

Rechten voorbehouden

Van interne verslagen zijn nadruk of aanhalingen
slechts toegestaan met uitdrukkelijke toestemming
van het NIOZ.

De uraan concentratie in Noordzee, Waddenzee en IJsselmeer en in
het mondingsgebied van Rijn en Maas

door

J. Struys

Intern verslag

over

werkzaamheden verricht als bijvak chemische oceanografie
in het tijdvak Maart tot Oktober 1975

aan

het NIOZ te Texel

voor

Prof. Dr. H. Postma

onder supervisie van

A.J. van Bennekom



NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

VERSLAGEN

nummer 1976 - 3

De uraan concentratie in Noordzee, Waddenzee en IJsselmeer en in
het mondingsgebied van Rijn en Maas

door

J. Struijs

Intern verslag

Inhoud:

I. Summary en Samenvatting	1 - 2
II. Inleiding	3
III. Methode	4
a. Overwegingen bij de keuze van de analysemethode .	4
b. Monsternamen en bewaren van monsters	7
c. Analyse van het monster	7
d. Controle van de methode	10
IV. Resultaten	10
a. De zuidelijke Noordzee	10
b. De Noorse geul	11
c. Rivieren in Nederland, het IJsselmeer	11
d. De Waddenzee	13
V. Discussie	15
VI. Literatuur	17
Tabellen en Figuren	

I. SUMMARY

Dissolved uranium was determined colorimetrically with Arsenazo-III at pH 1 after separation and concentration with Dowex A1 in the presence of CyDTA as a masking agent. The yield was 100% and the reproducibility about 0.3ppb.

The average concentrations, range and number of observations were in ppb

Rhine,	April & June	0.9 (0.6 - 1.7 ; 11)
IJssel lake,	August	1.2 (1.2 - 1.3 ; 3)
North Sea,		
Southern Bight	April & June	3.5 (2.5 - 5.1 ; 25)
Wadden Sea	July & September	3.2 (2.9 - 3.5 ; 19) .

The values for the Rhine and the IJssel Lake are relatively high, this is possibly related to the high use of phosphate fertilizers in the catchment area. The values for North Sea and Wadden Sea are not significantly different from the oceanic average of 3.3 ppb. There is no linear relationship between dissolved U and salinity in the Rhine estuary.

On the shallow Balgzand tidal flats the water at low tide contained 0.6 ppb U less than in the adjacent tidal inlet. Possibly the anoxic sediments in this region concentrate a detectable amount of dissolved U from the overlying sea water.

SAMENVATTING

Opgelost uranium werd colorimetrisch bepaald met Arsenazo-III by pH 1 na isolering en concentrering met Dowex A1 en CyDTA als maskerings reagens. De opbrengst was 100% en de reproduceerbaarheid ongeveer 0.3 ppb.

De gemiddelde concentraties, de range in ppb en het aantal waarnemingen waren.

Rijn,	april en juni	0.9 (0.6 - 1.7 ; 11)
IJsselmeer,	augustus	1.2 (1.2 - 1.3 ; 3)
Noordzee,	april en juni	3.5 (2.5 - 5.1 ; 25)
Waddenzee,	juli en september	3.2 (2.9 - 3.5 ; 19)

De waarden voor de Rijn en voor het IJsselmeer zijn vrij hoog; mogelijk heeft dit te maken met de hoge gift aan fosfaat - kunstmest in het stroomgebied.

De waarden voor de Noordzee en de Waddenzee zijn niet significant verschillend van het oceanisch gemiddelde van 3.3 ppb. Er is geen lineair verband tussen opgelost uranium en zoutgehalte in het Rijn estuarium.

Het water dat bij laag water op het Balgzand achterblijft bevat 0.6 ppb U minder dan het water in het Marsdiep. Mogelijk concentreren de gereduceerde sedimenten in dit gebied een detecteerbare hoeveelheid uranium uit het bovenstaande zeewater.

II. INLEIDING

Opgelost uraan komt in zeewater voor in de vorm van het zeer stabiele uranylcarbonaat complex $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Op grond van het vele onderzoek dat gedaan is naar de concentratie in oceaanwater, waarbij gebruik gemaakt van verschillende analysemethoden, wordt tegenwoordig aangenomen dat die concentratie 3.3 ppb ($= \mu\text{g/l}$) bedraagt. Dit is echter de gemiddelde waarde voor oceaanwater. Op verschillende diepten en posities varieert de concentratie tussen 2.5 en 4.5 ppb (MIYAKE et al. 1972).

In rivieren is de uraankoncentratie een orde van grootte lager, de waarden verschillen echter relatief meer. SPALDING (1973) heeft een onderzoek gedaan naar de uraankoncentraties in 29 rivieren die in de Golf van Mexico uitmonden. Een van de konklusies van dat onderzoek was dat de rivieren die door landbouwgebieden stromen in het voorjaar een veel hogere uraankoncentratie hadden. Deze verhoging bleek het gevolg van het gebruik van kunstmest. Er is een lineaire betrekking tussen het uraan en het fosfaatgehalte in kunstmest (kunstmest met 50% fosfaat bevat 190 ppm uraan). In gebieden zonder landbouw, bijvoorbeeld in tropische regenwouden, werden lage uraankoncentraties gemeten. Uit de gemiddelde concentratieverhoging in landbouwgebieden van 0.3 ppb werd berekend hoeveel uraan, afkomstig van kunstmest, er ongeveer jaarlijks door rivieren naar de Golf van Mexico wordt afgevoerd. Dit bleek te korresponderen met de hoeveelheid kunstmest die totaal jaarlijks in het gebied gebruikt wordt.

Bij het opmaken van de mariene geochemische balans voor uraan werd

door SACKETT (1973), met de toen beschikbare kennis en voor een gedeelte op grond van schattingen, berekend dat de jaarlijkse input ongeveer 10x zo groot was als de output door accumulatie in carbonaten en anoxische sedimenten dieper dan 200 meter. Voor een deel werd deze discrepantie toegeschreven aan de verhoogde toevoer van uraan door gebruik van kunstmest. Ook werd met de mogelijkheid rekening gehouden dat voor de output, naast de 2 genoemde, nog andere verwijderingsmechanismen verantwoordelijk zijn zoals die door biogeen kiezelslik en ondiepe anoxische sedimenten (bijv. in estuaria, continentale plat).

In de mariene omgeving van Nederland zijn weinig gegevens over de uraankoncentratie beschikbaar. In het hier volgend verkennend onderzoek zal geprobeerd worden antwoord te geven op de volgende vragen:

1. Hoe hoog is de uraankoncentratie in de Noordzee?
2. Gedraagt uraan zich konservatief in de estuaria?
3. Hoe hoog is de concentratie in zoetwater in Nederland en wat is de invloed van kunstmest?
4. Wat is de rol van de Waddenzee t.o.v. opgelost uraan (ondiepe anoxische sedimenten)?

