

Anthropogenes Iod-129
als
Tracer für Umweltprozesse
Ein Beitrag zum Verhalten von Spurenstoffen
bei der
Migration in Böden
und beim
atmosphärischen Transport

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
genehmigte Dissertation

von

Thomas Ernst

(Diplom-Chemiker)

geboren am 05.02.1963 in Braunschweig

Referent: Prof. Dr. G. Wunsch

Korreferent: Prof. Dr. R. Michel

Tag der Promotion: 17.12.2003

Datum der Veröffentlichung: 23.12.2003

Die Zeit wird kommen,
wo unsere Nachkommen sich wundern,
dass wir so offenbare Dinge nicht gewußt haben.

Der römische Staatsmann,
Schriftsteller und Philosoph (Stoiker)
Lucius Annaeus Seneca d. J. (4 bis 65 v. Ch.)

1	ZUSAMMENFASSUNG	7
<hr/>		
	ABSTRACT	8
<hr/>		
2	EINFÜHRUNG IN DIE ¹²⁹I-RADIOÖKOLOGIE	9
2.1	DAS ¹²⁹I AUS ANTHROPOGENEN PROZESSEN	9
2.2	VERBREITUNG VON NATÜRLICHEM UND ANTHROPOGEMEM ¹²⁹I	10
2.3	DER ZEITLICHE VERLAUF DER ¹²⁹I-EMISSIONEN	11
2.4	DIE ENTWICKLUNG DER ¹²⁹I-IMMISSIONEN	14
<hr/>		
3	AUFGABENSTELLUNG	16
<hr/>		
4	ANALYSEMETHODEN ZUR ¹²⁹I- UND ¹²⁷I-BESTIMMUNG	17
<hr/>		
4.1	ANALYSEPRINZIPIEN FÜR DIE BESTIMMUNG VON ¹²⁹I	17
4.1.1	NUTZUNG DER RADIOAKTIVITÄT	17
4.1.1.1	Die γ -X-Spektrometrie	17
4.1.1.2	Die Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse	18
4.1.2	MASSENSPEKTROSKOPISCHES ANALYSEPRINZIP FÜR ¹²⁹ I	18
4.1.3	DIE BESCHLEUNIGER-MASSENSPEKTROMETRIE (AMS)	19
4.1.3.1	Hohe Auflösung durch beschleunigte Ionen	20
4.1.3.2	Isobarentrennung nach der Massenseparation	23
4.1.3.3	Unterdrückung von Molekülinterferenzen und Isobaren	27
4.2	ANALYSEPRINZIPIEN FÜR DIE BESTIMMUNG VON ¹²⁷I	29
4.2.1	DIE INDUKTIV GEKOPPELTE PLASMA-MASSENSPEKTROMETRIE ICP-MS	29
4.2.1.1	Störungen durch Matrixeffekte und Memoryeffekte	31
4.2.2	DIE IONENAUSTAUSCH-CHROMATOGRAPHIE HPIC	33
4.3	AUSBEUTEBESTIMMUNG DER IOD-MATRIXTRENNUNG: γ-SPEKTROSKOPIE	36
4.4	AUFARBEITUNG FESTER UMWELTPROBEN	37
4.4.1	EINSATZ VON ¹²⁵ I ALS AUSBEUTETRACER BEI FESTEN UMWELTPROBEN	39
4.4.2	AUFBEREITUNG VON AEROSOL-GLASFASERFILTERN	39
4.5	AUFARBEITUNG FLÜSSIGER UMWELTPROBEN	40
4.5.1	EINSATZ VON ¹²⁵ I ALS AUSBEUTETRACER BEI FLÜSSIGEN UMWELTPROBEN	41
<hr/>		
5	UNTERSUCHUNGEN AN PRÄNUKLEAREN IOD-PRÄPARATEN	42
<hr/>		
5.1	AUSWAHL DER PRÄPARATE	42
5.2	DIE IOD-QUELLE DER PRÄPARATE	42
5.2.1	WELTWEIT INDUSTRIELL NUTZBARE IOD-VORKOMMEN VOR DEM JAHRE 1940	43
5.2.2	DER IOD-WELTHANDEL	44
5.2.3	DER IOD-HANDEL IN UND ZWISCHEN DEN WELTKRIEGEN	45
5.2.4	VOM WELTMARKT UNABHÄNGIGE IOD-QUELLEN IN DEUTSCHLAND VOR 1940	46

5.3	DAS IOD DER ATACAMA-WÜSTE	46
5.3.1	DIE AKKUMULATION VON IOD	46
5.3.2	DER IODAUSTAUSCH MIT DER UMWELT	48
5.3.3	IODGEWINNUNG UND IODVERTEILUNG	48
5.3.4	ABSCHÄTZUNG DES IOD-ALTERS IN DER ATACAMA-WÜSTE	49
5.3.5	EIGNUNG ZUR ERMITTLUNG EINES PRÄNUKLEAREN ISOTOPENVERHÄLTNISSES	51
5.4	AUFARBEITUNG DER PRÄPARATE	51
5.5	ERGEBNIS DER AMS-MESSUNGEN	52
5.6	BEWERTUNG ALS PRÄNUKLEARES $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$-ISOTOPENVERHÄLTNIS	53
5.6.1	ERMITTELTES PRÄNUKLEARES VERHÄLTNIS IM VERGLEICH MIT LITERATURDATEN	54
5.6.2	SCHLUSSFOLGERUNG	58
6	IOD-CHEMIE	60
6.1	ALLGEMEINES	60
6.2	DIE STÖRUNGSTHEORIE UND DAS HSAB-PRINZIP	61
6.2.1	IOD IN RADIKALISCHEN REAKTIONEN	65
6.2.2	POLYVALENTE IOD-ZUSTÄNDE	68
6.2.3	IOD-CHARGE-TRANSFER-KOMPLEXE	71
6.3	IOD-TRANSPORTPHÄNOMENE	72
7	IOD IN DER UMWELT	77
7.1	DIE BILDUNG VON FLÜCHTIGEN IOD-ORGANISCHEN-VERBINDUNGEN	77
7.1.1	BIOLOGISCHE UMSETZUNGEN	78
7.1.2	IOD-VOHC AUS BÖDEN	79
7.1.3	IOD-VOHC AUS DER HYDROSPHÄRE	81
8	DER AUSTAUSCH ZWISCHEN DEN UMWELTKOMPARTIMENTEN	85
8.1	DER EINTRAG	85
8.2	DIE ATMOSPHÄRE	86
8.2.1	WECHSELWIRKUNG VON AEROSOLEN UND GASEN	87
8.2.2	RELEVANZ DER AEREOSOL-GRÖßENVERTEILUNG	91
8.2.3	KONZEPTION EINES AEROSOLSAMMLERS	93
8.2.3.1	Der anorganisch/organisch selektive Filter	94
8.2.3.2	Der Impaktor	96
8.2.3.3	Die Aktivkohleeinheit	98
8.2.4	AUSLEGUNG DES FILTERSYSTEMS	99
8.2.4.1	Bestimmung des Luftvolumens	99
8.2.4.2	Berücksichtigung der mechanischen Belastung	101

8.2.5	ABSCHIEDUNGSGRAD UND PENETRATIONS KORREKTUR	102
8.2.6	ERGEBNISSE DER AEROSOLMESSUNGEN	104
8.2.7	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	110
8.2.7.1	Vergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse	110
8.2.7.2	Aerosolgrößenverteilung/Aerosolquellen	112
8.2.7.3	Beurteilung der Penetration	115
8.2.7.4	Beurteilung der chemischen Selektivität des Filtersystems dieser Arbeit	118
8.3	DER ^{129}I-AUSTAUSCH ZWISCHEN ATMOSPHERE UND HYDROSPHERE	119
8.4	DIE PEDOSPHERE	121
8.4.1	ALLGEMEINES ZUR VERLAGERUNG VON NUKLIDEN IM BODEN	122
8.4.2	EIGNUNG VON IOD-ISOTOPEN ZUR ERFORSCHUNG DER MIGRATION	123
8.4.3	DIE STABILITÄT EINZELNER IOD-SPEZIES IM BODEN	131
8.4.4	GRUNDLAGEN DER MIGRATION	136
8.4.4.1	Die Hydrologie	137
8.4.4.2	Die hydrodynamische Dispersion	138
8.4.4.3	Infiltration, Evapotranspiration und kapillarer Aufstieg	141
8.4.4.4	Thermodynamik der Sorption	145
8.4.4.5	Kinetik der Sorption	146
8.4.4.6	Spezifische und unspezifische Sorption	147
8.4.5	DIE AKKUMULATION VON NUKLIDEN IM BODEN	151
8.4.5.1	Unterschiede der ^{129}I - und ^{127}I -Sorption bzw. Akkumulation	152
8.4.6	ERMITTLUNG VON DEPOSITIONSDICHTEN	155
8.4.7	BODENKUNDLICHE BEWERTUNG VON BÖDEN	156
8.4.8	PROBENENTNAHME UND KURZVORSTELLUNG DER UNTERSUCHTEN BÖDEN	158
8.4.9	ERGEBNISSE DER BODENUNTERSUCHUNG	160
8.4.10	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	161
8.4.10.1	Diskussion der ^{129}I – und ^{127}I –Tiefenverläufe	161
8.4.10.2	Bewertung der beobachteten Akkumulation	165
8.4.10.3	Bewertung ermittelter ^{129}I -Depositionsdichten	165
8.4.10.4	Diskussion der einzelnen Böden	167
8.5	DER ^{129}I-AUSTAUSCH ZWISCHEN PEDOSPHERE UND HYDROSPHERE	174
9	ÜBERTRAGUNG DER RADIOÖKOLOGIE VON ^{129}I AUF ANDERE NUKLIDE	178
9.1	PARALLELEN ZWISCHEN ^{129}I- UND ^{137}Cs-MIGRATION	178
9.1.1	EINE NEUE DEUTUNG GEMESSENER ^{137}Cs -MIGRATIONEN	182

10	LANGJÄHRIGE MESSREIHEN	185
10.1	GRUNDWÄSSER IN NIEDERSACHSEN	185
10.2	OBERFLÄCHENWÄSSER ALLGEMEIN	188
10.3	OBERFLÄCHENWÄSSER IN NIEDERSACHSEN	190
10.3.1	TENDENZ DES ¹²⁹ I-EINTRAGES IN OBERFLÄCHENGEWÄSSERN	193
10.4	NIEDERSCHLAGSWASSER IN NIEDERSACHSEN	197
10.4.1	TENDENZ DES ¹²⁹ I-EINTRAGES IN NIEDERSCHLÄGE	199
10.4.2	UNTERSUCHUNGEN AN MEERWASSERPROBEN	203
10.5	ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG DER LANGJÄHRIGEN MESSREIHEN	206
ANALYTISCH/PRAKTISCHER TEIL		208
11	AUSWERTUNG/QUALITÄTSSICHERUNG	208
11.1	ALLGEMEIN	208
11.1.1	AUSWERTUNG DER MESSGRÖßEN UND ERMITTLUNG DER MESSUNGSICHERHEITEN	210
11.1.2	FESTLEGUNG DER CHARAKTERISTISCHEN GRENZEN	212
11.1.3	ABSCHÄTZUNG DER ¹²⁹ I-KONTAMINATIONSGEFAHR	218
11.2	ICP-MS	221
11.2.1	ÄNDERUNG DES MESSVERFAHRENS	221
11.2.2	VERGLEICHBARKEIT DER MESSREIHEN VOR UND NACH DER VERFAHRENSÄNDERUNG	226
11.2.3	MODELL DER ICP-MS-AUSWERTUNG	227
11.2.4	CHARAKTERISTISCHE GRENZEN DES VERFAHRENS	231
11.3	HPIC	232
11.3.1	MODELL DER HPIC-AUSWERTUNG	233
11.3.2	CHARAKTERISTISCHE GRENZEN DER HPIC	235
12	PROBENENTNAHME AUS DER UMWELT	238
12.1	KONTINUIERLICHE PROBENENTNAHMEN (MESSREIHEN)	238
12.2	PROBENENTNAHMEN AN BODENTIEFENPROFILIEN	238
12.3	AEROSOLSAMMLUNG	238
12.3.1	PRINZIP DER IMPAKTION	238
12.3.2	EIGENSCHAFTEN VON IMPAKTOREN	241
12.3.3	SAMMELVERLUSTE IM IMPAKTOR	241
12.3.4	UNTERDRÜCKEN VON SAMMELVERLUSTEN	242
12.3.4.1	Wahl der Stauplattenauflagen	244
12.3.4.2	Wahl des Impaktors (BERNER Impaktor)	245
12.3.5	VORBEREITUNG DER MESSUNG	246

12.3.5.1	Aufbau des Aerosolsammelsystems	246
12.3.5.2	Reinigung des Filtersystems	247
12.3.5.3	Ein- und Auswaage der Stauplattenauflagen	247
12.3.5.4	Imprägnierung der selektiven Filter	248
12.3.5.5	Imprägnierung der Aktivkohle	249
12.3.5.6	Zusammenbau des Aerosolsammelsystems	250
12.3.6	AUSWAHL DER MESSSTANDORTE / AUSSCHLUSS LOKALER EMITENTEN	251
12.3.6.1	Messung Herrenhausen	251
12.3.6.2	Messung Föhr	252
12.3.7	DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG	253
13 AUSBLICK		254
13.1	VORHABEN ZUR RADIOÖKOLOGIE	254
13.2	VORHABEN FÜR DIE ERMITTLUNG REALISTISCHER TRANSFERFAKTOREN	256
13.3	VORHABEN FÜR DIE ENDLAGERTECHNIK	256
13.4	VORHABEN ZUR WEITEREN ERFORSCHUNG DER VERBREITUNG VON ^{129}I	258
14 LITERATURVERZEICHNIS		260
ANHANG		273
A. 2 EINFÜHRUNG IN DIE ^{129}I-RADIOÖKOLOGIE		273
A. 2.3	DER ZEITLICHE VERLAUF DER ^{129}I -EMISSIONEN	273
A. 2.4	DIE ENTWICKLUNG DER ^{129}I -IMMISSIONEN	274
A. 5 UNTERSUCHUNGEN AN PRÄNUKLEAREN IOD-PRÄPARATEN		275
A. 5.2 DIE IOD-QUELLE DER PRÄPARATE		275
A. 5.2.1	WELTWEIT INDUSTRIELL NUTZBARE IOD-VORKOMMEN VOR DEM JAHRE 1940	275
A. 5.3 DAS IOD DER ATACAMA-WÜSTE		276
A. 5.3.3	IODGEWINNUNG UND IODVERTEILUNG	276
A. 5.5 ERGEBNIS DER AMS-MESSUNGEN		277
A. 5.6 BEWERTUNG ALS PRÄNUKLEARES $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$-ISOTOPENVERHÄLTNIS		281
A. 5.6.1	ERMITTELTES PRÄNUKLEARES VERHÄLTNIS IM VERGLEICH MIT LITERATURDATEN	281
A. 8 DER AUSTAUSCH ZWISCHEN DEN UMWELTKOMPARTIMENTEN		282
A. 8.2 DIE ATMOSPHÄRE		282
A. 8.2.4	AUSLEGUNG DES FILTERSYSTEMS (KONSTRUKTIONSZEICHNUNGEN)	282

A. 8.2.6	ERGEBNISSE DER AEROSOLMESSUNGEN	287
A. 8.4	DIE PEDOSPHERE	304
A. 8.4.2	EIGNUNG VON IOD-ISOTOPEN ZUR ERFORSCHUNG DER MIGRATION	305
A. 8.4.9	ERGEBNISSE DER BODENUNTERSUCHUNG	305
A. 8.5	DER ¹²⁹I-AUSTAUSCH ZWISCHEN PEDOSPHERE UND HYDROSPHERE	313
A. 9	ÜBERTRAGUNG DER RADIOÖKOLOGIE VON ¹²⁹I AUF ANDERE NUKLIDE	314
A. 9.1	PARALLELEN ZWISCHEN ¹²⁹I- UND ¹³⁷Cs-MIGRATION	314
A. 10	LANGJÄHRIGE MESSREIHEN	318
A. 10.1	GRUNDWÄSSER IN NIEDERSACHSEN	318
A. 10.3	OBERFLÄCHENWÄSSER IN NIEDERSACHSEN	319
A. 10.3.1	TENDENZ DES ¹²⁹ I-EINTRAGES IN OBERFLÄCHENGEWÄSSERN	323
A. 10.4	NIEDERSCHLAGSWASSER IN NIEDERSACHSEN	327
A. 10.4.1	TENDENZ DES ¹²⁹ I-EINTRAGES IN NIEDERSCHLÄGE	333
A. 10.4.2	UNTERSUCHUNGEN AN MEERWASSERPROBEN	336
A. 11	AUSWERTUNG/QUALITÄTSSICHERUNG	337
A. 11.1	ALLGEMEIN	337
A. 11.1.3	FESTLEGUNG DER CHARAKTERISTISCHEN GRENZEN	337
A. 11.1.4	ABSCHÄTZUNG DER ¹²⁹ I-KONTAMINATIONSGEFAHR	338
A. 11.2	ICP-MS	341
A. 11.2.1	ÄNDERUNG DES MESSVERFAHRENS	341
A. 12	PROBENENTNAHME AUS DER UMWELT	346
A. 12.3	AEROSOLSAMMLUNG	346
ABKÜRZUNGEN, SYMBOLE UND FORMELZEICHEN		349
LEBENS LAUF		357
PUBLIKATIONEN		358
BEITRÄGE IN BERICHTEN UND TAGUNGSBÄNDEN		358
VORTRÄGE		359
DANKSAGUNG		360

1 Zusammenfassung

Das Radionuklid ^{129}I (Halbwertszeit 15,7 Ma) entsteht natürlich durch Spontanspaltung von Uran in der Erdkruste und in Ozeanen sowie durch Spallation von Xenon in der Stratosphäre und oberen Troposphäre. Durch anthropogene Kernspaltungen werden hauptsächlich über die europäischen Wiederaufbereitungsanlagen ^{129}I -Emissionen freigesetzt, die das natürliche $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis in Iod austauschenden Umweltkompartimenten um bis zu acht Größenordnungen erhöht haben.

