serbia Celebrating 150th Anniversary of the birth of Nikola Tesla*; Beograd : Croatian Academy of Engineering ; Ministry of science and environmental Protection Serbia, 2006. 55.