III. METHODE

a. Overwegingen bij de keuze van de analysemethode

De concentratie van uraan in zee- en rivierwater is te laag (3.5 tot 0.1 ppb) om rechtstreeks te bepalen. Met de atomaire absorptie spectrometrie, is zelfs na een concentrering met een factor 100, de detectiegrens voor de bepaling van uraan te hoog. De technieken waarmee tot dusver geprobeerd is de uraankoncentratie in zeewater te meten zijn: gelijkstroompolorografie, fluorometri, spectrofotometrie, aktiveringsanalyse en de isotopen verdunningsmethode. Deze methoden werden door WILSON et al. (1960) met elkaar vergeleken en hun konklusie was dat de verschillen in resultaten, die tot dan toe gepubliceerd waren, niet zo

zeer te wijten waren aan die technieken als wel aan de concentrering en scheiding, die eraan voorafgegaan was (afgezien natuurlijk van de plaats en diepte waar gemonsterd werd). De voorkoncentrering en scheiding van het uranium is ook bij dit onderzoek het grote probleem bij de bepaling gebleken. De methoden van voorkoncentrering en scheiding zijn als volgt onder te verdelen:

- coprecipitatie en cokristallisatie, waarbij het sporenelement wordt ingebouwd in of geadsorbeerd aan een drager. Voor uraanbepalingen is deze methode wel toegepast met $\text{Fe}(\text{OH})_3$ of AlPO_4 als drager (coprecipitatie: adsorptie aan een anorganische drager). Het bezwaar is dat deze concentrering weinig selectief is zodat daarna vaak nog een vloeistof/vloeistof - extractie gedaan moet worden om storende elementen te verwijderen. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is, als de spectrofotometrische bepaling met Arsenazo-III uitgevoerd wordt, helemaal niet geschikt omdat ijzerstoort. Alleen door een extractie met isopropylether is ijzer volledig te verwijderen, hoewel dat wel ten koste van de opbrengst gaat. Naast de onvolledige en weinig reproduceerbare (t.g.v. de extractie) opbrengst heeft deze methode ook als bezwaar erg tijdrovend te zijn.

- vloeistof/vloeistof - extractie, met als bezwaar de onvolledige opbrengst. WILSON heeft er al op gewezen dat het buitengewoon moeilijk was om de opbrengst van uraan uit zeewater binnen 10% reproduceerbaar te krijgen. Verder is ook deze methode tijdrovend.

- ionenwisselaar, heeft een hoge opbrengst (vaak 100%) welke goed reproduceerbaar is. Deze methode is praktisch eenvoudig maar heeft ook als bezwaar dat ze tijdrovend is. De selectiviteit kan echter groot zijn. De kolom was gevuld met een bijzonder soort hars, die met de andere soorten gemeen heeft dat ze een co-polymeer is van styreen en een bepaald percentage (meestal aangeduid met x) divinylbenzeen, dat voor de ruimtelijke structuur zorgt. Als functionele groepen heeft

deze hars amino-diacetaat groepen. De hars is dus een zwakzure kationenwisselaar. Met een gewone hars is het verwijderen van polyvalente metaalionen uit een gekoncentreerde oplossing van éénwaardige kationen (zoals zeewater) praktisch onmogelijk. Echter met de zgn. cheleringsharsen Dowex A1 of Chelex 100 lukt zo'n scheiding wel. Hierdoor zijn deze twee harsen bij uitstek geschikt voor adsorptie van zware metalen uit zeewater. In het pH-gebied van 2 tot 4 worden dan ook alle zware metalen geadsorbeerd. MIYAKE et al. (1972) hebben, gebruikmakend van Dowex A1, een manier gevonden om uraan van de andere metalen te scheiden. Als aan zeewater CyDTA toegevoegd wordt dan wordt alleen uraan geadsorbeerd terwijl de andere metalen bij pH3 door de kolom lopen.

Na geëxperimenteerd te hebben met de coprecipitatie van uraan aan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en de extractie van het uraanoxinecomplex in chloroform werd, omdat deze experimenten onbevredigend verliepen (onvoldoende reproduceerbaarheid), gekozen voor de concentreringen scheiding van uraan met behulp van de ionenwisselaar. Dit ging goed (100 % opbrengst en reproduceerbaar zie Tabel I en II) en omdat op de afdeling een goede spectrofotometer beschikbaar was werd de bepaling van uraan in rivier- en zeewater uitgevoerd volgens het voorschrift van MIYAKE, SUGIMURA & UCHIDA (1972). Deze spectrofotometrische bepaling van het uranium-Arsenazo III-komplex ging snel en eenvoudig zodat de totale analysetijd bijna geheel bepaald werd door de scheiding-koncentrering (24 uur).

De enige nieuwe methode die uitzicht biedt op een routine-bepaling is de bepaling die onlangs ontwikkeld is op het RCN te Petten door VAN DER SLOOT et al. De concentrering van 200 ml zeewater vindt in deze methode plaats door adsorptie aan actieve kool, waarna aktiveringsanalyse gedaan wordt. Het enige nadeel van de methode is dat er een kernreaktor voor handen moet zijn. SACKETT (1973) en BERTINE, CHAN & TUREKIAN (1970) maken bij de uraanbepaling eveneens gebruik van

de aktiveringsanalyse, echter na droogvriezen van het watermonster.

Voor dit onderzoek werd dus gekozen voor de spectrofotometrische bepaling van uraan, dat met Arsenazo-III een 1 : 1-komplex vormt bij pH 1. De spectrometrie vereist een goede scheiding van het uraan van de andere metalen, die in het zeewater voorkomt, omdat deze de bepaling ernstig storen. Gebruikt werd de zwakzure kationenwisselaar (Dowex A-1 "chelating resin") volgens de methode MIYAKE et al. (1972). Het grote bezwaar van de hele procedure is dat ze nogal tijdrovend is en dat daardoor weinig bepalingen gedaan konden worden. Er was dus geen statistische interpretatie mogelijk van de gevonden resultaten.

b. Monsternamen en bewaren van monster

Op elk monsterpunt werd het zee - of rivierwater terplaatse afgefiltreerd op Millipore filters (0.45 μ m) en daarna direct in polyethyleen potten gedaan. Aanvankelijk werden de monsters aangezuurd tot pH 1. Bewaarproeven toonden echter aan dat er geen uraan verlies optreedt als ze niet aangezuurd worden. SEKINE (1973) en VAN DER SLOOT (1975) vinden dit eveneens bij het bewaren van zeewater in polyethyleen.

c. Analyse van het monster

Gebruikte reagentia en apparatuur

1. 5% CyDTA oplossing in 0,4N NaOH
 (1,2 diaminocyclohexaan-tetra-azijnzuur van "Baker")
2. 0,05% Arsenazo-III oplossing
 (Arsenazo-III van "Baker" Organic Chemical)
3. Dowex A-1 Chelating Resin
 ionenvorm : Na^+ korrelgrootte : 50 - 100 mesh
4. U_3O_8 p.a. van Merck
5. HCl 37% "Baker Analyzed" Reagent
6. HClO_4 72% Merck p.a.
7. HNO_3 gec. "Baker Analyzed" Reagent
8. Eppendorf pipetten
9. Skalar fotometer, filter 665 nm (optimaal 650)

De standaard oplossing van uraan werd als volgt bereid: ongeveer 0.5 gr U_3O_8 werd in een afgesloten kroesje verhit bij $850^\circ C$. Na afkoelen werd hiervan 0.2380 gr afgewogen en 20 ml gekoncentreerd HNO_3 werd hieraan toegevoegd. De oplossing werd ingedampt, waarna het opgelost werd in gekoncentreerd HCl en ingedampt. Vervolgens werd nog een keer opgelost in gekoncentreerd HCl en weer ingedampt. Het neerslag werd ten slotte opgelost in 200 ml 0.1N HCl waardoor een oplossing van 1 mg uraan per ml (= 1000 ppm) werd verkregen. Hieruit werden telkens oplossingen van 100 resp. 1 ppm in 0.1 N HCl gemaakt.