Mit der Ermittlung und Bewertung von $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen werden im Rahmen dieser Arbeit drei wesentliche Ziele verfolgt: Die Klärung der ^{129}I -Radioökologie in Bezug auf Verbreitung, Akkumulation und radiologische Relevanz, die Bestimmung des natürlichen, prä nuklearen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses und die Aufklärung der Radionuklid-Migration und -Akkumulation in Böden. Neben der Iod-Chemie werden hierfür Aspekte der Bodenkunde, Hydrologie und Aerosolforschung dargestellt.

Ergebnisse dieser Studien zeigen: Einen signifikanten Beitrag der flüssigen ^{129}I -Emission auf die Immissionen am Festland in Niedersachsen, was einer zunehmenden ^{129}I -Akkumulation durch die bisherigen flüssigen Emissionen entspricht; ein vier- bis siebenfach geringeres prä nukleares $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis, als bisher angenommen, was die Ermittlung von anthropogenen ^{129}I -Einträgen in gering belasteten Umweltkompartimenten vereinfacht; eine bodenspezifische ^{129}I -Migration und Akkumulation, die eine hohe Radionuklid-mobilität im Boden auch für ^{137}Cs belegt, was bisherige Migrationsmodelle in Frage stellt.

Ermöglicht wurden diese Ergebnisse durch die Nutzung der physikalischen Messmethode Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS, *accelerator mass spectro-metry*) in Kombination mit der ICP-MS (*induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie*) oder der HPIC (*High Performance Ion Chromatography*).

Stichworte: Radioökologie, Migration, Radionuklidmobilität, Nuklid-Verlagerung, ^{129}I , Iod-129, ^{137}Cs , Cs-137, Umweltmaterialien, prä nukleares Isotopenverhältnis, Beschleuniger-Massenspektrometrie, AMS

Abstract

The long-lived radionuclide ^{129}I (half-life 15.7 Ma) occurs in the environment due to spontaneous fission of uranium in the earth-crust and in oceans, and due to cosmic-ray-induced spallation of xenon in the stratosphere and upper troposphere.

The anthropogenic use of nuclear fission increased natural $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios by up to seven orders of magnitude in the iodine exchanging environmental compartments mainly over the European reprocessing plants ^{129}I emissions.

With the determination and evaluation of $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio in the context of this work three substantial intentions are pursued: Firstly, clarification of the radioecology regarding spreading, accumulation and radioecologic relevance. Secondly, determination of the natural pre-nuclear $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio and third to determine the ^{129}I migration and ^{129}I accumulation in soils. In addition to iodine chemistry, aspects of soil science, hydrology and aerosol science are presented for this purpose.

Results of these studies show: A significant influence of the liquid ^{129}I emission on the immissions at the mainland in Lower Saxony, which corresponds to an increasing ^{129}I accumulation by the existing liquid emissions, a natural pre-nuclear $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio, four- to sevenfold lower than so far accepted. This simplifies the determination of anthropogenic additions to low ^{129}I loaded environmental compartments. A soil-specific ^{129}I migration and ^{129}I accumulation, which demonstrate a high radionuclide mobility in the soil also for ^{137}Cs , which question earlier migration models. These results were made possible by use of the physical measuring method accelerator mass spectrometry in combination with the ICP-MS or the HPIC.

Key words: Radioecology, migration, radionuclide mobility, radionuclide dislocation, ^{129}I , iodine-129, ^{137}Cs , Cs-137, environmental materials, natural pre-nuclear $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio, accelerator mass spectrometry, AMS

2 Einführung in die ^{129}I -Radioökologie

Trotz zunehmender technischer und medizinischer Nutzung von Radioaktivität ist in Westeuropa für die meisten Radionuklide ein stetiger Rückgang der Immissionen zu verzeichnen. Eine Ausnahme stellt ^{129}I dar. Anthropogenes ^{129}I entsteht vor allem bei der Energiegewinnung durch Kernspaltung. Bei einem üblichen mittleren Abbrand innerhalb westlicher Reaktortypen (USA) von 33 000 MWd t^{-1} (Megawatt-Tage pro Tonne Uranbrennstoff) entstehen 34 kg Spaltprodukte. ^{129}I ist daran mit einer von Masse von 184 g beteiligt. Nach einer Abklingzeit von zehn Jahren entspricht das einer Aktivität von 0,0012 TBq, die im Vergleich der Aktivitäten von ^{137}Cs (3060 TBq), ^{90}Sr (2180 TBq), ^{134}Cs (201 TBq) und ^{85}Kr (183 TBq) zu vernachlässigen wäre, wenn man die radioökologischen Eigenschaften von ^{129}I nicht berücksichtigt [1].

2.1 Das ^{129}I aus anthropogenen Prozessen

Während die meisten der langlebigen Spaltprodukte bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen zurückgehalten werden können, sind Emissionen der Spaltprodukte ^{85}Kr und ^{129}I nicht ohne hohen technischen Aufwand vermeidbar. Neben ^3H , ^{85}Kr , ^{131}I entweicht gasförmiges ^{129}I schon beim Öffnen der Brennstäbe in die Abluftanlage. Darüber hinaus entstehen flüchtige organische Iodverbindungen während der nasschemischen Aufbereitung [2]. Die Folge ist, dass ^{129}I über gasförmige Emissionen in die Umwelt getragen wird. Der weitaus größere Teil wird jedoch über den flüssigen Weg in die Umwelt eingeleitet. Die bis zum Jahre 2000 erfolgten ^{129}I -Immissionen belaufen sich auf etwa 3200 kg, entsprechend 17 Tonnen abgebranntem Uranbrennstoff [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9].

Emissionen und Immissionen aus militärisch genutzten kerntechnischen Anlagen zur Produktion von kernwaffenfähigem Uran und Plutonium sind weitestgehend unbekannt [9]. Der ^{129}I -Ausstoß der amerikanischen militärischen Anlagen Hanford und West Valley wird mit etwa 290 kg bis Mitte der 60er Jahren angegeben [9] und ist zeitlich und mengenmäßig nicht für Kontaminationen in Europa verantwortlich.

Die Emissionen der oberirdischen Kernwaffenexplosionen seit Mitte der 1940er Jahre werden auf etwa 43 kg ^{129}I geschätzt [5] [10]. Aufgrund ihrer globalen Verteilung sind diese Emissionen für Westeuropa nicht relevant.

Die beim bestimmungsgemäßen Betrieb von kerntechnischen Anlagen anfallenden ^{129}I -Emissionen sind ohne Bedeutung. Darüber hinaus verfügen westliche Kernkraftwerke über Filteranlagen, um radiologisch relevantes ^{131}I im nuklearen Ereignisfall zurückzuhalten.

Diese Filter halten auch ^{129}I im Reaktorgebäude zurück. Selbst die totale Havarie eines Reaktorblockes in Tschernobyl hat weniger als 2 kg ^{129}I freigesetzt, die jedoch nur von lokalem Interesse sind [11] [12].

Für die in Westeuropa beobachteten ^{129}I -Immissionen sind somit die großen Wiederaufbereitungsanlagen Sellafield und La Hague verantwortlich zu machen.

Aufgrund der geringen spezifischen ^{129}I -Aktivität besteht jedoch bisher keine radiologische Relevanz von ^{129}I in der Umwelt, mit der Ausnahme von ^{129}I -Anreicherungen in direkter Umgebung von Wiederaufbereitungsanlagen. Eine weitere globale Akkumulation der ^{129}I -Immissionen ist aufgrund der langen Halbwertszeit ($T_{1/2}$) von 15,7 Ma jedoch zwingend. Nur eine hohe ^{129}I -Mobilität innerhalb der Umweltkompartimenten kann einer Akkumulation entgegenwirken. Aus diesem Grunde ist es notwendig, umfassende Kenntnisse über die Radioökologie von ^{129}I zu gewinnen, um die Auswirkungen bisheriger und weiterer Emissionen für die Umwelt abschätzen zu können. Dazu bedarf es, neben einer quantitativen Verbesserung der ^{129}I -Emissions- und Immissionsdaten, vor allem der Erfassung von Austausch- und Akkumulationsraten zwischen den einzelnen Umweltkompartimenten.

2.2 Verbreitung von natürlichem und anthropogenem ^{129}I

Bisher existieren vor allem Berechnungen über die Verbreitung von natürlich entstandenem ^{129}I in der Umwelt [13] [14] [15] [16] [17] [18] [19]. Natürliches ^{129}I ist entweder als kosmogenes Nuklid durch Wechselwirkungen energiereicher Teilchen der kosmischen Strahlung mit Xenon entstanden oder als fissiogenes Radionuklid durch Spontanspaltung von primordialem ^{238}U . Der erste Prozess liefert ca. 5 mg a^{-1} [14], während der zweite Prozess etwa 6 mg a^{-1} ^{129}I produziert. Berücksichtigt man den Zerfall über die mittlere ^{129}I -Lebensdauer ($T_{1/2} \cdot (\ln 2)^{-1}$), so ergeben sich ^{129}I -Gleichgewichtsmengen zwischen Bildung und Zerfall von ca. 113 kg (kosmogen) und 143 kg [14] (fissiogen). Insgesamt sind somit 256 kg natürliches ^{129}I im Erdreich und den angrenzenden Umweltkompartimenten enthalten. Der Grund liegt darin, dass fissiogenes ^{129}I vor allem durch Vulkanismus (85%) und Gesteinsverwitterung (15%) in der Erdkruste freigesetzt, wird während nur wenig in den Weltmeeren entsteht (1%) [14]. Das kosmogene ^{129}I kann hingegen nur über die Atmosphäre in die Hydrosphäre und Pedosphäre eingetragen werden.

Aufgrund der langen Halbwertszeit von ^{129}I und der geringen Bildungsraten des natürlichen ^{129}I , ist die in der Umwelt vorliegende ^{129}I -Gleichgewichtsmenge innerhalb von Jahrtausenden als konstant anzunehmen. Das natürliche ^{129}I unterlag über Tausenden von Jahren den Iod-Austauschprozessen innerhalb und zwischen der Umweltkompartimenten.

Natürliches ^{129}I liegt somit im Gleichgewicht mit dem stabilen ^{127}I vor. Das resultierende $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis wird als pränukeares Verhältnis bezeichnet und war in allen Umweltkompartimenten vor der anthropogenen Nutzung der Kernspaltung annähernd gleich. Nur in den ^{129}I -Quellenkompartimenten Stratosphäre, in uranreichen Gesteinen und in der Tiefsee kann ein gering erhöhtes $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis angenommen werden. Da die ^{127}I -Inventare und mittleren Verweilzeiten in den Umweltkompartimenten weitestgehend bekannt sind war es möglich, das pränukeare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis zwischen $5,6 \times 10^{-13}$ und $1,5 \times 10^{-12}$ zu berechnen [14] [20] [21]. Wenige Messungen – darunter auch Messungen am ZSR Universität Hannover – bestätigen diese Berechnungen mittlerweile [14] [20] [23] [24] [25] [26] [27] [28] [29] [30].

Die in den Umweltkompartimenten derzeit vorliegenden $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse, abseits vom Einfluss direkter Emittenten, zeigen Erhöhungen gegenüber dem pränukearen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis von ein bis zu acht Größenordnungen auf. Ein Teil dieser Abweichungen ist auf das unterschiedliche ^{127}I -Inventar zurückzuführen, ein anderer durch den unterschiedlichen anthropogenen ^{129}I -Eintrag. Ein Gleichgewicht zwischen dem ^{129}I - und ^{127}I -Inventaren liegt in keinem Umweltkompartiment vor. Aussagen über die Verbreitung von anthropogenem ^{129}I sind nur dann möglich, wenn die Mechanismen, die zu einem Austausch zwischen den Umweltkompartimenten führen, bekannt sind. Die Aufdeckung dieser Mechanismen ist Aufgabe der Radioökologie. ^{129}I kann im Vergleich zu dem Verhalten von ^{127}I in den einzelnen Umweltkompartimenten als Tracer zur Klärung dieser Mechanismen eingesetzt werden. Grundlage ist der zeitlich unterschiedliche Eintrag beider Nuklide in die Umweltkompartimente und/oder der Nachweis unterschiedlicher chemischer Spezies, die eine Entkopplung zeitlich und quantitativ unterschiedlich wirksamer Iod-Stoffströme aufzeigt. Beide Möglichkeiten werden innerhalb dieser Arbeit genutzt.

2.3 Der zeitliche Verlauf der ^{129}I -Emissionen

Mittlerweile sind die Daten über die ^{129}I -Emissionen aus den größten bekannten Wiederaufbereitungsanlagen La Hague und Sellafield der Öffentlichkeit frei zugänglich [3] [7]. Darüber hinaus bestehen eine Reihe von Berechnungen, welche die Emissionen vor der messtechnischen ^{129}I -Erfassung wiedergeben [4] [5] [6] [7]. Bis Mitte der 80er Jahre konnten die ^{129}I Emissionen mit dem verarbeitenden Inventar korreliert werden. Mittlerweile ist dies nicht mehr möglich, da man kontinuierlich die Iod-Emissionen reduziert hat. In einer ersten Phase ist man dazu übergegangen, die gasförmigen Emissionen zu reduzieren, wobei die flüssigen Emissionen anstiegen. Einen Überblick über die Emissionen bis 2000 ist bei

LOPEZ-GUTIERREZ et al. [31] zu finden. Mittlerweile werden aber auch die flüssigen Emissionen – zumindest in der größeren Anlage La Hague – unabhängig vom Inventar weiter gesenkt. Leider werden die flüssigen ^{129}I -Emissionen aus La Hague erst seit Januar 2003 monatlich im Internet veröffentlicht. Bis Dezember 2002 wurden die flüssigen Emissionen nach Nuklidgruppen wie folgt veröffentlicht:

Tab. 2.3-1: Darstellung der flüssigen Emissionen der Wiederaufbereitungsanlage La Hague im Internet www.cogemalahague.com vor Januar 2003 [3]

Element	Dezember 2002 Daten	Daten seit 01.01.2002	Prozent am Jahresgrenzwert
Tritium (in TBq)	1 540	11 900	32,16
Alle Radionuklide außer Tritium (in TBq)	8,16	23,3	1,37
Alpha (in TBq)	0,0057	0,039	2,31
Cäsium 137 und Strontium 90 (in TBq)	0,31	1,92	0,65

Es war somit unmöglich, die Entwicklung der flüssigen ^{129}I -Emissionen nach 2002 zu ermitteln. Dennoch zeigen die folgenden Grafiken einen eindeutigen Trend der Emissionen der Hauptemittenten für ^{129}I auf.