De kolom ($\varnothing$ 7 mm), die op volume gecalibreerd was, werd gevuld met gedestilleerd water, vervolgens werd hierin 4 ml van de ionenwisselaar (Dowex A-1) bezonken. Nadat geëluëerd was met 50 ml 5 N HCl (om eventueel uraan te verwijderen) en vervolgens met 100 ml 0.001 N HCl om de ionenwisselaar in de, voor de scheiding geschikte vorm (pH 3) te brengen, bleek het volume van de ionenwisselaar geslonken van 4 naar 2 ml. Hierna bleef het volume constant ook als er enkele liters zeewater waren doorgelopen. De doorloopsnelheid was altijd afgesteld op ongeveer 1 ml per minuut.

De gevolgde procedure

Aan 1 liter zeewater werd 5 ml 5% CyDTA oplossing toegevoegd en op pH 3 gebracht. Vervolgens werd het zeewater 10 minuten gekookt. Na afkoelen liep het zeewater door de kolom (1 ml/min.), dit duurde $\pm$ 16 uur. Hierna werd de kolom doorgespoeld met 50 ml 0.001 N HCl . Het uraan werd toen volledig geëluëerd met 50 ml 5 N HCl . Het eluaat werd ingedampt en aan het neerslag werd 1 ml gekoncentreerd $HClO_4$ toegevoegd en weer werd ingedampt (destructie van eventueel organisch materiaal). Het neerslag werd opgenomen in 5 ml 1N HCl oplossing en kwantitatief overgebracht in een maatkolf van 50 ml. Na toevoegen van 1 ml 0.005% Arsenazo-III oplossing werd aangevuld tot 50 ml met aqua dest. Een half uur later

werd met de Skalar de extinctie in een 5 cm cel gemeten bij 665 nm. De 5 ijkoplossingen, bestaande uit 1, 2, 3, 4 of 5 µg uraan/50 ml (voor rivierwatermonsters 0.5, 1, 1.5, 2 en 3 µg/50 ml). Van deze ijkoplossingen (1 ml 0,05% Arsenazo III reagens - pH 1) werd eveneens na 30 minuten de extinctie gemeten. De ijklijn was altijd een rechte zodat de wet van Beer in ieder geval opgaat tot 5 µg uraan/50 ml. Na aftrekken van de blanco (5 ml HCl 1N, 1 ml 0.05% Ars.-III, aangevuld tot 50 ml) liep de ijklijn door de oorsprong. Van serie tot serie varicerde de absorptie coëfficiënt en de blanco ($3 - 4.5 \times 10^5$ resp. 0.004 - 0.011). Er was geen korrelatie tussen gemeten blanco's en abs. coëff. en de gemeten uraankoncentraties in zeewater. Voor elke serie, bestaande uit 4 of 6 monsters, werd een nieuwe ijklijn gemaakt.

Storingen

Zoals bekend is de spectrofotometrie met Arsenazo-III reagens bijzonder gevoelig voor verschillende metalen. Vooral ijzer en molybdeen geven volgens KORKISCH & GÖDL (1974) aanleiding tot grote storingen. Uraan wordt weliswaar met de gevolgde procedure volledig gescheiden van die storende elementen, echter bij de handelingen die met het eluaat plaats vinden (zoals indampen), zijn verontreinigingen, vooral die van ijzer, niet geheel uitgesloten.

Vereenvoudiging van het voorschrift

Na toevoegen van CyDTA en na aanzuren tot pH 3 moest het zeewater volgens voorschrift van MIYAKE (1972) 10 minuten gekookt worden. Op vier monsterpunten in de Noorse geul werd telkens 2 liter geschept en afgefiltreerd. Eén liter werd wel gekookt en één niet bij de uraانبepaling. Resultaten van deze experimenten (Tabel I) wijzen uit dat behalve bij punt 1 ergeen verschil gevonden wordt. De verschillen die optreden vallen binnen de analytische fout zoals blijkt bij punt 5. Dit laatste is een monsterpunt ergens in de Noordzee waar 6 liter

gemonsterd is. Hiervan werd 5 keer de uraankoncentratie bepaald volgens de procedure zonder koken (in Tabel I is dit aangegeven door de spreiding van punt 5) en één keer met koken. Goed roeren, wat altijd gebeurde bij het aanzuren, bleek dus voldoende en het tijdrovende koken kon dus achterwege gelaten worden.

d. Controle van de methode

De opbrengst

In duplo werd het uraangehalte bepaald van water dat in de NIOZ-haven was geschept. Tevens werd in duplo het uraangehalte bepaald van dit zelfde water waaraan 2 µg uraan was toegevoegd (m.b.v. de standaard oplossing 1 ppm). De opbrengst, zoals Tabel II laat zien, is 100%.

De nauwkeurigheid

Van Noordzee water (saliniteit 34.1 %) werd 5 keer (A t/m E) de uraankoncentratie bepaald. In Tabel III staan de gemeten extincties en de bijhorende concentraties. De spreiding bedraagt 0.4 ppb zodat de concentratie opgegeven wordt als volgt: 3.4 ± 0.2 ppb. De fout werd praktisch geheel bepaald door de aflees fout (een extinctie van 0.001 komt overeen met 0.2 ppb). Bij de resultaten staan bij sommige monsterstations 2 waarden opgegeven. Bij de meeste stations verschillen die duplo's niet veel (0 tot 0.2 ppb) bij enkele stations echter wel (tot 0.8 ppb).

IV. RESULTATEN

a.

De zuidelijke Noordzee (tocht I en II)

Om een indruk te krijgen van de uraankoncentraties in de zuidelijke Noordzee werd van 14 t/m 18 april 1975 een tocht (I) naar de straat van Dover gemaakt. Daar werden monsters genomen om het water te onderzoeken dat afkomstig van het Kanaal, door deze weg naar de Noordzee wordt aangevoerd. Het Kanaal is immers de grootste aanvoer voor de zuidelijke

Noordzee, de Rijn aanvoer is slechts 2% van die van het Kanaal. De analyseresultaten zijn te vinden in Tabel IV en fig. 1.

De uraankoncentraties zijn, vooral station 1, nogal aan de hoge kant. Behalve station 5, dat in het verlengde van de Theems monding ligt, geven alle stations een waarde op, die hoger ligt dan het gemiddelde oceaanniveau. Volgens DUINKER (1974) liggen de concentraties aan opgelost koper en zink in de straat van Dover eveneens boven het oceaanniveau. De herkomst van deze verhogingen is onbekend. De stations 7 en 8 die toch een stuk noordelijker liggen geven echter ook nog van die hoge waarden voor uraan.

De saliniteit (‰) is bepaald met de inductief gekoppelde salinometer.

Op 3 juni 1975 werden in de Noordzee op de hoogte tussen IJmuiden en Hoek van Holland op 6 punten watermonsters genomen (tocht II). De resultaten van deze tocht zijn samen gevat in Tabel V en figuur 1. De waarden komen redelijk overeen met wat VAN DER SLOOT (1975) vond voor de Noordzeekust (strand Petten) nl. 2.6 ppb. Ook voor andere kusten werden, door verschillende onderzoekers, waarden gevonden tussen 2.3 en 2.9 ppb. (KORKISCH & STEPHAN, 1974 Adriatische kust : 2.3 ppb en Stille Oceaan : 2.6 ppb).

b. De Noorse geul (tocht III)

Tijdens deze tocht (1-7 t/m 12-7 1975) werd op een dag 5 keer een twee litermonster genomen en afgefiltreerd (resultaten: Tabel VI). Het gemiddelde van deze 10 waarden is 3.1 ppb, waarmee het gemiddelde voor oceaانwater (3.3 ppb) redelijk benaderd wordt.

c. Rivieren in Nederland, het IJsselmeer (tocht II, IV en V)

Zoals bekend ligt de uraankoncentratie in rivierwater bijna een orde van grootte lager dan die in zeewater (Tabel VII). Er werd een onderzoek gedaan naar de grote rivieren in Zuid-Holland, het Noordzeekanaal en het IJsselmeer. Van het Noordzeekanaal en op verschillende

plaatsen van de "Rijn - Maas - delta" (tocht IV) werden op 10-4-75 monsters genomen. De analyse resultaten staan in Tabel VIII (zie ook fig. 2). De stations 3 t/m 6 geven een waarde van 0.6 à 0.8 ppb. Bij de Noord werd de eerste keer weliswaar een erg lage waarde gevonden (0.2 ppb) maar de tweede keer was de waarde 0.6 ppb. Echter meer stroomafwaarts (station 2, 7 en 8) werd de concentratie hoger nl. 1.0 à 1.3 ppb hoewel de saliniteit laag bleef.

Op 4 juni 1975 voer de Aurelia de Nieuwe Waterweg op en werd er tussen Hoek van Holland en de Parkhaven in Rotterdam (tocht II) 7 keer een monster genomen (fig. 2). De uitkomsten van de analyses (Tabel IX) geven geen lineair verband tussen de saliniteit en de uraankoncentratie (fig. 3). Table IX laat echter wel zien dat de concentraties, ook bij lage saliniteit, hoger liggen dan de meer stroomopwaartsgelegen stations van tocht IV die ongeveer de zelfde saliniteit hadden. Naast menging van zoetwater met zeewater spelen kennelijk nog andere processen een rol (bodem effect?). Station 3 (tocht IV), waar water aan de zoetwater zijde van de Haringvlietsluizen geschept werd, gaf een concentratie van 0,6 ppb. Wateren die in open verbinding met de zee staan geven hogere waarden, hoewel dit water rivierwater is, als we naar de saliniteit kijken.

Na dit onderzoek was niet duidelijk of de gemeten uraankoncentraties een bijdrage bevatten t.g.v. het gebruik van kunstmest. Het zou zinvol geweest zijn als van de Rijn veel meer stroomopwaarts monsters waren genomen. VAN DER SLOOT (1975) vond in de Rijn ter hoogte van Arnhem een waarde van 0.9 ppb.

Het IJsselmeer kon waarschijnlijk meer informatie verschaffen over de invloed van kunstmest. Bovendien moesten hiervan gegevens beschikbaar zijn i.v.m. onderzoek naar Waddenzeewater. Wegens landbouwactiviteiten (N.O. polder) en rekening houdend met een verblijftijd van ruim een half jaar zou een verhoging van de uraankoncentratie het gevolg kunnen zijn.

Op 20 augustus 1975 werd met de veerdienst de oversteek Enkhuizen - Urk gemaakt en werden op 2 posities monsters genomen (tocht V). Daarna werd met auto doorgereden naar Zwartsluis, waar van het Zwarte Water een monster genomen werd (zie Tabel X) - Door pech hebben we van de IJssel geen monster kunnen nemen. In het IJsselmeer werd een gemiddelde uraankoncentratie van 1.2 ppb gevonden. Een hoge waarde, waarin zeer waarschijnlijk een bijdrage t.g.v. kunstmest gebruik aanwezig is.

d. De Waddenzee

De Waddenzee is een accumulatie bassin voor gesuspendeerd materiaal (POSTMA, 1954). Vooral bij wantijen, waar het water relatief lang verblijft, kan veel organisch materiaal geaccumuleerd worden. Op die plaatsen kunnen we ook een hoge graad van mineralisatie verwachten. De hoge koncentraties voedingsstoffen die daar gemeten zijn kunnen het gevolg zijn van die mineralisatie of van de geringe menging met vers water. Volgens VAN BENNEKOM (1974) kan op bepaalde plaatsen in de Waddenzee interstitieël water opgevat worden als een bron van reactief silikaat (Si). Zo kan dan het water gekarakteriseerd worden door een hoge koncentratie Si, veroorzaakt door bodem - water uitwisseling.

Bij het onderzoek naar het uraangehalte van Waddenzee water was het dus zinvol om van elk monsterpunt ook een Si-bepaling uit te voeren (methode STRICKLAND & PARSONS, 1965) om meer informatie te verkrijgen over de herkomst van het water.

Tocht VI - wantij van Terschelling

Om na te gaan of er een verband bestaat tussen de uraankoncentratie en bodemprocessen (uitwisseling bodem - water) werd met de Eider op 7 en 8 juli 1975 een tocht (VI) naar het wantij van Terschelling gemaakt. Daar werden watermonsters genomen bij hoog- en bij laagwater in de geul N.O. Meep - Oosterom. Bij laagwater werd ook een monster genomen op het wad zelf (punt 10). Dit gebeurde door een kuil te graven en het water,

dat er in liep, te verzamelen. Van dit station werd een duplobepaling gedaan. In Tabel XI, waarin de resultaten van deze tocht samen gevat zijn (figuur 4), zien we dat de silikaatkonzentraties erg laag zijn zodat er weinig over bodemprocessen te zeggen is.

Opvallend zijn de relatief hoge uraankonzentraties die variëren tussen 3.0 en 3.6 ppb. De gemiddelde uraankonzentratie van alle monsterpunten was 3.2 ± 0.2 ppb, dus praktisch zo hoog als het oceaanniveau. Het gebied N.O. Meep - Oosterom, waar de meeste monsters (1 t/m 10) genomen waren, is wat organisch materiaal betreft arm. Een duidelijke oxische laag (bruin) en anoxische laag (zwarte FeS modder) was niet te zien.