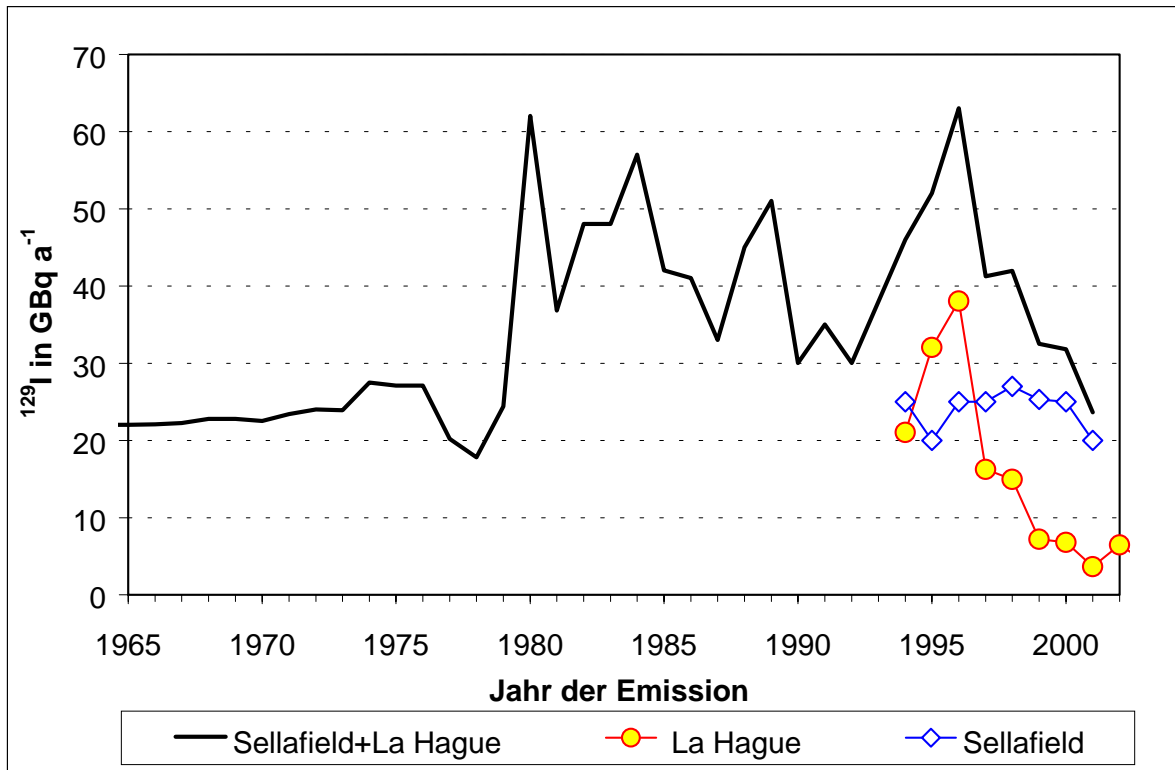


Bild 2.3-1: Entwicklung der gasförmigen ^{129}I -Emissionen der westeuropäischen Wiederaufbereitungsanlagen (bis 1988 rekonstruiert [5]; ab 1988 gemessen [6] [7])

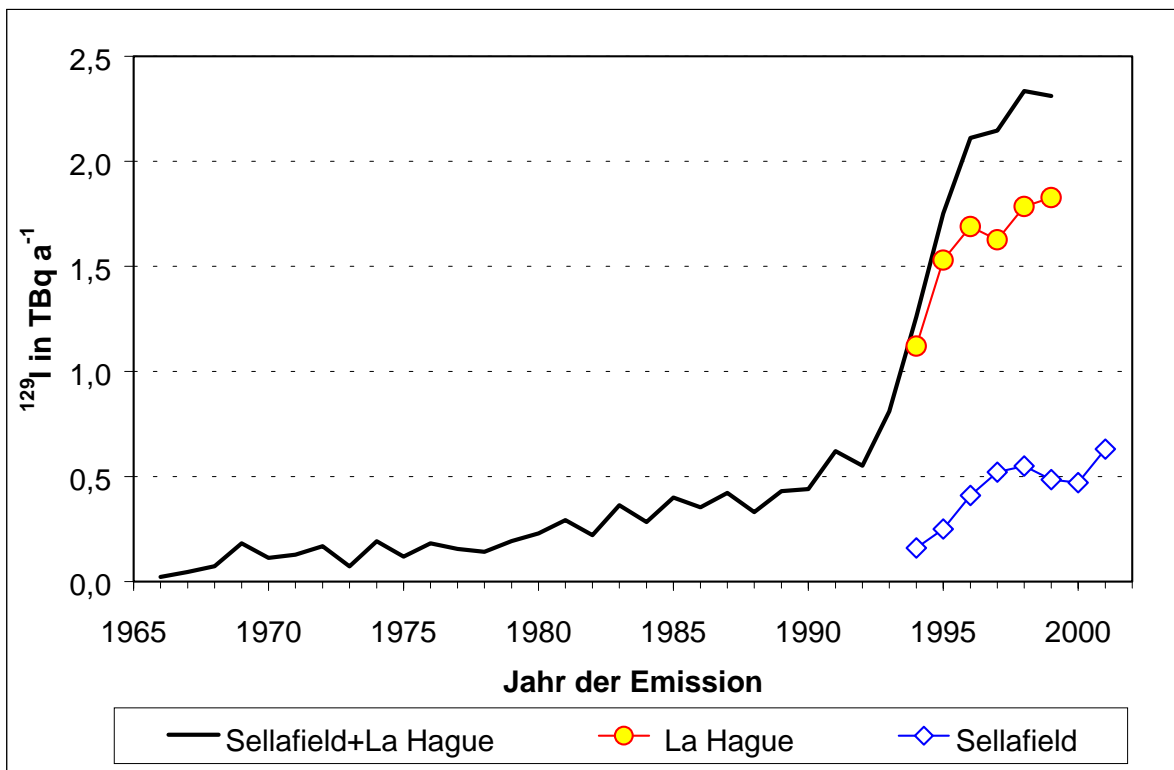


Bild 2.3-2: Entwicklung der flüssigen ^{129}I -Emissionen der westeuropäischen Wiederaufbereitungsanlagen (bis 1988 rekonstruiert [5]; ab 1988 gemessen [6] [7])

Auffällig ist der unterschiedliche Anstieg der gasförmigen und flüssigen Emissionen zwischen 1975 und 1995. Dieser Verlauf muss sich je nach Anteil des gasförmigen und flüssigen Verbreitungspfades in den Immissionen der unterschiedlichen Umweltkompartimente widerspiegeln.

2.4 Die Entwicklung der ^{129}I -Immissionen

Bisher konnte nur innerhalb der Hydrosphäre eine Zunahme der Immissionen – fernab der Emittenten – an Algen beobachtet werden [32] [33] [34], die dem zeitlichen Verlauf der flüssigen Emissionen entspricht.

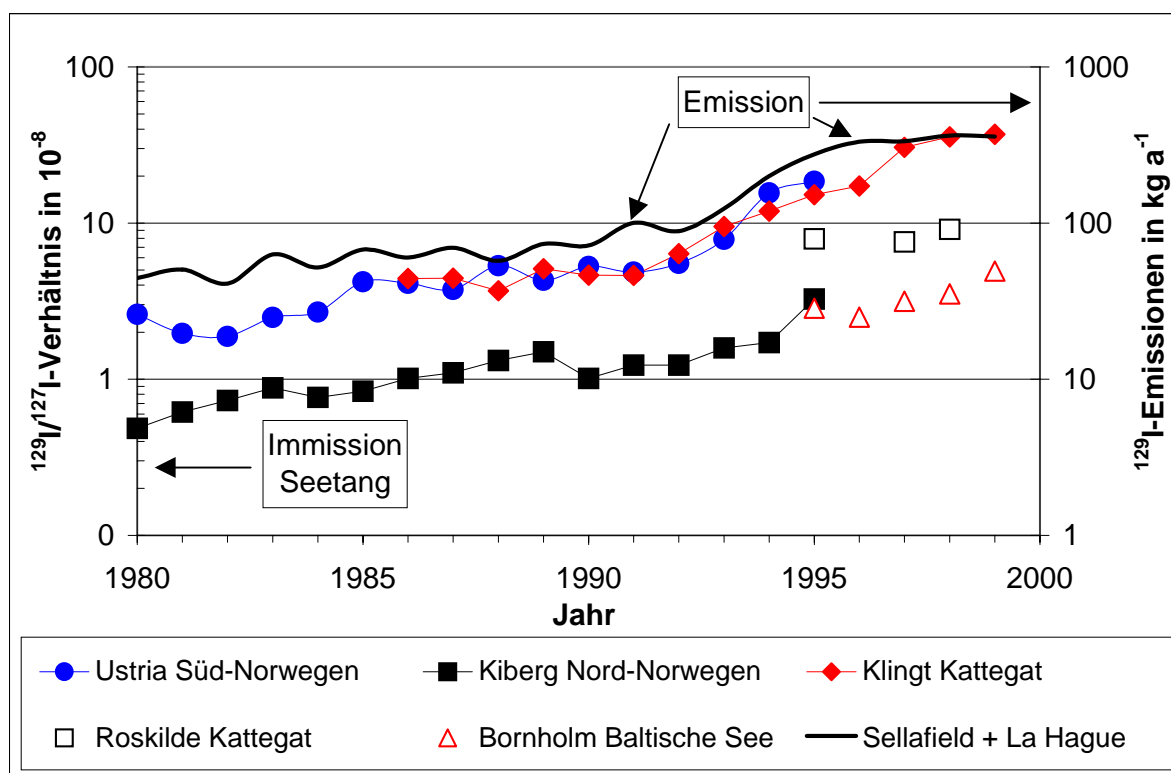


Bild 2.4-1: ^{129}I -Immissionen in Algen im Vergleich zu den flüssigen ^{129}I -Emissionen in Westeuropa [32] [33] [34]

Für Umweltproben fern ab der See ist es schwierig, eine zeitliche Entwicklung aufzustellen. Der Grund liegt in der geringen Anzahl untersuchter Umweltproben. Besonders im Zeitraum des höchsten Anstieges der flüssigen ^{129}I -Emissionen (1992 bis 1998) sind nur wenige Daten bekannt. Als wichtigste Untersuchung zur Beurteilung der Immissionsentwicklung kurz vor dem Ende des Anstieges der flüssigen ^{129}I -Emissionen (1997), sind die Untersuchungen an Regenwasser, Oberflächenwässern und Grundwässern in Niedersachsen zu sehen [11] [30]. Die Untersuchungen zeigen einschließlich 2001 keine zeitliche Entwick-

lungen der ^{129}I -Gehalte und der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse, die dem Anstieg der flüssigen ^{129}I -Emissionen entspricht.

Daraus kann man schließen, dass die Hydrosphäre ein ^{129}I -Speicher hoher Kapazität ist. Ein Ansteigen der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse außerhalb der Hydrosphäre ist abhängig von der bisher genutzten Speicherkapazität der Hydrosphäre. Das schließt jedoch nicht aus, dass bereits schon jetzt eine bedeutende Mengen des bisherigen ^{129}I -Inventars der Hydrosphäre in die Atmosphäre gelangt. Inwieweit eine quantitative Beziehung zwischen momentanem ^{129}I -Eintrag, ^{129}I -Inventar und ^{129}I -Austrag innerhalb der Hydrosphäre besteht, sollte deshalb zentrales Thema weiterer Untersuchungen sein. Bisher gibt es sowohl wenige Arbeiten, welche nur die gasförmigen ^{129}I -Emissionen für die in Europa gemessenen ^{129}I -Immissionen berücksichtigen, als auch Arbeiten, die flüssige ^{129}I -Emissionen mit berücksichtigen [35] [36] [37] [38] [39] [40] [41].

In dieser Arbeit wird anhand von Aerosolmessungen erstmalig ein Einfluss der ^{129}I -Resuspension aus der Hydrosphäre auf die ^{129}I -Immissionen in Europa belegt.

3 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung dieser Dissertation knüpft unmittelbar an die Dissertationen von SCHMIDT 1995 - 1998 [11] und SZIDAT 1997 - 2000 [30] an. SCHMIDT etablierte und evaluierte grundlegende analytische Methoden für die Bestimmung von ^{129}I und ^{127}I . SZIDAT verfeinerte diese Verfahren und charakterisierte ihre Grenzen durch konsequente Qualitätssicherung.

Während SCHMIDT nur begrenzt die ^{129}I -Radioökologie als Schwerpunkt setzen konnte, stellte SZIDAT eine Messreihe natürlicher Wässer aus Niedersachsen in den Mittelpunkt umfassender radioökologischer Betrachtungen. Er zeigte erstmalig im ZSR Universität Hannover das Potenzial der Nutzung von ^{129}I als Tracer von Umweltprozessen auf.

In Folge der grundlegenden Arbeiten von SCHMIDT und SZIDAT war es möglich, die ^{129}I -Radioökologie in den Mittelpunkt dieser Arbeit zu setzen. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit im ersten Schritt, die Komplexität der Iod-Chemie umfassend darzustellen.

Durch Analysen der ^{129}I - und ^{127}I -Gehalte von Boden-Tiefenprofilen sollte das Tracer-Potenzial von ^{129}I genutzt werden, um dort die Migration von Iod zu untersuchen. Ziel war es, den Austausch von ^{129}I zwischen Niederschlag, Oberflächenwasser und Grundwasser zu erfassen. Darüber hinaus sollte anhand der im Boden gefundenen ^{129}I -Gehalte der Eintrag aus der Atmosphäre in die Pedosphäre und die dort auftretende Akkumulation bestimmt werden.

Als zweite radioökologische Aufgabe galt es, den Einfluss von luftgetragenen und flüssigen ^{129}I -Emissionen aus den westeuropäischen Wiederaufbereitungsanlagen auf die Atmosphäre aufzuzeigen. Vor diesem Hintergrund wurden zusätzliche Beprobungen von Nordseewasser ebenso notwendig, wie die Entwicklung eines Aerosolsammlers zur Erfassung von partikelgebundenem Iod, anorganisch gasförmigem und organisch gasförmigem Iod.

Die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) ist die einzige Methode zur Bestimmung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in archivierten Proben aus der Vorzeit anthropogener Produktion von Radionukliden. Die Zeit vor dem Einsatz der technischen Kernspaltung wird prä nukleare Zeit genannt. Die Messung von prä nuklearen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen ist eine analytische Herausforderung und Notwendigkeit, um das Gleichgewicht zwischen Produktion und Zerfall des natürlichen ^{129}I auf eine breitere Datenbasis zu stellen. Eigene Messreihen medizinischer Iod-Präparate aus den Jahren 1918 und 1935 demonstrieren die analytische Qualität in dieser Arbeit.

4 Analysenmethoden zur ^{129}I - und ^{127}I -Bestimmung

In den folgenden Unterkapiteln werden zuerst die ^{129}I -Analysenprinzipien dargestellt, welche sich grundsätzlich von den ^{127}I -Analysenprinzipien, die in der Chemie gebräuchlich sind, unterscheiden. Die ^{127}I -Analysenprinzipien werden deshalb im Anschluss an die ^{129}I -Verfahren dargestellt. Da die Aufbereitung der unterschiedlichen Umweltproben – die zusammen mit den Analysenprinzipien die Analysemethoden beschreiben – im Bezug auf ^{129}I und ^{127}I zu einem Großteil parallel erfolgt, werden sie nachfolgend getrennt behandelt.

4.1 Analysenprinzipien für die Bestimmung von ^{129}I

4.1.1 Nutzung der Radioaktivität

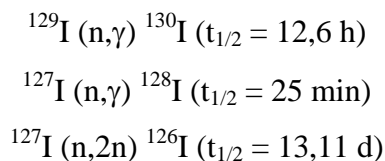
^{129}I kann sowohl über die Radioaktivität als auch über massenspektrometrische Methoden erfasst werden. Aufgrund der geringen spezifischen Aktivität von ^{129}I (1 Bq pro 153 ng ^{129}I) und der beim Zerfall auftretenden geringen Energien ($E_{\beta,\text{max}} = 0.2 \text{ MeV}$ und $E_{\gamma} = 39,6 \text{ keV}$) ist die Detektion schwierig. Besonders limitierend ist die Entkommwahrscheinlichkeit der γ -Quanten von $w_{E_{\gamma}} = 7,52 \%$. Eine In-situ-Messung ist nur unter größtem apparativen Aufwand mittels γ -X-Spektrometrie zu erreichen. Alle anderen Verfahren bedingen einer Iod-Matrixtrennung.

4.1.1.1 Die γ -X-Spektrometrie

Die γ -X-Spektrometrie ist eine Methode, bei der sowohl die 39,6 keV- γ -Linien als auch die Röntgenlinien (X-ray-Linien: 29,5 keV (20,4 %), 29,8 keV (37,8 %), 33,6 keV (10,2 %) und 34,6 keV (2,4 %) zur Detektion herangezogen werden. Hierzu ist die Nutzung von low level HPGe Detektoren (high purity Germanium) mit Korrektur der Röntgenstrahlenselbstabsorption notwendig. Dieses Verfahren ist nur für bestimmte Matrices bei entsprechender Kalibrierung anwendbar. Die Erkennungsgrenze liegt bei $0,5 \text{ Bq kg}^{-1}$, so dass bisher nur iodakkumulierende Algen und Flechten mit $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen größer als 1×10^{-6} vermessen werden können [42] [43].