Tocht VII - Balgzand

Het Balgzand is wat organisch materiaal betreft veel rijker (oxische - anoxische laag is duidelijk zichtbaar). De silikaatkonzentraties liggen ook veel hoger, deze kunnen op sommige plaatsen zelfs oplopen tot 100 $\mu\text{g}/\text{l}$. Volgens RUTGERS VAN DER LOEFF (1973) is het poriënwater op het Balgzand bijzonder silikaatrijk. Bij van Ewijck Sluis heeft hij een concentratieprofiel van een sediment kern gemaakt. Dit concentratieprofiel laat zien dat er een maximum concentratie aan Si aanwezig is op geringe diepte (10 cm). Uit de hoge Si-konzentraties blijkt dat het Balgzand meer geschikt is voor onderzoek naar bodem - water uitwisseling.

Met de Griend werd op 4-9-75 tocht VII gemaakt naar het Amsteldiep. Om 13.00 uur was het laagwater en tussen 11.30 en 13.30 uur werden op verschillende posities in het Amsteldiep watermonsters genomen (zie posities figuur 4). Om 18.00 uur (hoogwater) werd vanaf de NIOZ-dijk nog een watermonster genomen. De concentratie aan uraan en silikaat van dit water werd als aftelniveau genomen (punt 21). In de Tabel (XII) valt op dat water met lage Si-konzentraties (punten 16, 17 en 21) een

uraangehalte heeft van 3.0 ± 0.1 ppb. De watermonsters die ver in het Amsteldiep genomen zijn (18, 19 en 20) hebben naast hoge Si-gehaltes een duidelijk lagere uraankoncentratie (2.3 ppb). Kennelijk is uraan in het sediment achtergebleven en is poriënwater, dat bij eb uit het sediment komt, uraanarm.

Het NIOZ-wad

Op 3-9-75, één dag voor de tocht naar het Amsteldiep werd op kleine schaal het zelfde experiment gedaan, maar toen op het NIOZ-wad. Ook dit wad heeft hoge Si-koncentraties en veel organisch materiaal (anoxische laag). In het afwateringsgeultje van dit wad werden tijdens laagwater monsters genomen. Het water van het geultje had een Si-koncentratie van $30 \mu\text{g}/\text{l}$ en een uraangehalte van 2.3 ppb. In de NIOZ haven werd bij hoogwater, als aftelpunt, een watermonster genomen. De Si- en uraan-koncentraties bedroegen toen resp. $5 \mu\text{g}/\text{l}$ en 2.9 ppb. Hoewel is er te weinig getallen zijn lijken deze uitkomsten verrassend veel op de getallen die een dag later voor het Amsteldiep gevonden zijn.

V. DISCUSSIE

Uitgaande van de 10 grootste rivieren ter wereld die tezamen voor ongeveer 40% van de totale water aanvoer zorgen heeft SACKETT (1973) geprobeerd een schatting te maken van de totale hoeveelheid uraan die door de rivieren naar de oceanen wordt aangevoerd. Hij schat de gemiddelde koncentratie uraan van de totale watermassa der rivieren op 0.6 ppb. In deze geschatte waarde zit een belangrijke bijdrage van uraan uit kunstmest. De totale uraanaanvoer is echter door toenemend gebruik van kunstmest moeilijk te schatten. De Amazone, de grootste rivier die maar liefst $1/6$ van de totale wateraanvoer verzorgt heeft een koncentratie van minder dan 0.05 ppb.

Wanneer SACKETT de balans opmaakt voor de jaarlijkse in- en output

van uraan dan komt hij, wanneer hij de waarde 0.6 ppb voor rivieren gebruikt, tot de ~~konklusie~~ konklusie dat er 10 x zoveel uraan aangevoerd wordt dan er in de oceanen accumuleert. Over de verwijdering van uraan in anoxische sedimenten was in 1973 nog praktisch niets bekend. SACKETT (1973) schatte die accumulatie snelheid op $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. 1000 jaar in anoxische sedimenten dieper dan 200 m.

VEEH (1974) heeft de accumulatie van uraan in sedimenten met veel organisch materiaal onderzocht in Z.W. Afrika (Walvisbaai). Dit continentale plat staat bekend om zijn hoge productie organisch materiaal; bovendien is er weinig terrigeen materiaal. De isotopenverhouding $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (1.15) van het uraan in het anaerobe sediment wees uit dat het recent geaccumuleerd was. De sedimentatiesnelheid werd bepaald met de C^{14} -methode. VEEH vond een accumulatiesnelheid van 300 tot $800 \mu\text{g}$ uraan/ cm^2 . 1000 jaar, veel hoger dus dan de waarde die SACKETT (1973) gebruikte ($100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. 1000 jaar) bij de mariene geochemische balans van uraan. De diskrepantie tussen aanvoer en verwijdering van uraan zou dan aanzienlijk minder worden.

De resultaten van dit onderzoek naar de uraankoncentratie in Waddenzeewater wijzen duidelijk op de belangrijke rol van anoxische sedimenten voor de accumulatie van uraan (vergelijk Balgzand/NIOZ-wad met wantij Terschelling). Hoeveel uraan er door het Balgzand sediment gereduceerd wordt tot de onoplosbare vierwaardige toestand, kunnen we berekenen als we aannemen dat de concentratieverlaging t.o.v. het Marsdiepwater van 0.6 ppb, bij laagwater in het Amsteldiep over het hele jaar constant blijft.

Het Balgzand water bevat tijdens op het Balgzand eb $0.6 \text{ mg uraan}/\text{m}^3$ minder dan Marsdiep water. De verblijftijd van dat water is ongeveer 3 getijden, de totale watermassa van het Balgzand bij laagwater is $18 \times 10^6 \text{ m}^3$. Per getij verdwijnt dus $1/3 \times 0.6 \times 18 \times 10^6 =$

3.6×10^6 mg uraan in het sediment, dit is 2.6×10^9 mg per jaar over een oppervlakte van 80 km^2 . We krijgen dan een accumulatiesnelheid van $3.1 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{jaar}$. Een verklaring voor deze hoge waarde (verg. VEEH : 0,3 tot $0,8 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{jaar}$) kan mogelijk gevonden worden in de werking van de zgn. intertidal pump. Immers bij eb loopt een gedeelte van het uraanarme poriënwater uit het sediment. Bij vloed echter wordt dat sediment weer gevuld met uraanrijk zeewater.

Rekening houdend met een gemiddelde sedimentatiesnelheid in de Waddenzee van 0.4 cm per jaar of $0.2 \text{ gram}/\text{cm}^2 \cdot \text{jaar}$ zou het sediment door een accumulatiesnelheid van $3.1 \text{ } \mu\text{g uraan}/\text{cm}^2 \cdot \text{jaar}$ gehalte van 16 ppb uraan moeten bevatten.

VI. LITERATUUR

- BENNEKOM, A.J. VAN, E. KRIJGSMAN-VAN HARTINGSVELD, G.C.M. V/D VEER & H.F.J. VAN VOORST, 1974. The seasonal cycles of reactive silicate and suspended diatoms in the Dutch Wadden Sea - Neth. J. Sea Res. 8 (2): 174-207.
- BERTINE, K.K., L.H. CHAN & K.K. TUREKIAN, 1970. Uranium determinations in deep-sea sediments and natural waters using fission tracks. - Geoch. Cosmoch. Acta 34: 641-648.
- DUINKER, J.C., 1974. De chemische verontreiniging van de Waddenzee. - Ons water IV: 384-392.
- KORKISCH, J. & J. GÖDL, 1974. Determination of uranium in natural waters after anion-exchange separation. - Anal. Chim. Acta 71: 113-121.
- KORKISCH, J. & I. STEFFAN, 1974. Determination of uranium in seawater after anion-exchange separation. - Anal. Chim. Acta 77: 312-314.
- KU, T.L., 1965. An evaluation of the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ method as a tool for dating pelagic sediments. - J. Geophys. Res. 3457-3474.

- MIYAKE, Y., K. SARUHASHI & Y. SUGIMURA, 1973. The isotopic ratio U^{234}/U^{238} in seawater and its bearings on the isotopic ratio in rivier waters. - Rec. of Oc. Works 12 no. 1 : 23-25.
- MIYAKE, Y., Y. SUGIMURA & T. UCHIDA, 1972. A new method of spectrophotometric determination of uranium in seawater and uranium content with U^{234}/U^{238} ratio in the Pacific water. - Rec. of Oc. Works 11 no. 2 : 54-63.
- MO, T., A.D. SUTTLE & W.M. SACKETT, 1972. Uranium concentrations in marine sediments. - Geoch. Cosmoch. Acta 37: 35-51.
- POSTMA, H., 1954. Hydrography of the Dutch Waddensea. - Arch. Neerl. Zool. 10 : 405-511.
- RUTGERS, VAN DER LOEFF, M.M., 1974. Transport van reactief silicaat uit Waddenzee sediment naar het bovenstaande water. - Intern verslag Ned. Inst. voor Onderz. der Zee. 1974-11.
- SACKETT, W.M., T. MO, R.F. SPALDING & M. E. EXNER, 1973. A revaluation of the marine geochemistry of uranium. - In : Symp. on the Interaction of Radioactive Contaminants with the Constituents of the Marine Environment, Seattle, Washington. IAEA, Vienna, 757-769.
- SLOOT, H.A. VAN DER, R. MASSEE, H.A. DAS, 1975. Determination of uranium in sea and surface waters by neutron activation analysis after adsorption on charcoal. - J. of Radio anal. Chem. 25, (1), 99-105.
- SPALDING, R.F. & W.M. SACKETT, 1972. Uranium in runoff from the Gulf of Mexico. 388-390.
- VEEH, H.H., S.E. CALVERT & N.B. PRICE, 1974. Accumulation of uranium in sediments and phosphorites on the southwest African shelf. Marine Chem. 2, 189-202.
- WILSON, J.D., R.K. WEBSTER, G.W.C. MILNER, G.A. BARNETT & A.A. SMALES, 1960. A comparison of three methods of determining the concentration of uranium in sea water. - Anal. Chim. Acta 23 505-514.

Tabel I

Invloed van koken op het analyse resultaat

Nr.	Konc. uraan wél gekookt (ppb)	Konc. uraan niet gekookt (ppb)
1	2.9	3.5
2	2.8	2.6
3	2.6	2.6
4	3.0	3.2
5	3.4	3.4 ± 0.2

Tabel II

Controle van de opbrengst

Water NIOZ haven	3.6 ppb
Water NIOZ haven	3.4
Water NIOZ haven + 2 µg uraan	5.6
Water NIOZ haven + 2 µg uraan	5.6

Tabel III

Voorbeeld van ijk resultaten en reproduceerbaarheid in zeewater

Oplossing	Extinktie × 1000	(extinktie - ext. reagens blanco) × 1000	Konc. monster (ppb)
Reagensblanco	5	-	
1 µg	10	5	
2 "	16	11	
3 "	21	16	
4 "	26	21	
5 "	31	26	
A	23	18	3.4
B	22	17	3.2
C	23	18	3.4
D	24	19	3.6
E	22	17	3.2

Tabel IV

Tocht I Aurelia 14-18 april 1975 Noordzee (Figuur 1)

Station	S(‰)	Konc. uraan	(ppb)
1	34.5	5.1	
2	34.1	3.9	
3	34.3	3.4	
4	34.3	3.9	
5	34.0	3.1	
6	34.9	3.5	
7	34.7	4.5	4.1
8	34.3	4.4	3.6

Tabel V

Tocht II Aurelia 3-6-1975 Noordzee (figuur 1)

Station	S(‰)	Konc. uraan	(ppb)
9	31.0	2.0	2.7
10	33.4	2.5	2.9
11	34.2	2.5	2.8
12	34.3	2.3	2.7
13	33.8	2.9	
14	32.1	2.9	

Tabel VI

Tocht III Aurelia 1-7-1975 Noorse geul

Station	Positie	Konc. uraan	(ppb)	S(‰)
1	62° 7' NB 2° 50' WL	3.4	4.6	33.7
2	62° 3' NB 2° 56' WL	2.9	3.5	33.4
3	61° 54' NB 3° 10' WL	2.8	2.6	33.4
4	61° 42' NB 3° 18' WL	2.6	2.6	33.4
5	61° 32' NB 3° 22' WL	3.0	3.2	32.9

Tabel VII

Plaats	Konc. uraan	Litteratuur ref.
Oostenrijk	0.2 - 0.5	KORKISCH & GÖDL (1974)
Mississippi	0.1 - 0.3	BERTINE, CHAN & TUREKIAN (1970)
Rijn (Arnhem)	0.9	VAN DER SLOOT (1975)

Tabel VIII

Tocht IV - NIOZ bus 10-4-1975 (figuur 2)

Station	Positie	S(‰)	Konc. uraan	(ppb)
1	N.Z. kanaal (IJmuiden)	4.8	0.3	
2	Oude Maas	0.6	1.3	
3	Haringvlietsluizen	0.7	0.7	
4	Noord (13.00 uur)	0.6	0.2	
5	Bergse Maas (Hank)	0.6	0.6	
6	Noord (14.30 uur)	0.8	0.6	0.7
7	Maasbruggen (R'dam)	0.7	0.9	1.1
8	Nieuwe Waterweg (Vlaardingen)	0.6	1.1	

Tabel IX

Tocht II 4-6-1975 Aurelia Nieuwe Waterweg (figuur 2 - 3)

Station	S(‰)	Konc. uraan (ppb)
9	8.6	1.4
10	4.0	2.4
11	2.7	1.6
12	2.2	1.8
13	0.5	1.0
14	0.4	1.0
15	0.4	1.7

Tabel X

Tocht V 20-8-1975 IJsselmeer

Station	Positie	Konc. uraan (ppb)	
1	IJsselmeer (Enkhuizen)	1.3	1.2
2	IJsselmeer (Urk)	1.2	
3	Zwarte Water (Zwartsluis)	0.3	