4.1.1.2 Die Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse

Die RNAA (Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse) ist eine weitere Methode, Radioaktivität zur Bestimmung von Iod-Nukliden heranzuziehen. Es wird dabei die höhere Aktivität der durch Neutroneneinfang entstehenden Aktivierungsprodukte kurzer Halbwertszeiten gegenüber dem ^{129}I genutzt. Zur Bestimmung von ^{129}I und ^{127}I sind folgende Kernreaktionen zu berücksichtigen:



Der Aufwand für die Probenaufarbeitung ist jedoch aus zwei Gründen sehr hoch. Erstens ist eine aufwendige Iod-Matrixtrennung unumgänglich, damit die Menge an entstehenden Störnukliden so gering wie möglich gehalten wird, um die entstehende Aktivität der Probe – nicht zuletzt aus Strahlenschutzgründen – so gering wie möglich zu halten. Iod muss dazu matrixfrei vorliegen. Zweitens: Nach der Bestrahlung wird die Probe erneut aufbereitet, um eine Überlagerung der γ -Linien von Störnukliden mit denen zur Detektion genutzten γ -Linien zu reduzieren. Entscheidend für die zu erreichende Nachweisgrenze ist vor allem die Abtrennung von ^{82}Br [11].

Der Vorteil der RNAA ist die simultane ^{129}I - und ^{127}I -Bestimmung. Limitierend sind die Verfügbarkeit von Neutronen, die einen Kernreaktor notwendig macht und die Aufwendungen für den Strahlenschutz. Dennoch war die RNAA über zwanzig Jahre die einzig brauchbare Methode, um $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse von 2×10^{-10} noch messen zu können [29]. Die RNAA ist damit nicht geeignet, um den ^{129}I -Gehalt prä nuklearer oder gering belasteter Umweltkompartimente zu erfassen.

4.1.2 Massenspektroskopisches Analysenprinzip für ^{129}I

Im Prinzip kann jedes Massenspektrometer (MS) ^{129}I -Ionen detektieren. Doch neben dem Analyten ^{129}I treten Interferenzen mit Ionen gleicher Massenladungsverhältnisse auf, die um Größenordnungen höhere Zählraten ergeben, als das in Umweltproben enthaltene ^{129}I . Erst wenn es gelingt, die Ionen- und Molekülinterferenzen soweit zu reduzieren, dass die auftretenden Zählraten der entsprechenden Massenladungsverhältnisse dem ^{129}I zuzuordnen sind, kann mit der MS-Methode ^{129}I bestimmt werden. Herkömmliche ICP-MS-Systeme (ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; Induktiv gekoppelte Plasma-

Massenspektrometrie) können dies nicht. Hier wird im Gegenteil unter anderem ^{129}Xe , das in Spuren im Kühlgas und Plasmagas vorliegt, als interner Standard genutzt. Erst wenn man detektorseitig die Xe-Interferenzen innerhalb einer Kollisions/Reaktionszelle unterdrückt, kann es möglich werden, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse bis in den Bereich von 1×10^{-8} zu messen [44] [45] [46]. Diese Technik der Unterdrückung von Interferenzen wird mit Erfolg bei der Analyse von Uranisotopen eingesetzt. Dazu bedarf es induktiv-gekoppelter-Plasma-Spektrometer mit Hexapol-Kollisionszellen (ICP-CC-QMS). ICP-CC-QMS sind bisher noch Gegenstand der wissenschaftlichen Entwicklung und werden noch nicht für die ^{129}I -Analytik genutzt. Auf der anderen Seite können Masseninterferenzen durch Variation der Ionisierung unterdrückt werden. Denkbar ist eine spezifische Ionisierung mittels Lasertechnologie. Auch hierfür gibt es eine Reihe von Verfahren, die angewandt werden. Dadurch wird jedoch der Vorteil der ICP-Analytik weitgehend aufgehoben, das Iod unabhängig von Matrixeffekten zu atomisieren, zu ionisieren und zu detektieren. Einzig die Injektion der Probe in die ICP-Fackel ist mit Matrixeffekten behaftet.

Das bisher leistungsfähigste MS-Verfahren zur ^{129}I -Bestimmung ist die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS). Dieses Verfahren erlaubt es, selbst das natürlich gebildete ^{129}I in prä nuklearen Proben zu quantifizieren.

4.1.3 Die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)

Zur Bestimmung von ^{129}I in nicht oder gering belasteten Umweltproben ist es notwendig, das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis nach dem Analysenprinzip der AMS (Accelerator Mass Spectrometry) zu ermitteln. Dieses Verfahren nutzt sowohl eine besondere Form der Ionisierung, als auch der Unterdrückung von Molekülinterferenzen und der Detektion der entstehenden Schwerionen. Der technische Aufwand ist jedoch enorm, da ein Teilchenbeschleuniger großer Leistung benötigt wird. Die Trennung der Analyten aus der Probe erfolgt über fünf physikalische Filter, die jeweils störende Ionen abtrennen oder detektieren. Die Trennleistung geht über jede chemische Matrixseparation hinaus, setzt diese aber voraus. Als Filter fungieren folgende Bauteile einer AMS-Anlage, die in nachstehender Grafik an der AMS-Anlage des PAUL SCHERRER Institutes (PSI) und der Eidgenössischen Technischen Hochschule Hönggerberg (ETH-Hönggerberg) in Zürich kenntlich gemacht sind:

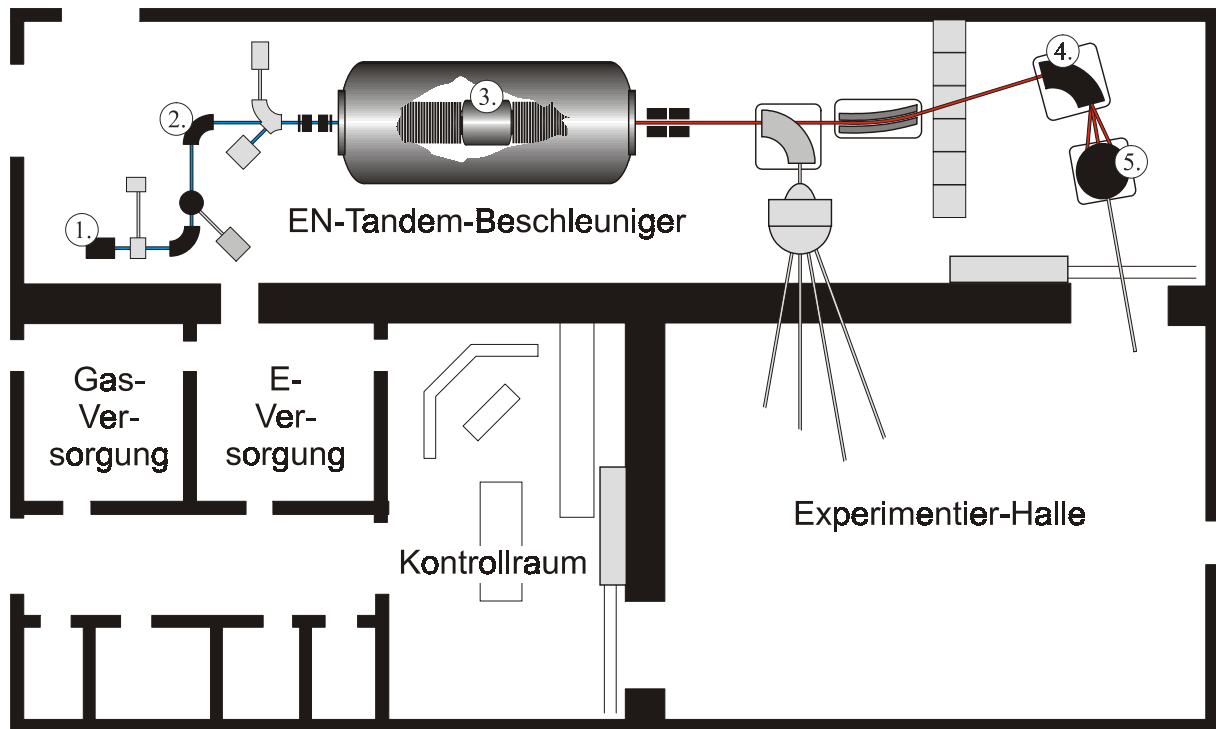


Bild 4.1-1: AMS-Anlage PSI/ETH-Hönggerberg Zürich

1. Ionenquelle: Fokussiert nur negativ geladene Ionen in Richtung des Beschleunigers.
2. Niederenergie-Massenspektrometer: Separiert aus den negativen Ionenstrahl Ionen oberhalb und unterhalb eines bestimmten Ladungsmassenverhältnisses mit noch geringer Auflösung.
3. Umladekanal (Stripper): Zerstört Molekülionen und entfernt (strippt) Außenelektronen aus dem Analytation durch Kollisionen mit dem Strippermaterial, so dass sie zu positiven Ionen umgeladen werden. Hierfür ist die definierte Beschleunigung des ersten Teils des Tandembeschleunigers notwendig.
4. Hochenergiemassenspektrometer: Separiert die Analytationen auf die Detektorsysteme mit hoher Auflösung. Hierfür ist die definierte Beschleunigung des zweiten Teiles des Tandembeschleunigers notwendig.
5. Detektorsysteme: Hier werden verbleibende Isotope und Isobare von den Analytationen durch sichere Erfassung getrennt.

Die Einzelheiten der Baugruppen werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

4.1.3.1 Hohe Auflösung durch beschleunigte Ionen

Die Massenauflösung $m/\Delta m$ resultiert aus der Flugbahn beschleunigter Ionen unterschiedlicher Massen in einem Magnetfeld. Nach der Beschleunigung besitzen die Ionen eine

kinetische Energie, die dem Produkt der Beschleunigungsspannung mit der Ionenladung entspricht und die zu einem festen Radius r der Flugbahn in einem festen Magnetfeld B führt:

$$E = q \cdot U = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad \text{Gl. 1}$$

$$m = \frac{q}{2U} B^2 r^2 \quad \text{Gl. 2}$$

E : Energie

q : Ladung des Ions

U : Beschleunigungsspannung

m : Masse des Ions

v : Geschwindigkeit des Ions

B : Magnetische Flussdichte

r : Radius der Flugbahn im Magnetfeld

Die Auflösung eines Massenspektrometers ergibt sich aus der Positionsabweichung d der Ionenstrahlen beider noch zu unterscheidender Massen m_0 und $(m_0 + \Delta m)$. Die Zählraten für die Massen m_0 und $m_0 + \Delta m$ sind normalverteilt, so dass eine Überlappung von Zählraten beider Massen über die räumliche Auflösung am Detektor – der Positionsabweichung d – verhindert werden muss. Folgerichtig wird die Auflösung vom Massenspektrometer in der Regel für gleiche Zählraten, unterschiedlicher Massen bei einer Überschneidung beider Normalverteilungen von 10% angegeben. Die Positionsabweichung d_1 für das Auftreffen der Ionenstrahlen zweier Massen auf ein Detektorsegment ist gegeben durch:

$$r_0 = \frac{\sqrt{2E}}{eB} \sqrt{m_0} = C \sqrt{m_0} \quad \text{Gl. 3}$$

$$r_1 = \frac{\sqrt{2E}}{eB} \sqrt{m_0 + \Delta m} = C \sqrt{m_0 + \Delta m} \quad \text{Gl. 4}$$

$$d_1 = r_1 - r_0 \quad \text{Gl. 5}$$

C : Konstante

d_1 : Positionsabweichung

Zur Positionsabweichung d_1 muss die Abweichung im Flugzeitspektrometer d_2 addiert werden, die sich mit einem Flugzeitfaktor L und einer Winkelabweichung $\Delta\alpha$ darstellen lässt:

$$\Delta\alpha \approx \frac{r_1 - r_0}{r_0} \quad \text{Gl. 6}$$

$$d_2 = L \cdot \Delta\alpha \quad \text{Gl. 7}$$

$$d = d_1 + d_2 = (r_1 - r_0) \cdot \left(1 + \frac{L}{r_0}\right) \quad \text{Gl. 8}$$

$\Delta\alpha$: Winkelabweichung

d_2 : Positionsabweichung durch Flugzeitspektrometer

L : Flugzeitfaktor

Durch Ersetzen der Radien r_1 und r_0 ergibt sich folgende Gleichung für die Auflösung eines Massenspektrometers:

$$\frac{m_0}{\Delta m} = \frac{(r_0 + L)^2}{d^2 + 2d(r_0 + L)} \quad \text{Gl. 9}$$

Es ist zu erkennen, dass im Fall einer sehr kleinen Positionsabweichung d die quadrierte Positionsabweichung d^2 vernachlässigt werden kann:

$$\frac{m_0}{\Delta m} \approx \frac{r_0 + L}{2d} \quad \text{Gl. 10}$$

Die Auflösung ist näherungsweise proportional zum Radius r_0 , der das beschleunigte Ion im Magnetfeld einnimmt. Der Radius r_0 ist wiederum proportional zur Wurzel der Energie:

$$r_0 = \frac{\sqrt{2E}}{eB} \sqrt{m_0} \quad \text{Gl. 11}$$

$$E = qU$$

Unabhängig von den zu trennenden Massen ist somit die Beschleunigungsspannung für die Auflösung eines Massenspektrometers bestimmend. Je größer das Massenverhältnis ($m_0/\Delta m = 129/1$) ist, umso stärker müssen die Schwerionen bei gleicher Auflösung beschleunigt werden. Ist die Menge eines Analyten (^{127}I) um Größenordnungen größer als die eines anderen (^{129}I), so muss die Positionsabweichung d noch weiter ausgebaut werden bis die normalverteilten Zählraten soweit voneinander entfernt liegen, dass keine nennenswerte Überlappung der Zählrate des quantitativ geringer vorliegenden Ions eintritt.

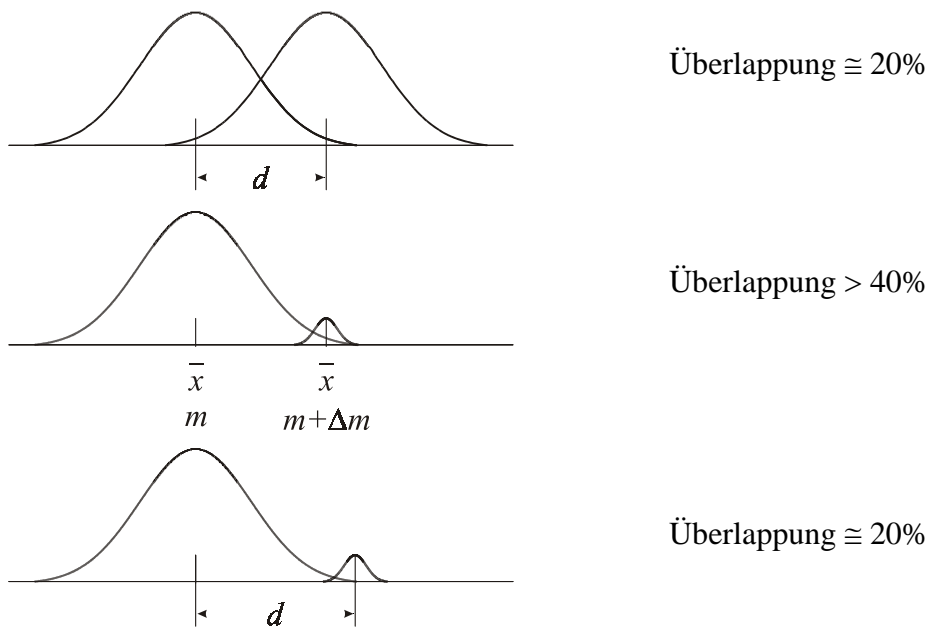


Bild 4.1-2: Überlappung der Zählraten in Abhängigkeit von der Positionsabweichung d am Detektor und der Zählratenunterschiede

Durch den Einsatz eines Van-de-Graaff-Tandem-Beschleunigers wird in Abhängigkeit von der Ladung der Analytione eine Teilchenenergie in MeV erreicht, die ein Vielfaches der Beschleunigungsspannung von 4,7 MV ausmacht. Das Analytione $^{129}\text{I}^{5+}$ wird nach Gleichung 1 auf 28,2 MeV beschleunigt. Die Bildung eines $^{129}\text{I}^{5+}$ -Iones ist zum Erreichen einer hohen Beschleunigung notwendig; der hauptsächliche Vorteil eines fünf-plus-Ions liegt jedoch in der Unterdrückung von Molekülinterferenzen. So kann an der ETH-Hönggerberg Zürich ^{129}I auch als $^{129}\text{I}^{4+}$ an einem kleineren 600 kV Van-de-Graaff-Tandem-Beschleuniger gemessen werden. Doch reicht die 600 kV Beschleunigungsspannung nicht aus, um das interferierende $^{128}\text{Te}^{3+}$ im ausreichenden Maße – in Umweltproben – zu erfassen [47]. Die Erfassung der Schwerionen wird im folgenden Unterkapitel behandelt. Die Beschreibung der Generierung der Ionen folgt im Kapitel 4.1.3.3, Seite 27.