Tabel XI

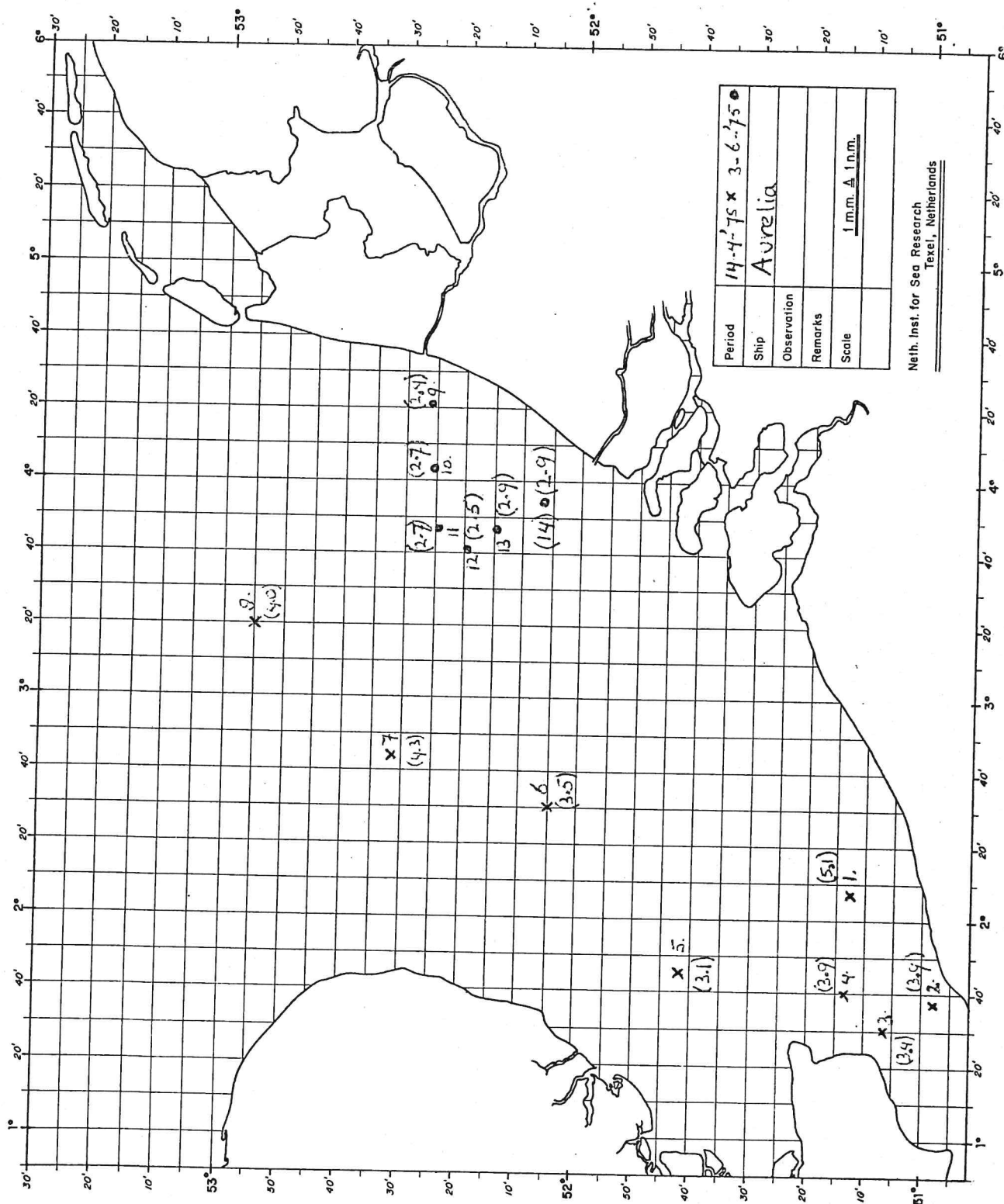
Tocht VI Eider 7-8 juli 1975 Waddenzee (figuur 4)

Station	Positie	Tijd	Konc. silikaat ($\mu\text{Mol/l}$)	Konc. uraan (ppb)
1	N.O. Meep RT boei	ma 7-7 12.45 (L.W.)	1.04	3.0
2	Noorder Balgen NB 8	ma 7-7 13.30 (L.W.)	1.89	3.2
3	Oosterom 0 22	ma 7-7 15.00 (L.W.)	0.68	3.3
4	Boschgat Oosterom	di 8-7 09.10 (H.W.)	1.67	2.9
5	Oosterom gasbaken	di 8-7 09.20 (H.W.)	1.85	3.2
6	Oosterom 0 22	di 8-7 09.30 (H.W.)	1.99	3.0
7	Noorder Balgen NB 8	di 8-7 09.40 (H.W.)	1.24	3.4
8	N.O.M. NB	di 8-7 09.50 (H.W.)	0.62	3.5
9	N.O.M. 4	di 8-7 10.05 (H.W.)	0.68	3.0
10	N.O.M. 4 (op het wad)	di 8-7 13.30 (L.W.)	1.67	3.5 3.5
11	Z.O. rak 17	di 8-7 15.30 (L.W.)	1.04	3.1
12	Z.O. rak 39	di 8-7 16.00 (L.W.)	1.30	3.6
13	Doove Balg D 11	di 8-7 16.45 (L.W.)	1.47	3.4
14	DB - Java Ruggen DJ7	di 8-7 17.25 (L.W.)	1.67	3.0
15	Texelstroom T17	di 8-7 18.10 (L.W.)	2.61	3.4

Tabel XII

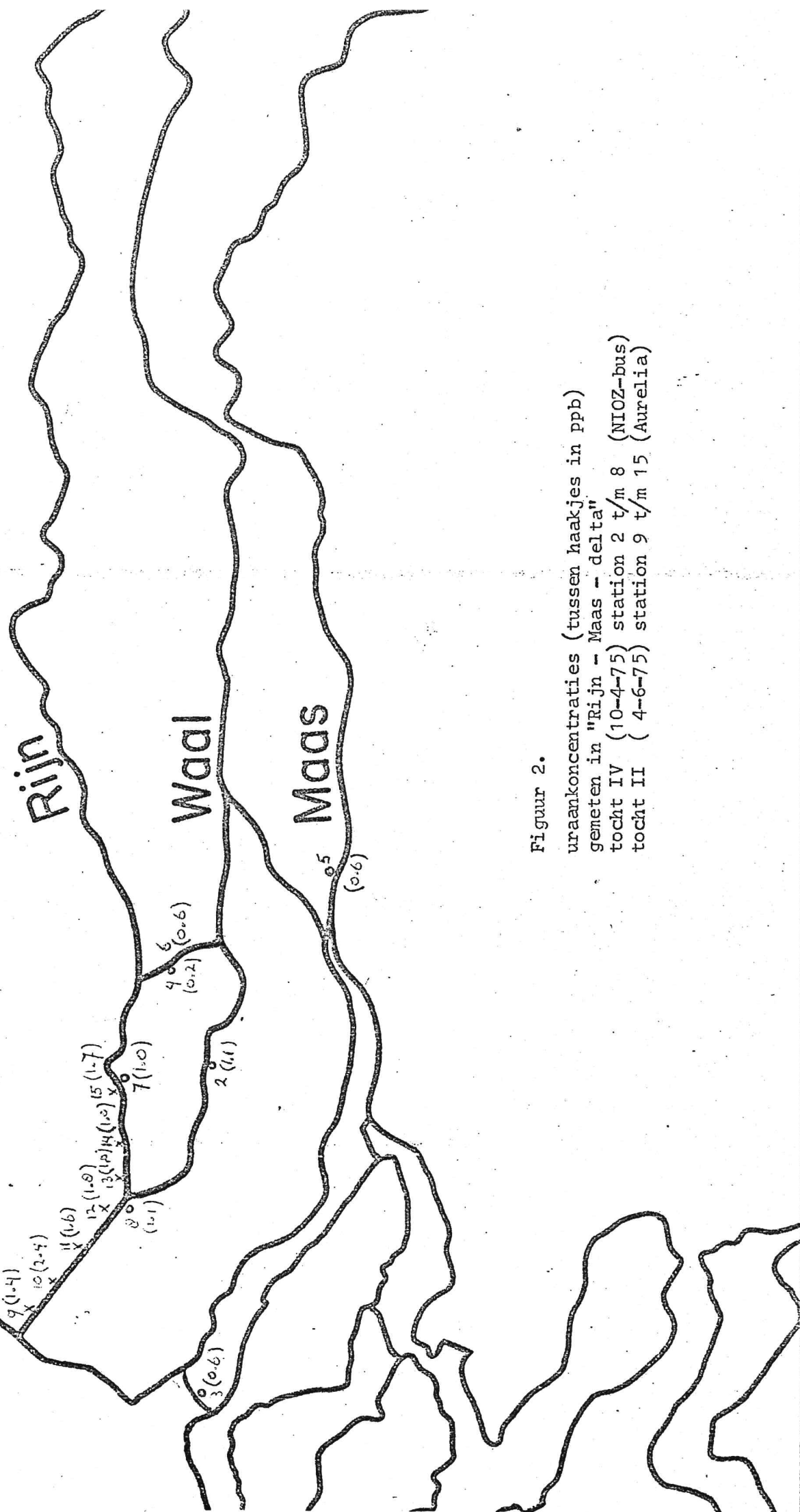
Tocht VII 4-9-1975 Balgzand (figuur 4)

Monster nr.	Positie	Tijd	S(‰)	Si ($\mu\text{g/l}$)	U (ppb)
16	Texelstroom T5	11.30	27.4	3.84	2.9
17	Malzwin M21	12.00	22.3	6.06	3.0
18	Amsteldiep gele vlag	12.30	20.2	15.05	2.3
19	Amsteldiep wadtoren	13.00	24.8	65.05	2.3
20	Camping boer Lont	13.20	26.1	111.51	2.3
21	NIOZ-dijk	18.00	29.2	3.23	3.0



Figuur 1.

uraankoncentratie in de
Zuidelijke Noordzee
(tocht I en II)
de uraankoncentraties
staan tussen haakjes achte-
de stationnummers aangegeven
(ppb).



Figuur 2.

uraankoncentraties (tussen haakjes in ppb)
 gemeten in "Rijn - Maas - delta"
 tocht IV (10-4-75) station 2 t/m 8 (NIOZ-bus)
 tocht II (4-6-75) station 9 t/m 15 (Aurelia)

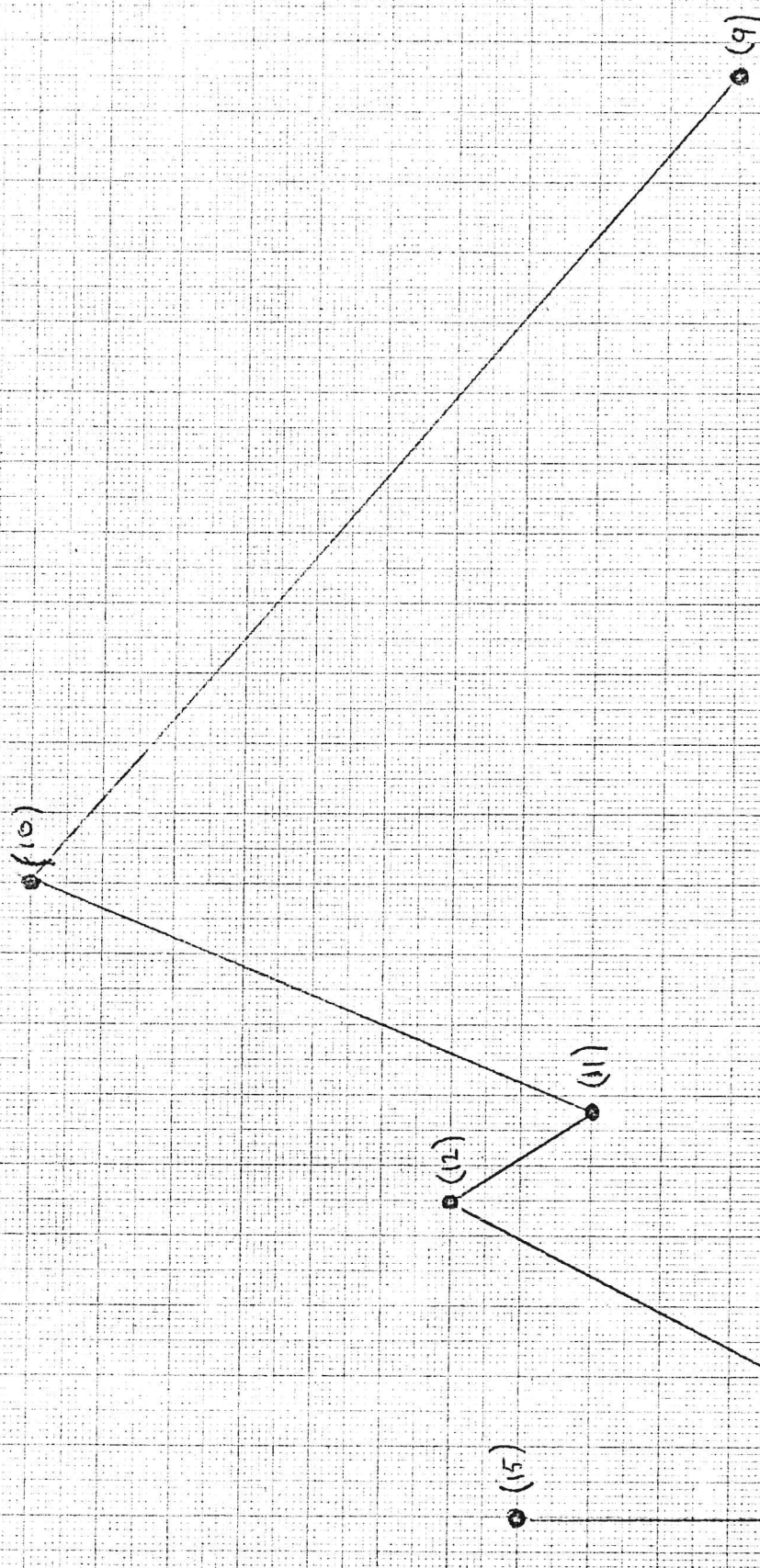
↑
k onc. uraan
(ppb)

25

20

15

10



Figuur 3.

verband tussen de konc. uraan (ppb) en de saliniteit (‰)
van station 9 t/m 15 (Nieuwe Waterweg - tocht II - Tabel IX).

10
→ 5 (‰)

Figuur 4.

Monsterpunten van de Waddenze-
waarnemingen.
tocht VI (●) 1 t/m 15 en VII
(x) 16 t/m 21. Voor U en Si
gehalten zie Tabel XI en XII.