4.1.3.2 Isobarentrennung nach der Massenseparation

Neben den Analytione treten in der Massenspektrometrie noch eine Reihe von Ionen mit nahezu gleichen Massenladungsverhältnissen (Mz/e) auf. Die Auflösung ($m/\Delta m$) wird dann nicht mehr durch den Massenunterschied von z.B. ^{129}I und ^{128}Te ($m/\Delta m = 129$) bestimmt, sondern durch $m/\Delta m = 8514$ für die Isobaren $^{127}\text{IH}_2/^{129}\text{I}$ und $m/\Delta m = 626000$ für das Paar $^{129}\text{Xe}/^{129}\text{I}$ [48].

Durch die Beschleuniger-Massenspektrometrie werden bestimmte Massenladungsverhältnisse (Mz/e) und Isobaren soweit unterdrückt, dass sie nicht mehr die Auflösung der Messung bestimmen (siehe Kapitel 4.1.3.3, Seite 27). Darüber hinaus ist die AMS aufgrund der besonderen Detektion in der Lage, zwischen Isobaren ungleicher Ladung zu unterscheiden, was einer Isobarentrennung gleich kommt.

Im Fall der ^{129}I -Messung müssen eindeutig die Massenladungsverhältnisse $Mz/e = 129/5 = 25,8$ und $127/5 = 25,4$ ($^{129}\text{I}^{5+}$ und $^{127}\text{I}^{5+}$) nach der Massenseparation zugeordnet werden. Das ist nur dann möglich, wenn man kritische Kontaminanten mit ähnlichen Massenladungsverhältnissen erfasst oder vollständig unterdrückt ($^{103}\text{Rh}^{4+}$ $Mz/e = 25,75$; $^{128}\text{Te}^{5+}$ $Mz/e = 25,6$; $^{104}\text{Pd}^{4+}$ $Mz/e = 26,0$; $^{102}\text{Pd}^{4+}$ $Mz/e = 25,5$; ...).

Das Konzept der Detektion beruht auf der Anwendung der BETHE-BLOCH-Gleichung. In ihr wird der Energieverlust eines geladenen Teilchens beim Durchgang durch eine homogene Materie wie folgt beschrieben:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} NZ \left(\ln \frac{2mv^2}{\bar{I} \bar{q}} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 - \frac{c_K}{Z} \right) \quad \text{Gl. 12}$$

z : Ladungszahl

e : Elementarladung

m_e : Elektron - Ruhemasse

$N = \frac{\rho N_L}{M}$: (Moleküldichte x Loschmidtkonstante)/Molmasse des Bremsmediums

Z : Ordnungszahl des Bremsmediums

\bar{I} : Ionisationspotenzial, gemittelt über alle Elektronenschalen der Atome des Bremsmediums

\bar{q} : mittlere Ladung des Bremsmediums

$\beta = \frac{v}{c}$: Verhältnis der Geschwindigkeit des Projektils zur Lichtgeschwindigkeit

c_K : Abschirmungskorrektur der K - Schalen - Elektronen für kleine Geschossenergien

Eine Kernaussage dieser Gleichung ist, dass der Energieverlust beim Durchgang durch eine homogene Materie (beschrieben über NZ) proportional zum Quadrat der Ladungszahl und umgekehrt proportional zum Quadrat der Geschwindigkeit des Projektils ist:

$$-\frac{dE}{dx} \propto \frac{z^2}{v^2} \quad \text{Gl. 13}$$

Damit ist es möglich, über den Energieverlust des Projektils auf der Wegstrecke im Detektor auf die Ladung des Schwerions zu schließen. Es kann so z.B. zwischen den Schwerionen $^{103}\text{Rh}^{4+}$ und $^{129}\text{I}^{5+}$ unterschieden werden. Ein entsprechender ΔE -Position-Energie

sensitiver Detektor, der als Multinoden-Gas-Ionisationskammer mit negativer Ionenformation (NIF-Detektor) ausgelegt ist, wird für die $^{129}\text{I}^{5+}$ -Detektion eingesetzt.

Eine Unterscheidung zwischen Schwerionen gleicher Ladung mit unterschiedlichen Massen (z.B. $^{128}\text{Te}^{5+}$ und $^{129}\text{I}^{5+}$) erfordert einen weiteren Detektor.

Es gilt:

$$E = (1 + q) U = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

$$m = 2 \cdot \frac{(1 + q) U}{v^2}$$

Gl. 14

Die Ermittlung der Energien der Projektile erfolgt im NIF-Detektor. Die Masse wird über die Geschwindigkeit des Projektils mittels Flugzeitmessung (TOF: time-of-flight) bestimmt. Die TOF-Messung wird durch zwei elektrostatische Spiegel mit Sekundärelektronenvervielfacher realisiert. Die Spiegel bestehen aus Folien geringer Dichte, die von den Schwerionen unter geringer Beeinträchtigung der Lebensdauer ungehindert passiert werden. Beim Auftreffen der positiv geladenen Schwerionen auf die Spiegel werden Elektronenlawinen ausgelöst, die als Start- und Stoppsignal der TOF-Messung dienen. Die Qualität der TOF-Messung bestimmt die Leistungsfähigkeit der AMS-Anlage entscheidend, nach der Auslegung des Beschleunigers.

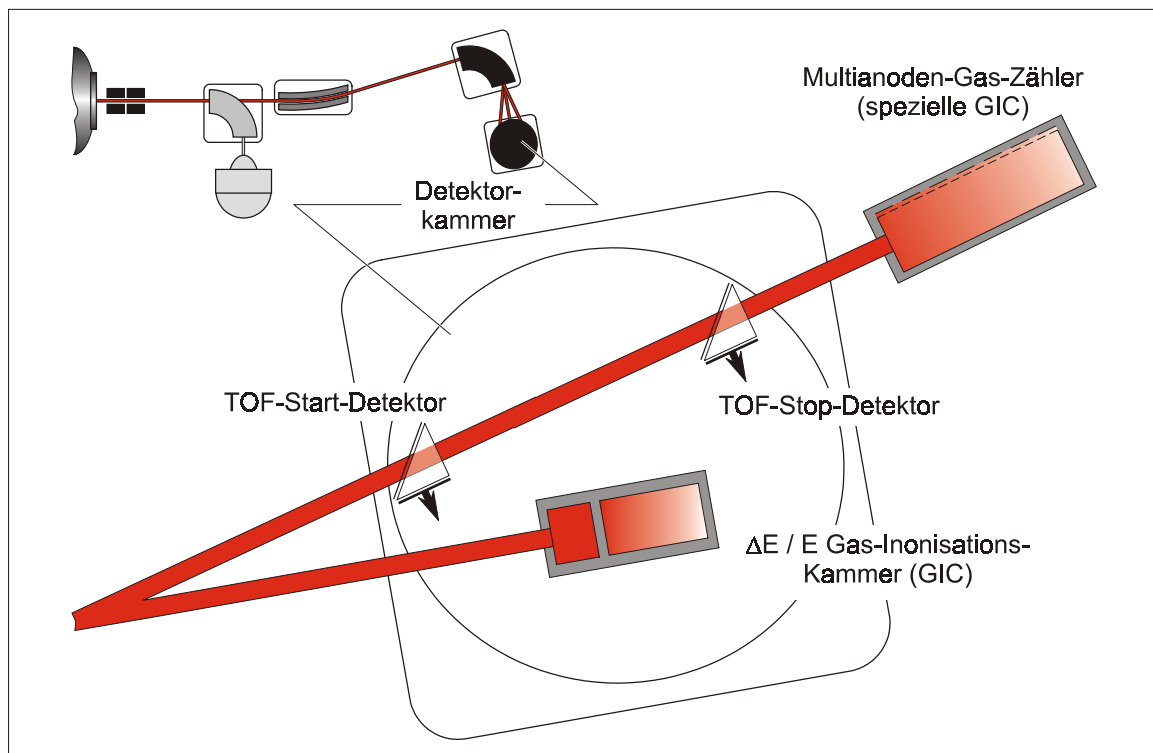


Bild 4.1-3: Schematische Anordnung des AMS-Detektorsystems

Das kombinierte TOF-NIF-Detektorsystem ist nur für die $^{129}\text{I}^{5+}$ -Detektion notwendig. Bei der $^{127}\text{I}^{5+}$ -Ermittlung sind die zu erwartenden Zählraten so hoch, dass weder kritische Kontaminanten noch Isobaren berücksichtigt werden müssen; diese tragen nicht zur Gesamtzählrate bei. Als $^{127}\text{I}^{5+}$ -Detektor wird eine vergleichsweise einfach aufgebaute Gasionisationskammer (GIC: gas ionisation chamber) genutzt.

Der Schwerionenstrahl wird gepulst auf die Detektorsysteme GIC und TOF-NIF gelenkt. Dies erfordert ein hochauflösendes magnetisches Massenspektrometer, das innerhalb weniger μs zwischen beiden festen Detektorsystemen den Ionenstrahl lenken kann. Durch die Synchronisation der Massenseparation inklusive der Schwerionendetektion mit dem gepulsten Ionenstrahl durch den Beschleuniger (20 μs Spannungspulse), lassen sich die relativen Mengen von ^{129}I zu ^{127}I erfassen. Hierzu werden die Transmissionsraten durch den Beschleuniger, durch Messung der Ionenströme nach der ersten Massenseparation im Niederenergiebereich und vor der Massenseparation im Hochenergiebereich ermittelt. Typische Transmissionsraten liegen bei 6 %, was einen Ionenstrom im Niederenergiebereich von wenigen mA und einen Strom von bis zu 700 μA im Hochenergiebereich entspricht.

Die AMS ist somit keine absolute Bestimmungsmethode, sondern eine relative Methode. Damit wird es möglich, Umweltproben mit ^{127}I anzureichern, so dass eine ^{129}I -Messung auch bei geringen Iod-Gehalten erfolgen kann. Hierzu wird sogenanntes Woodward-Iod, das aus einer etwa 300 Ma alten Sole gewonnen wurde, eingesetzt (300 Ma entspricht 19,1 Halbwertszeiten des ^{129}I). Das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis dieses Materials wurde mit gemessen $(1,3 \pm 0,6) \times 10^{-14}$ [49]. Dieser Messwert, der nicht dem wahren $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis entsprechen muss, liegt damit etwa eine Größenordnung über dem Messuntergrund der AMS-Anlage und eine Größenordnung unterhalb dem in dieser Arbeit gemessenen prä nuklearen Verhältnisses.

Die Berechnung der Absolutmengen erfolgt über eine getrennte analytische ^{127}I -Erfassung mittels Ionenchromatographie (IC) und/oder ICP-MS.

Ein weiterer Vorteil der relativen Bestimmungsmethode ist, dass nur ein Bruchteil des Analyten den Detektor erreichen muss. Damit wird es erst möglich, Ladungszustände zur ^{129}I -Bestimmung heranzuziehen, die nur wenig andere Elemente unter den Bedingungen der AMS eingehen können. Hieraus ergibt sich die entscheidende Unterdrückung von Molekülinterferenzen und Isobaren.

4.1.3.3 Unterdrückung von Molekülinterferenzen und Isobaren

Neben der Beschleunigung der Ionen vor der hochauflösenden Massenseparation ist die Unterdrückung von Molekül- und Isobareninterferenzen zu gewährleisten. Der erste Schritt hierfür ist die Iod-Matrixtrennung. Das Ziel ist es, Iod in einer möglichst reinen Form vorliegen zu haben, die eine Ionisierung von störenden Stoffen ausschließt. Zur Ionisierung wird eine sogenannte Sputterquelle benutzt.

Durch Anlegen einer Hochspannung (40 kV) zwischen einer Cäsiumquelle und dem negativ vorgeladenen Target, wird die Probe permanent mit einem fokussierten Cs^+ -Ionenstrahl beschossen. Liegt die Probe in Form einer Iodverbindung vor, die aufgrund des Beschusses dissoziiert, entsteht negatives Iodid, welches aufgrund der Elektrostatik in der Sputterquelle vom Target in Richtung des Beschleunigers katapultiert und fokussiert wird. Es entsteht ein Ionenstrahl von wenigen μA . Dieser Strom bestimmt den Niederenergiebereich bis zum Beschleuniger.

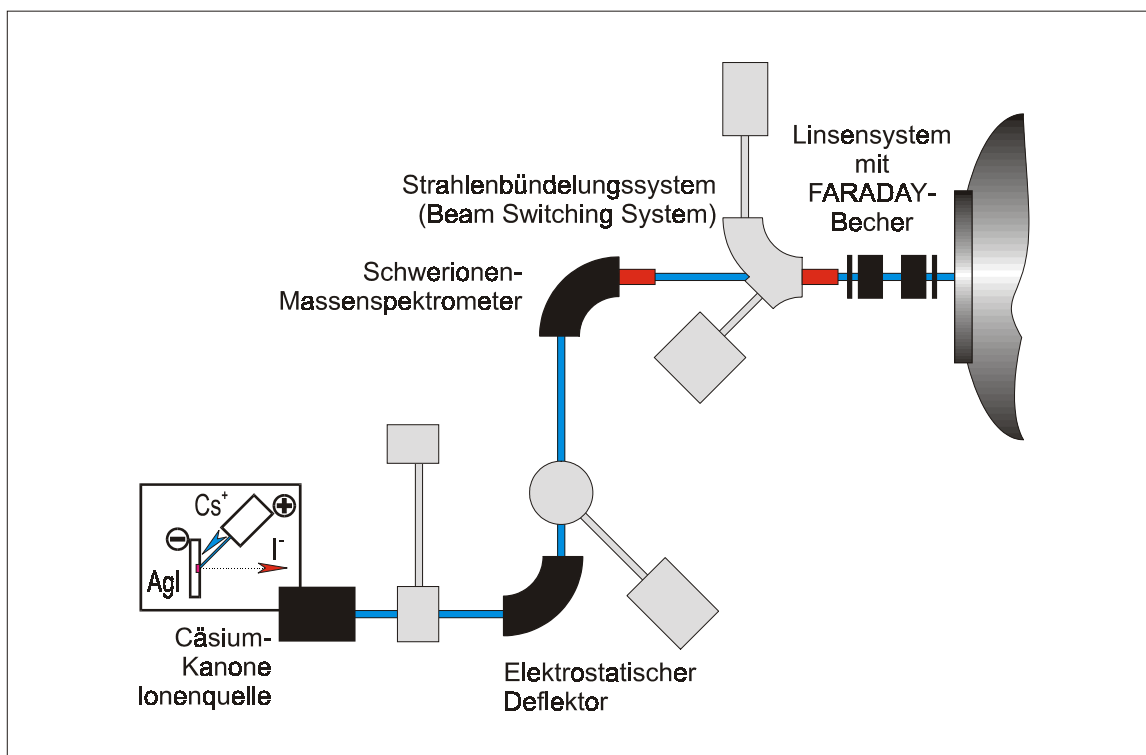


Bild 4.1-4: AMS-Niederenergiebereich von der Ionenquelle bis zum Beschleuniger

Das eingesetzte Iodid muss sowohl den Strom gut leiten können, als auch möglichst keine Quellen für Isobaren- und Molekülinterferenzen besitzen. Obwohl Palladium (Pd) aufgrund der geringen Neigung zur Sulfidbildung wesentlich weniger Tellur als Silber beinhalten sollte haben eigene Untersuchungen gezeigt, dass es zu Interferenzen mit $^{102}\text{Pd}^{4+}$ und $^{104}\text{Pd}^{4+}$ kommt, die mehr Ereignisse im Detektor verursachen, als die Erfassung von

störendem $^{128}\text{Te}^{5+}$. Dadurch wurde die Nachweisgrenze für ^{129}I angehoben, so dass weiterhin mit Silberiodid gearbeitet werden muss. Hier ist die Anzahl an Interferenzen geringer.

Für die AMS wird mindestens 1 mg Silberiodid aus der Umweltprobe benötigt, das mit Silber vermischt zu einem Target gepresst wird [50] [51], um einen typischen Ionenstrom, der über zehn Minuten konstant sein sollte, zu generieren.

Aus dem Target können streng genommen nur negative Ionen in den Niederenergiebereich der AMS gelangen. Somit wird z.B. ^{129}Xe in der Ionenquelle zurückgehalten, da es keine negativen Ionen bilden kann. Es sind dennoch eine Vielzahl an negativen Molekülionen möglich, die ebenfalls in den Beschleuniger gelangen können. Deshalb wird im Niederenergiebereich ein Niederenergiemassenspektrometer eingesetzt, das aus dem Ionenstrahl Ionen separiert, die ein Massenladungsverhältnis von $Mz/e \approx 125/1$ unterschreiten und ein Massenladungsverhältnis von $Mz/e \approx 130/1$ überschreiten.

Im Anschluss hieran wird der Ionenfluss im Beschleuniger erfasst und durch Aufteilen des kontinuierlichen Ionenstromes in „Ionenpakete“ gepulst (gequentscht). Die Pulsrate von 20 μs wird mit dem Wechsel der ^{129}I - und ^{127}I -Detektorsysteme synchronisiert.

Der Van-de-Graaff-Tandem-Beschleuniger arbeitet mit zwei identischen Beschleunigungsstrecken, die insgesamt in ca. 150 Teilstrecken aufgeteilt sind. Die Auffächerung erfolgt über äquidistant angeordnete identische Ringelektroden, die als Widerstandsketten eine maximale Beschleunigungsspannung von bis zu 6 MV am Ende jeder Beschleunigungsstrecke ermöglicht. Im Mittelteil des Beschleunigers – am Ende der ersten Beschleunigungsstrecke – befindet sich der sogenannte Umladekanal. Hier treffen die beschleunigten Ionen auf eine Kohlenstofffolie (Standard ^{129}I -Bestimmung) mit dem Flächengewicht $3 \mu\text{g cm}^{-2}$ oder wahlweise auf Stickstoff oder Argon. In Abhängigkeit der kinetischen Energie und der Ionisierungsenergien der Ionen verlieren diese mit dezidierten Wahrscheinlichkeiten eine bestimmte Anzahl an Elektronen, so dass sie im zweiten Teil des Beschleunigers aufgrund ihrer Ladung unterschiedlich stark beschleunigt werden. Molekülionen werden durch die Kollisionen im Umladekanal soweit abgebremst und aufgebrochen, dass sie nur noch eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzen, in den zweiten Teil des Beschleunigers zu gelangen.

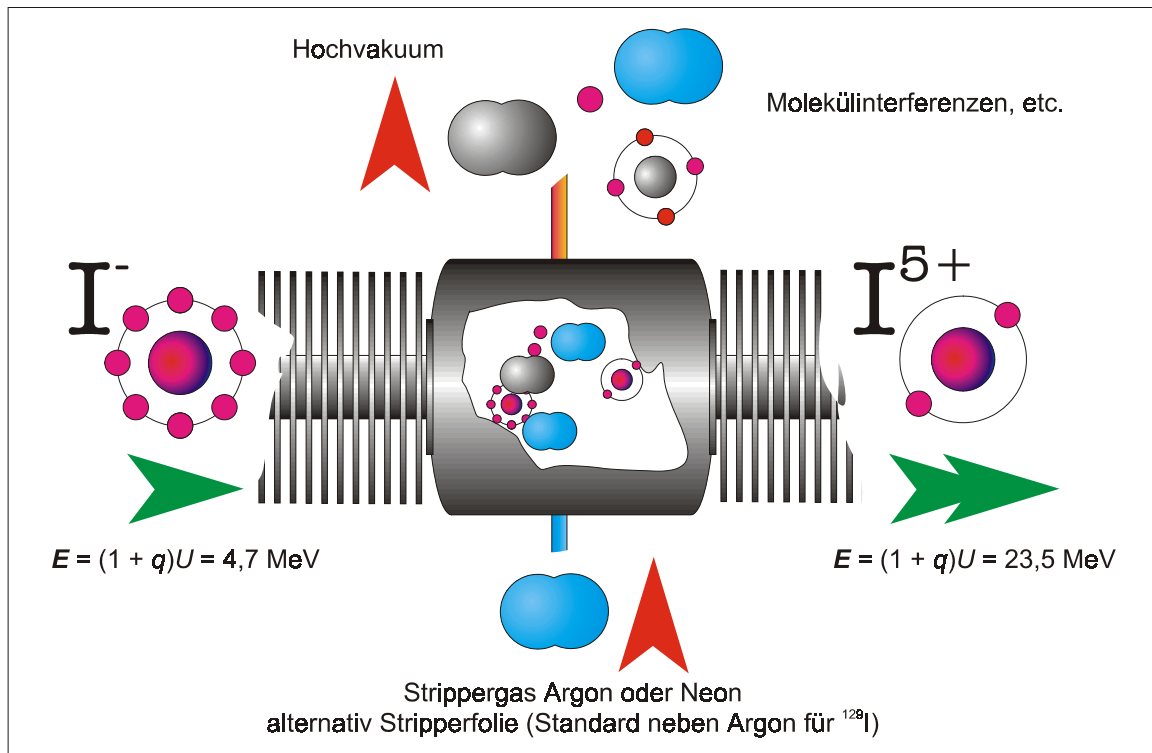


Bild 4.1-5: Umladekanal (Stripper) im Tandembeschleuniger

Im zweiten Teil des Beschleunigers werden nur noch die Ionen, welche eine hohe Umladung am Strippermedium erfahren haben, soweit beschleunigt, dass sie das nachfolgende Massenspektrometer durchlaufen können. Die Leistungsfähigkeit des Tandembeschleunigers ist somit das wichtigste Kriterium für die Auflösung einer AMS-Anlage.

4.2 Analysenprinzipien für die Bestimmung von ^{127}I

4.2.1 Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie ICP-MS

Die ICP-MS ist eine Atomspektroskopie mit massenspektroskopischer Multielement-Detektion, die bis in den ppt-Bereich (parts per trillion; pg g^{-1}) Analytionen erfassen kann. Das induktiv gekoppelte Plasma erlaubt es, nahezu alle Moleküle zu atomisieren und entsprechend der Besetzungszahlen der Anregungszustände zu ionisieren, so dass ein statistisches Gleichgewicht zwischen den Analytionen und den Elektronen im Plasmagas entsteht, die zu einem Strom von Analytionen führt. Für Iod liegt der Anteil der Ionisierung bei 29 %, was die Empfindlichkeit der ICP-MS im Vergleich zu Metallionen um über 40 % einschränkt [52].

Die zur Ionisierung der Analyten benötigte Energie wird über ein Plasma gewonnen. Mit steigender Temperatur gehen alle Stoffe in den gasförmigen Zustand über. Wird die Temperatur eines Gases noch weiter erhöht, entsteht ein Plasma – der "vierte Aggregatzustand der Materie". Das aus Ionen, Elektronen und Atomen bestehende Plasma ist ein nach

außen elektrisch neutrales, aber elektrisch leitendes Gas. Die notwendige Temperaturerhöhung zur Bildung eines Plasmas wird über die Verdichtung des Plasmagases erreicht. Durch Anlegen einer Hochfrequenz-Wechselspannung an das Plasmagas (27,12 MHz und 2.000 W Leistung) wird dieses erst ionisiert und dann im elektromagnetischen Wechselfeld verdichtet. Dabei wird das so entstandene Plasma über einen Schwingkreis an den Hochfrequenz-Wechselspannung-Generator induktiv gekoppelt. Der Schwingkreis besteht aus einem elektronisch regelbaren Kondensator, einer Induktionsspule und der Kopplung an den Generator. Hierdurch entsteht ein flammenähnliches Gebilde, welches durch eine magnetisch eingeleitete Entladung (Teslafunke) gezündet werden kann. Dabei rekombinieren Ionen und Elektronen und das Plasma beginnt zu leuchten (brennen). Die Plasmafackel „brennt“ berührungsfrei mit Temperaturen bis über 10.000 K, wobei die Ionisierungstemperatur typischerweise 6.000 K nicht überschreitet [53] [54]. Herkömmliche Acetylen/Sauerstoff-Flammen erreichen maximal 3.200 K [54]. In das Plasma wird die Probe über einen DANIEL-schen-Hahn – z.B. über ein Kapillarrohr, das mit dem Plasma- und Kühlgas umspült wird – in Form eines Aerosols eingebracht. Es resultiert eine von Matrixeffekten annähernd freie Ionisation, die jedoch durch spezielle Oxide, doppelt geladene Ionen, polyatomare und isobare Interferenzen überlagert wird. Eine effektive detektorseitige Unterdrückung von Interferenzen ist aufgrund der geringen Beschleunigung der Analytionen (siehe Kapitel 4.1.3.1, Seite 20) nicht möglich. Limitierend ist die Auslegung des Interface. Das Interface koppelt den Hochvakuumteil des Quadrupolmassenspektrometers mit dem bei Normaldruck arbeitenden ICP-System über drei Lochblenden.

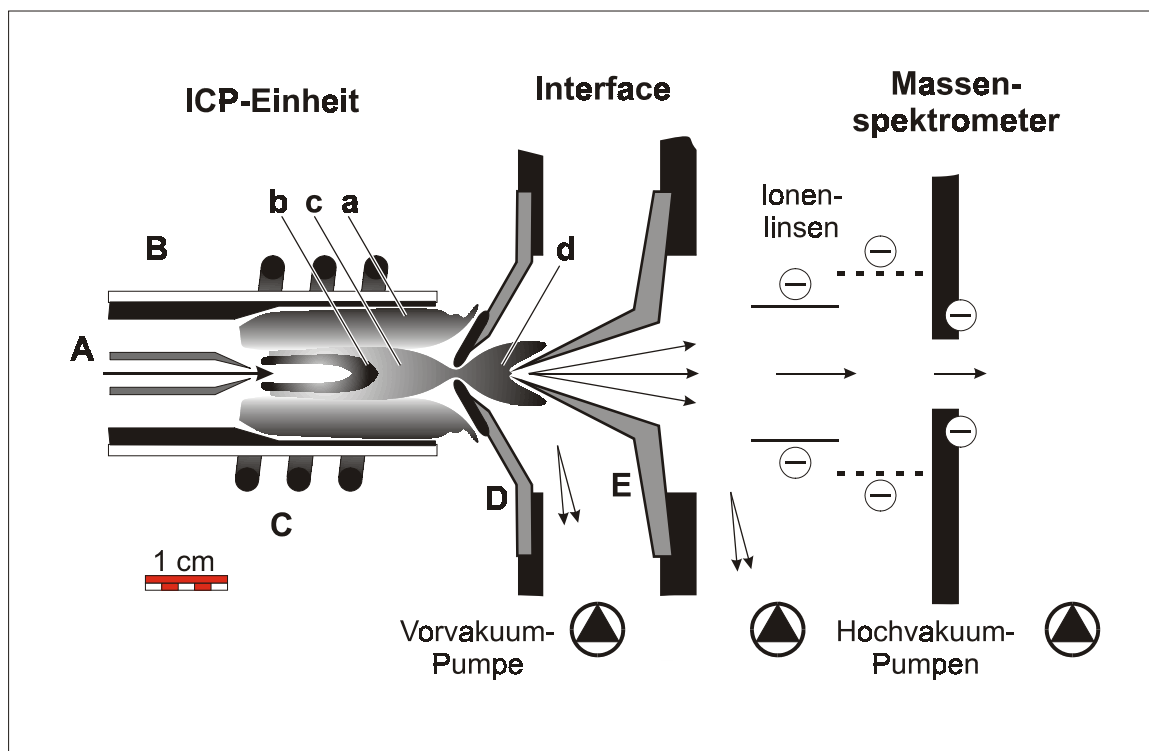


Bild 4.2-1: Kopplung des ICP-Systems mit dem Massenspektrometer

A: Zuführung des Zerstäubergases mit Probenaerosol

B: Torch: Kühlgas-, Plasmagas- und Probenezuführungsgehäuse

C: Induktionspule im Hochfrequenz-Wechselstrom-Schwingkreis

D: Sampler: erste Lochblende

E: Skimmer: zweite Lochblende

a: äußerer Plasmazone T bis 10 000 K

b: Plasmazone der Atomisierung

c: Plasmazone der Ionisierung $T \cong 6000$ K

d: Plasma-Überschallbereich

Bei dieser Art der offenen Kopplung von ICP und MS bestimmt die Druckreduzierung zwischen den Lochblenden und die Saugleistung des Quadrupolmassenspektrometers die zu erzielende Beschleunigung der Ionen und den Anteil der Ionen, die in das MS gelangen können. Der Einfluss der auftretenden Interferenzen auf das Messergebnis muss über eine geeignete Wahl von internen und externen Standards während der Messung erfasst werden.

4.2.1.1 Störungen durch Matrixeffekte und Memoryeffekte

Obwohl die Ionisierung weitgehend ohne Matrixeffekte erfolgt, ist die ICP-MS nicht frei von diesen Effekten. Der Grund liegt in der Probeninjektion. Das Injektionssystem bestimmt den Anteil der Probe, die in das Plasma getragen wird. Unproblematisch sind in der Regel Systeme, welche die Probe direkt in das Plasma injizieren. Der Nachteil dieser Systeme ist ein Ansteigen der Verstopfungsanfälligkeit und eine erhöhte Anforderung an die Konstanz der Probenezufuhr.

Üblich sind Systeme, die den Analyten dem Plasma über ein Aerosol zuführen. Über eine handelsübliche HPLC-Pumpe (high pressure liquid chromatography) wird die flüssige Probe einem Zerstäuber zugeführt, der die Probe in eine Zerstäuberkammer (auch Sprühkammer genannt) zerstäubt. Die Zerstäuberkammer ist notwendig, damit nur Aerosoltröpfchen im Bereich weniger Mikrometer in das Plasma gelangen. Nur diese kleinen Tröpfchen können bei der kurzen Aufenthaltsdauer im Plasma verdampfen, ohne das Plasma instabil werden zu lassen. Das gebildete Aerosol wird aus der Zerstäuberkammer über ein Kapillarrohr innerhalb der Torch (siehe Bild 4.2-1, Seite 31) bis an das Plasma herangeführt.

Entscheidend für das Auftreten von Matrix- und Memoryeffekten ist unter anderem die Aerosolausbeute. Sie ergibt sich aus der Differenz zwischen der dem Zerstäuber zugeführten und der in der Zerstäuberkammer wieder abgeschiedenen Probenmenge. Da die Aerosolausbeuten weniger als 20 % betragen, läuft der größte Teil der Probe in Form größerer Aerosoltröpfchen und eines Flüssigkeitsfilms durch die Zerstäuberkammer. Die Dicke des Flüssigkeitsfilms hängt von der Temperatur der Zerstäuberkammer und der Oberflächenspannung der Probe ab (vgl. Gleichung 32). So sollte mit zunehmenden pH-Wert (zunehmende Oberflächenspannung) der Flüssigkeitsfilm in der Zerstäuberkammer zu- und die Aerosolausbeute abnehmen.

Ist die Löslichkeit des Analyten in der flüssigen Phase begrenzt oder erfolgt eine Umsetzung des Analyten zu einem Gas, so wird mehr Analyt in das Plasma gelangen, als es dem Gehalt der Probe entspricht. Im Extremfall ist ein über längere Zeit zu beobachtendes Ansteigen des Detektorsignals zu beobachten, das ein Vielfaches der Konzentration in der Probe darstellt. Besonders anfällig hierfür ist Iodid. Zum einen kann es an den Glaswänden der Zerstäuberkammer adsorptiv gebunden werden und bei Änderung der chemischen Umgebung, z.B. durch einen Probenwechsel, wieder in das Aerosol gelangen. Zum anderen kann es aufgrund der unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen Aerosol und Flüssigkeit zum gasförmigen I_2 oxidiert werden. Beide Möglichkeiten ergeben zu hohe Analyseergebnisse. Die Existenz dieser Effekte wurde durch eigene Messungen mit Iodat bestätigt. Hier traten keine erkennbaren Memoryeffekte auf.

Vermieden werden können diese Memoryeffekte durch Reduzierung des Oxidationspotenzials innerhalb der Proben und dem Konstanthalten der chemischen Umgebung innerhalb der Zerstäuberkammer. Hierzu müssen sowohl die Proben als auch die externen Standards matrixangepasst werden. Darüber hinaus muss zwischen jeder Probe abwechselnd mit oxidierender Säure und Reinstwasser gespült werden, bis kein nennenswertes Detektorsignal zu beobachten ist. Anschließend wird mit Natronlauge gespült, die auch den Proben als

Matrix zugegeben wurde, um das Oxidationspotenzial zu senken und somit das Entweichen von Iod über den Gasraum zu verhindern. Hierdurch wird außerdem die chemische Umgebung in der Zerstäuberkammer den Proben-Messbedingungen angepasst und der Blindwert für die folgende Probe ermittelt.

Unabhängig vom Memoryeffekt sind Matrixeffekte auch durch Analyt-Proben-Wechselwirkungen gegeben, die Einfluss auf die Zusammensetzung des Aerosols haben. Da die ICP-MS eine sehr empfindliche Analysenmethode darstellt, war es in den meisten Fällen möglich, die Matrixeffekte durch Probenverdünnung zu minimieren. Dieses Verfahren erlaubt es, die zu erwartenden Konzentrationen durch Verdünnen der Proben dem Gehalt des externen Standards anzupassen, woraus sich eine zusätzliche Sicherheit der Analytik ergibt.

4.2.2 Die Ionenaustausch-Chromatografie HPIC

Unter dem Begriff Ionenchromatografie sind eine Reihe von analytischen Verfahren zusammengefasst, die eine schnelle Analyse von Ionen in flüssigen Proben bis in den Subppm-Bereich (parts per million: Nachweis eines Teiles unter 1×10^6 Teilen; $\mu\text{g g}^{-1}$) ermöglichen [55]. Das hier genutzte analytische Prinzip ist der Ionenaustausch-Prozess zwischen der mobilen Phase (Elutionsmittel; kurz Eluent) und der am Trägermaterial (Füllung der Analytischen Säule) gebundenen Austauschgruppen. Durch Verschieben der mobilen Phase, relativ zur stationären Phase, ergibt sich eine aktuelle Analyt-Konzentration an jedem Ort in der Säule, die nicht mehr der Gleichgewichtskonzentration der stationären Fest-Flüssig-Verteilung zwischen Trägermaterial und Eluent entspricht. In Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten beider Phasen und der Fließgeschwindigkeit des Eluenten, ist sowohl eine Aufkonzentrierung als auch eine Elution von Analytionen in oder aus der chromatografischen Säule möglich. Durch Variation der mobilen Phase (Proben- und Eluentzusammensetzung) ist eine weitgehende Ionen-Trennung in den Eluat (Eluat: durch Elution herausgelöster Stoff) möglich.

Je geringer die ionischen Adsorptionsprozesse des Analyten mit dem Trägermaterial ist, umso geringer ist die Verbreiterung der Substanzzone des Analyten beim Weg durch die Trennsäule. Die Substanzonen einzelner Analyten im zeitlichen Verlauf der Elution am Ausgang der Trennsäule ergeben durch Aufzeichnen von Analyteigenschaften das Chromatogramm. Es resultieren in erster Näherung Gauß-Kurven zwischen dem Eluatzeitraum (Retentionszeit) und den Analyteigenschaften, deren Flächenintegration zur Quantifizierung herangezogen wird. Die Elution chromatografischer Signale – Peaks (engl.: Gipfel) – weisen in der Praxis eine Asymmetrie auf, so dass neben der Standardabweichung und der Peakhöhe

ein weiterer Faktor zur Beschreibung des Peaks notwendig ist. Als Asymmetrie wird das Verhältnis der Peakflächen-Hälften vor und nach dem höchsten Detektorsignal bezeichnet:

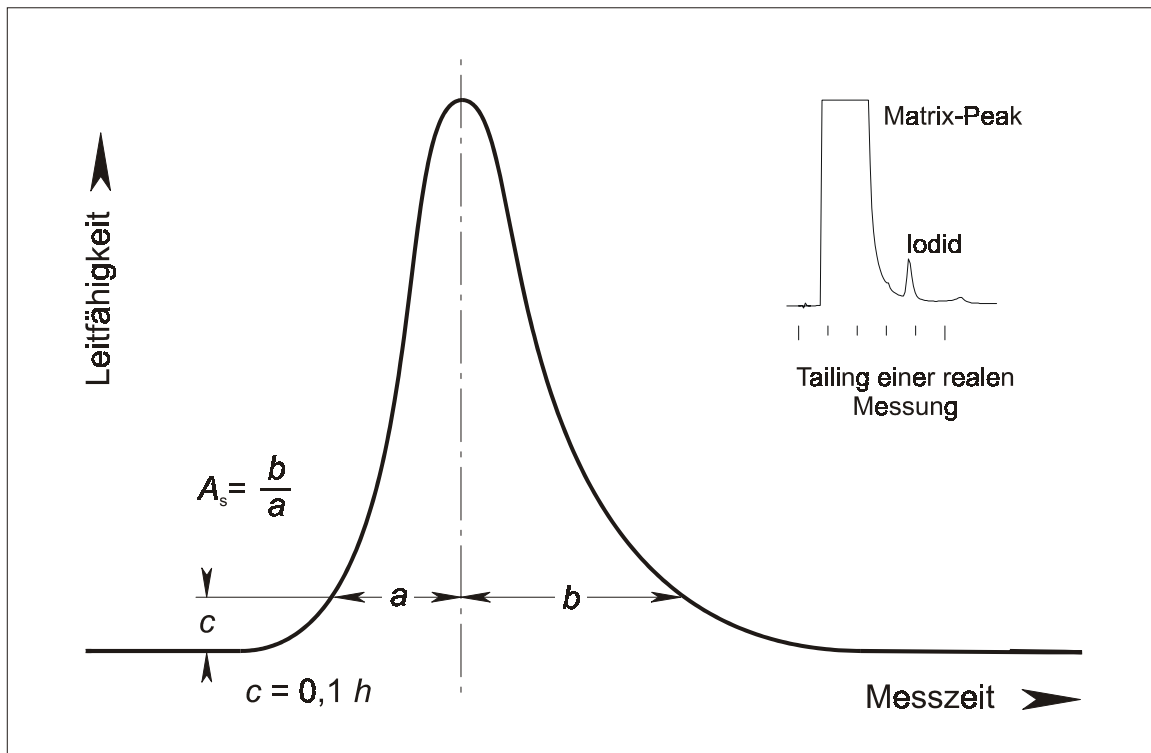


Bild 4.2-2: Asymmetrie-Faktor A_s am Beispiel von Tailing

Asymmetrie-Faktoren zwischen 0,9 und 1,2 kennzeichnen eine gute Trennungsleistung [55]. Wenn ein Teil der peakbildenden Analytionen an der stationären Phase nur geringe ionische Wechselwirkungen erfährt sind Peaks zu beobachten, die langsam ansteigen und vergleichsweise schnell abfallen (Leading oder Fronting). Der Asymmetrie-Faktor ist kleiner eins. Führen nicht-ionische Adsorptionsprozesse am Trägermaterial zu einer Asymmetrie, dann ist der Asymmetrie-Faktor größer als eins und die Peaks zeigen das sogenannte Tailing: Es ist ein schnelles Ansteigen des Peaks zu erkennen, gefolgt von einem langsameren Abfall des Detektorsignals. Beide Asymmetrien führen zu einer Peakverbreiterung, die zu Überschneidungen von Peaks führen und so eine quantitative Trennung verhindern.

Iodid führt zu einem sehr extremen Tailing, da es ein stark polarisierbares Ion ist und somit nicht-ionische Wechselwirkungen größeren Ausmaßes mit dem Trennmateriale eingeht. Der Einsatz einer Hochleistungs-Ionenaustausch-Chromatografie HPIC (**H**igh **P**erformance **I**on Chromatography) ist somit für die Iod-Analytik im ppm-Bereich notwendig.

Zur HPIC gehören sowohl speziell entwickelte Ionenaustauscher, als auch spezielle Detektorsysteme. Zum Einsatz kamen Latex-Anionenaustauscher, bei denen das Substrat weitestgehend von den Austauschergruppen getrennt ist [55].

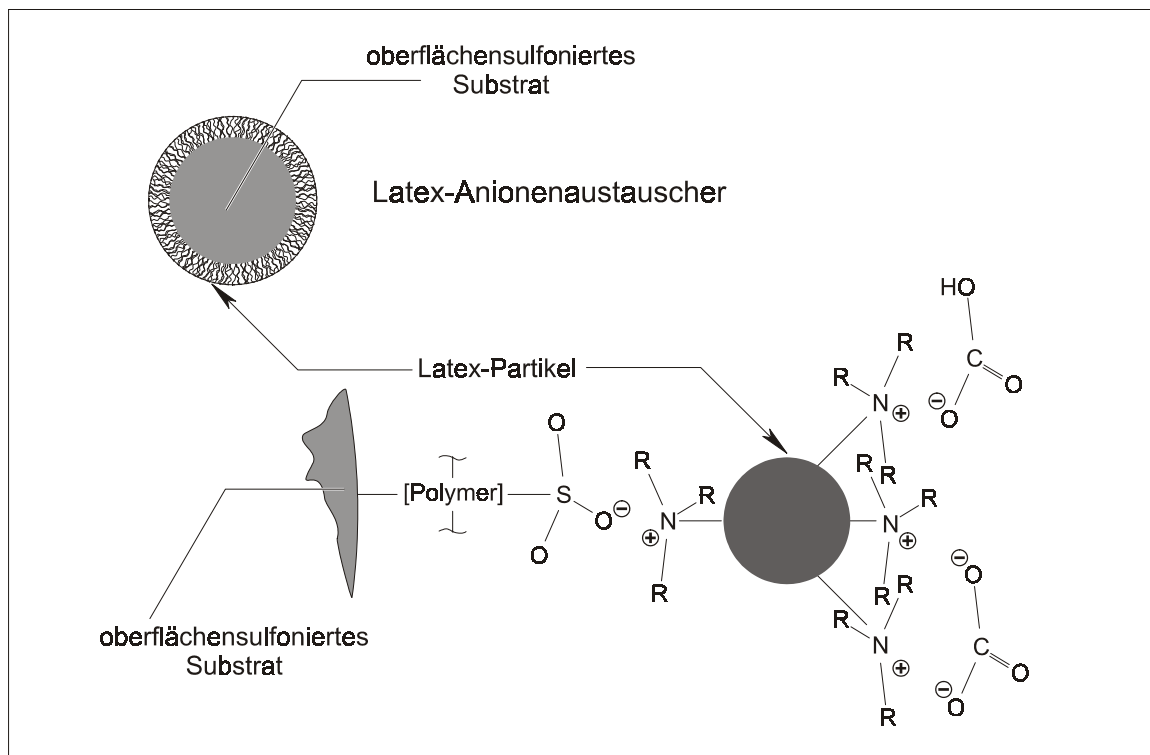


Bild 4.2-3: Aufbau eines Latex-Anionen-Austauschers mit Ammonium-Austauscherguppen und Hydrogencarbonat (HCO_3^-)- und Carbonat (CO_3^{2-})-Belegung, für schnelle anionische Austauschprozesse mit geringen nicht-ionischen Analyt-Wechselwirkungen nach [55]

Das Detektorsystem basiert auf einer Durchfluss-Leitfähigkeitsmessung unter Einsatz eines automatischen Suppressorsystem, das den Untergrund der Messung durch Verringerung der Ionen, die zum Eluieren benutzt werden, ermöglicht. Das Auto-Suppressorsystem überträgt aus dem gemessenen Eluat Protonen auf das Eluat vor der Messzelle, so dass Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Carbonat (CO_3^{2-}) als Kohlenstoffdioxid vor der Messung entfernt werden. Damit ist die mobile Phase – der Eluent – weitestgehend in der Zusammensetzung festgelegt. Zur Unterdrückung der nicht-ionischen Wechselwirkungen wurde dem Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat-Eluat p-Cyanophenol zugesetzt. p-Cyanophenol verringert auch die ionischen Wechselwirkungen, so dass sich die Retentionszeiten verkürzen. Daraus resultiert eine schlechtere Trennung zusammenliegender Peaks, so dass eine iterative Optimierung der p-Cyanophenol-Zugabe notwendig ist. Diese Probenanpassung des Verfahrens wurde bereits von SCHMIDT durchgeführt [11].

Das eingesetzte chromatographische System DX-100 (Dionex, Sunnyvale, USA) bestand aus Autosampler, IonPac AG5-Vorsäule & IonPac AS5-Säule oder IonPac AG4-Vorsäule & IonPac AS4-Säule, Autosuppressor ASRS II und Leitfähigkeitsdetektor 10-32 mit Themal Stabilizer TS-2. Als Injektionseinheit wurde ausschließlich eine $98\ \mu\text{L}$

Probenschleife gewählt. Als Eluent diente $0,0034\text{ M NaHCO}_3 / 0,0043\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ mit 10 mg kg^{-1} para-Hydroxybenzonnitril (AS5-Säule) oder 100 mg kg^{-1} para-Hydroxybenzonnitril (AS4-Säule) bei einer Flussrate von 2 mL min^{-1} .

Im folgenden Bild ist der Aufbau der HPIC schematisch wiedergegeben.

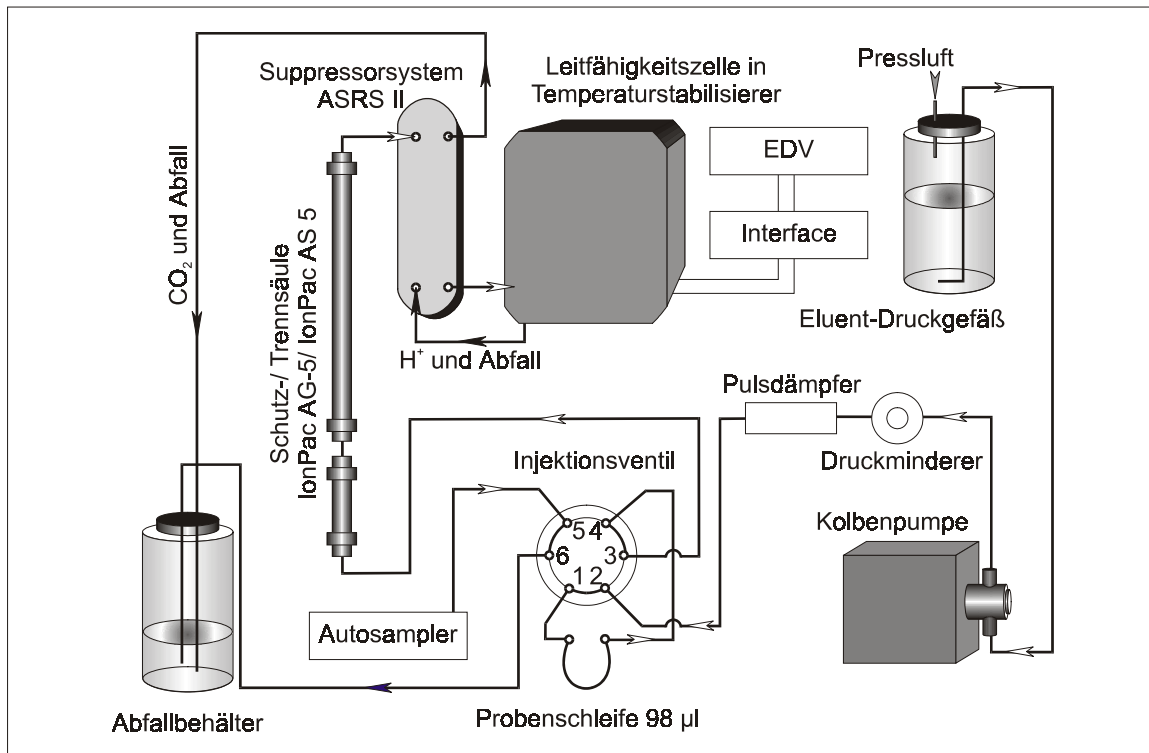


Bild 4.2-4: HPIC-Aufbau System DX-100 Dionex, Sunnyvale, USA

4.3 Ausbeutebestimmung der Iod-Matrixtrennung: γ -Spektroskopie

Zur Ausbeutebestimmung der Probenaufarbeitung wurde eine alkalische, mit Hydrogensulfit stabilisierte ^{125}I -Lösung als Ausbeutetracer eingesetzt. ^{125}I besitzt eine Halbwertszeit von 60,14 Tagen und sendet nach dem Elektroneneinfang ($p^+ + e^- \rightarrow n$) Photonen mit der Energie von 35 keV aus [56]. Das entstehende ^{125}Te ist ein metastabiler Elektroneneinfangstrahler und emittiert ebenfalls Röntgenlinien von 27,2 bis 31,7 keV, deren Intensitäten die der γ -Linie des ^{125}I übertreffen. Damit ist die Erfassung der nach der Probenaufarbeitung verbliebenen Aktivität mit einem NaI(Tl)-Bohrlochdetektor (8SF8/2E-X, Fa. Berthold) möglich. Eine getrennte Erfassung der γ - und Röntgenlinien wurde nicht vorgenommen. Statt dessen wurde ein matrixangepasster Standard bekannter Aktivität bei gleicher Geometrie vermessen. Unter Berücksichtigung der Untergrundstrahlung, der Halbwertszeit und der Zählraten wurde eine Quantifizierung des in der flüssigen Probe enthaltenen ^{125}I -Gehaltes relativ zur Einwaage bestimmt.

4.4 Aufarbeitung fester Umweltproben

Für die Iod-Matrixtrennung von festen Proben sind nur wenige Aufschlussverfahren geeignet, da in der Regel eine saure Aufarbeitung mit ihnen verbunden ist, die zu einem Analytverlust führen kann [57]. Darüber hinaus sind nur die Iod-Gehalte für die Beurteilung der ^{129}I -Verteilung in der Umwelt von Interesse, die einem chemischen Austausch innerhalb der Umweltkompartimente zugänglich sind. Die Iod-Matrixtrennung sollte nicht dazu führen, dass Iod aus Matrixsystemen herausgelöst wird, die keinen Austausch mit der Umwelt zulassen. Iodorganische Bindungssysteme unterliegen in der Umwelt einem ständigen Wandel und lassen ein Iod-Austausch zu (vgl. Kapitel 6, Seite 60). Die wesentliche Matrix für Iod in festen Umweltproben stellen somit organische Verbindungen dar. Sie müssen deshalb vollständig aufgeschlossen werden. Im Gegensatz dazu sollte Iod aus Gesteinen – für die Migrationsforschung – nur soweit freigesetzt werden, wie es reversibel gebunden vorliegt.

Zur Iod-Matrixtrennung wurde eine Trockenveraschung unter Sauerstoffüberschuss und Auswaschung der Verbrennungsgase in alkalischer Hydrogensulfidlösung eingesetzt [11]. Dazu werden zwei ineinander verschiebbare Quarzrohre mit Zuleitungen für Sauerstoff und Stickstoff benutzt. Im Innenrohr erfolgt eine Vorverbrennung durch Schwelbrand unter Begrenzung der Verbrennungsgase. Dazu wird die Verbrennung durch Erwärmen und/oder Erhitzen der Probenmatrix mittels einem Bunsenbrenner gesteuert. Die Nutzung von Stickstoff zur Regelung des Abbrandes ist ebenfalls möglich, wenn dabei der Gasdurchfluss im Innenrohr nicht zu hoch wird, so dass im Verbrennungsofen kein Sauerstoffüberschuss mehr für die weitere Verbrennung besteht. Der Sauerstoffüberschuss für die Nachverbrennung der Schwelgase wird im äußeren Rohr erzeugt. Hierzu befindet sich ein Teil dieses Rohres in einen Röhrenofen (1120°C). Zur Erhöhung der Aufenthaltszeit der Verbrennungsgase wurde Quarzglaswolle im Ofeninnern und am äußersten Ende des inneren Verbrennungsrohres benutzt. Bei Verfärbung der Quarzglaswolle konnte diese durch Erhitzung an der Grenze zum äußeren Rohr über eine katalytische Verbrennung entfärbt werden. Mit diesem Verfahren kann verhindert werden, dass unverbrannte Kohlenwasserstoffe direkt in die Waschflasche gelangen können. Die Nachverbrennung des Bodens wird durch Hineinschieben des Innenrohres in den Röhrenofen realisiert.

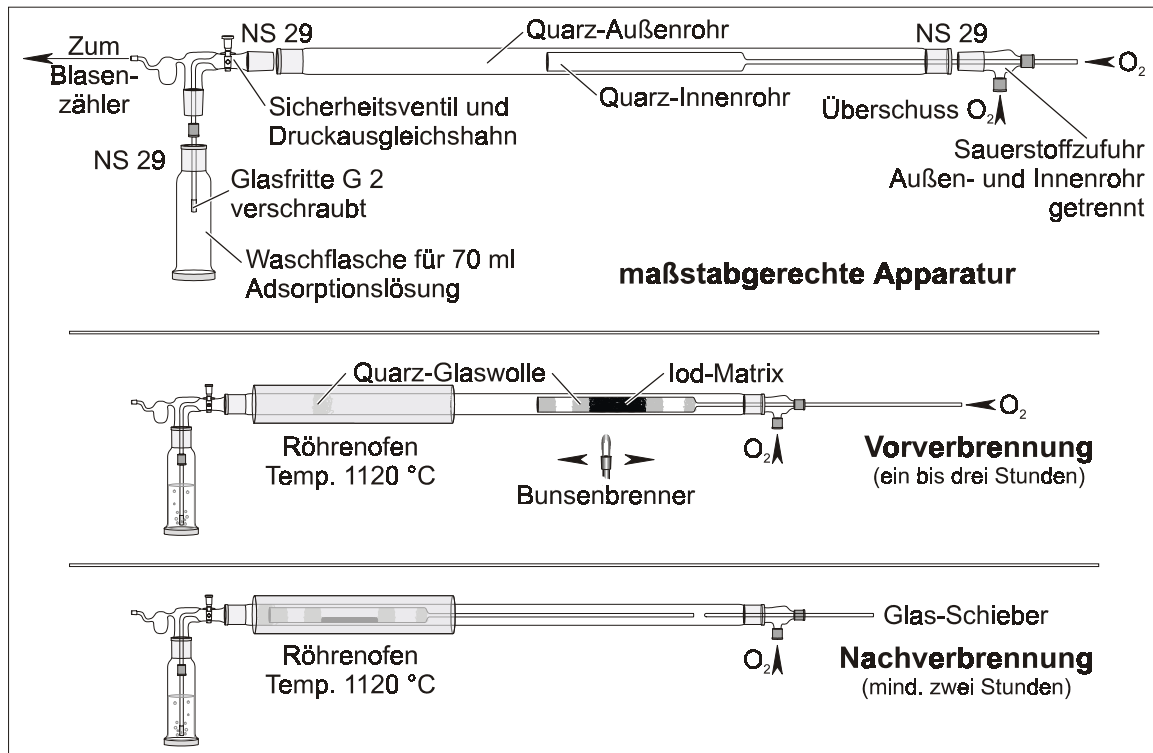
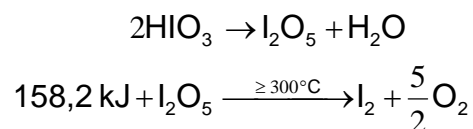


Bild 4.4-1: Verbrennungsapparatur zur Iod-Matrixtrennung

Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf dem Iod-Transport auf dem Wege über die Gasphase in die Adsorptionslösung. Dies wird dadurch möglich, dass Iod nur drei Iodoxide bildet (I_2O_2 , I_2O_5 und I_2O_6), die beim Schmelzen in ihre Elemente zerfallen. Diiodpentaoxid ist die stabilste Verbindung, wird aus Iodat gebildet und zerfällt bereits ab 300 °C:



Die Verbrennungstemperatur von 1120 °C wurde gewählt, um organisches Material vollständig zu Kohlendioxid zu oxidieren. Höhere Temperaturen sind aufgrund des eingesetzten Quarzglas nicht möglich. Die während der Verbrennung erreichten Temperaturen können zu einem Analytverlust durch Verglasung des Probenmaterials führen. Dies ist besonders bei Grasproben zu beobachten, da diese gelöste und ungelöste Silikat-Verbindungen enthalten, die vollständig mineralisieren. Darüber hinaus ist die Iod-Adsorption in der Adsorptionslösung vom Gasdurchsatz abhängig und somit nicht vollständig. Selbst bei der maximalen Reduzierung des Gasdurchsatzes treten veränderte Druckverhältnisse in der Waschflasche auf, so dass keine konstante Ausbeuterate zu erzielen ist. Die Überwachung der Ausbeute mittels Tracer wird somit für eine sinnvolle Quantifizierung der Iod-Gehalte zwingend notwendig. Das ^{127}I wird aus einem Aliquot der Adsorptionslösung bestimmt. Zur

^{129}I -Analyse wird das intrinsische Iod aus einem zweiten Aliquot nach Zugabe von Woodward-Iod mit Silbernitrat ausgefällt.

Die Trockenveraschung wurde bei Böden, Cellulosenitratfiltern, Aktivkohlen, Pflanzen, Fischmehl und Tiefseesedimenten angewandt.

4.4.1 Einsatz von ^{125}I als Ausbeutetracer bei festen Umweltproben

Die Verteilung von radioaktivem ^{125}I in der Umweltprobe muss der natürlichen Iod-Verteilung in der Probenmatrix weitgehend entsprechen. Wird keine ausreichende Äquilibration mit ^{129}I und ^{127}I in der Probe erreicht, resultieren zu hohe Ausbeuten, wenn die Iod-Matrixtrennung nicht vollständig erfolgen konnte.

Für die Äquilibration wird der Restgehalt an Feuchtigkeit, der in der fein verteilten Probe enthalten ist, genutzt. Das Probenmaterial wird mit gelöstem ^{125}I -Iodid-Tracer versetzt und gegen die Strömungsrichtung der Verbrennungsgase langsam kurzzeitig erwärmt. Hieraus resultiert das Entweichen und anschließende Kondensieren der Restfeuchtigkeit auf der fein verteilten Probenmatrix. Beim Wiederholen des Vorganges mit einer höheren Brenntemperatur wird die Probe vorsichtig getrocknet, so dass eine ^{125}I -Sorption oberhalb der Bindungsstärke des austretenden Wassers ermöglicht wird. Mit diesem Verfahren wird erreicht, dass zumindest physisorbiertes Iod vollständig mit den Tracer äquilibriert vorliegt.

Bei Ausbeuten unterhalb von 70 %, die nicht auf die besondere Probenmatrix zurückzuführen war, wurden die aufbereitete Probe verworfen. Typische Ausbeuten lagen bei 90 % bis 95 %.

4.4.2 Aufbereitung von Aerosol-Glasfaserfiltern

Die Iod-Matrixtrennung von auf Borosilikatglasfaserfilter gesammelten Aerosolen, kann aus zwei Gründen nicht mit der oben beschriebenen Trockenveraschung durchgeführt werden. Zum einen ist mit einem Analytverlust durch Einschmelzen zu rechnen, da die Temperaturbeständigkeit der reinen Filter bei 900 °C liegt. Zum anderen ist eine Äquilibration des Ausbeutetracers aufgrund der unterschiedlichen schlechten Benetzungseigenschaften inhomogen belegter Borosilikatglasfaserfilter nicht möglich.

In diesem Fall wurden die Aerosolfilter alkalisch unter Anwesenheit des Ausbeutetracer nasschemisch ausgelaugt. Die entstandene Lösung wurde filtriert und das Iod durch Flüssig-Flüssigverteilung unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen von der neuen Matrix getrennt. Diese Art der Aufbereitung wurde in Anlehnung an ein Verfahren von GÄBLER und HEUMANN [58] [59] zur ^{127}I -Spurenanalyse für die hier zu berücksichtigenden Verhältnisse von SZIDAT angepasst und evaluiert [30].

4.5 Aufarbeitung flüssiger Umweltproben

Die Iod-Matrixtrennung flüssiger Umweltproben erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird das gesamte Iod in Iodid überführt und dabei – bei geringen Iod-Gehalten – mit Woodward-Iod als Spurenfänger versetzt. In der zweiten Stufe erfolgt die Iod-Abtrennung und Aufkonzentrierung mittels Festphasen-Extraktion.

Die Festphasen-Extraktion arbeitet nach dem Prinzip der Ionenaustausch-Chromatographie. Zum Unterschied zur HPIC (vgl. Kapitel 4.2.2, Seite 33) ist die präparative und möglichst quantitative Abtrennung des Analyten das Ziel des Verfahrens. Die Austauschersäule besitzt deshalb eine wesentlich höhere Ionenaustauschkapazität und wird für jede Probe neu aufgeschlemmt. Als Trennmateriale wird ein stark basischer Anionenaustauscher benutzt (DOWEX[®] 1X8 analytical grade der Firma SERVA). Die Austauschergruppen bestehen aus Trimethylammonium-Substrat-Verbindungen und binden - selektiv - folgende Anionen mit abnehmender Bindungsstärke:

Iodid > Nitrat > Bromid > Chlorid > Acetat > Hydroxid > Fluorid.

Um die Selektivität des Austauschers für Iodid zu erhöhen, werden die funktionalen Gruppen der Trennsäule mit Nitrat belegt, so dass Nitrat am Trennmateriale nur gegen Iodid ausgetauscht werden kann. Alle anderen Ionen werden mit dem Probenvolumen weitestgehend durch die Säule gespült. Dieser Prozess wird anschließend durch Elution mit Reinstwasser und 0,5 N Kaliumnitratlösung vervollständigt. Mit einem Eluenten aus 2,25 N Kaliumnitratlösung (gesättigte Lösung) wird anschließend das Iodid von der Trennsäule in das Eluat gespült. Das Eluat wird in Fraktionen aufgefangen, aus denen mit Silbernitrat das Iodid gefällt wird. Anhand der Färbung des Niederschlages kann auf Verunreinigungen geschlossen werden. Tritt nach 10 Minuten eine bräunliche Verfärbung des gelben Niederschlages auf, liegt eine Verunreinigung mit Schwefelverbindungen vor, die das schwefelhomologe Tellur beinhalten können. Diese Fraktionen sind zu verwerfen, wenn ausreichend Niederschlag nach dem Trocknen aus den restlichen Fraktionen gewonnen werden konnte. Eine quantitative Erfassung des Iodids ist nicht notwendig, da das per AMS zu messende $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis bei der Zugabe und Äquilibrierung des Woodward-Iod festgelegt wurde. Bei Proben mit mehr als 0,01 mg/kg Iodid-Gehalt – Milchproben – wurde auf Zugabe von Woodward-Iod vor der Festphasen-Extraktion verzichtet. In diesem Fall wurde der Ausbeutetracer ^{125}I der Probe zugesetzt.

Zur Ermittlung des intrinsischen ^{127}I -Gehaltes bedarf es keiner weiteren Iod-Matrixtrennung. Einzig eine Matrixanpassung für die ICP-MS-Messung ist notwendig (siehe

Kapitel 4.2.1.1, Seite 31). Liegt Iod auch in Form von Iodat und organischen Iodverbindungen in der wässrigen Probe vor, so führt das zu keinen nennenswerten Abweichungen bei der ICP-MS-Messung. Der Grund ist in der Matrixanpassung zu sehen, die zum einen auf Verdünnung beruht und zum anderen durch Zugabe von Natriumhydroxid zur Hydrolyse von organischen Iodverbindungen und zur Absenkung des Redoxpotenzials führt. Die Stabilität von Iodid in der Probe nimmt damit gegenüber I_2 und Iodat zu. Darüber hinaus sind die Probenbeiträge von Iodid und Iodat in der ICP-MS nicht signifikant verschieden.

Die Festphasen-Extraktion wurde bei allen natürlichen Wässern und Milchproben angewandt.

4.5.1 Einsatz von ^{125}I als Ausbeutetracer bei flüssigen Umweltproben

Im Gegensatz zu den untersuchten natürlichen Wässern ist mit Milch keine ICP-MS-Messung ohne vorherige Iod-Matrixtrennung möglich. Milch ist eine Emulsion, die sich aufgrund äußerer Einflüsse in der Zusammensetzung ständig ändert. Die Generierung einer homogenen ICP-MS-Probe ist nicht möglich. Spätestens bei der Bildung des Probenaerosols tritt eine altersabhängige Fraktionierung der Milchprobe ein. Damit ist eine Zugabe von Woodward-Iod vor der Festphasen-Extraktion nicht möglich. Die Zugabe von Woodward-Iod legt das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis in der Probe fest, so dass eine ^{127}I -Bestimmung in der Probe vor der Woodward-Iod-Zugabe für die Ermittlung des intrinsischen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses aus den AMS-Messwerten zwingend notwendig ist.

Statt der Zugabe von Woodward-Iod vor der Festphasenextraktion, wird ^{125}I als Ausbeutetracer zur Milch zugegeben. Damit wird ein Aufkonzentrierungsfaktor des Iod-Gehaltes zwischen Milch und Eluat erhalten, der es ermöglicht, den intrinsischen ^{127}I -Gehalt aus dem Eluat zu bestimmen, so dass die Woodward-Zugabe erst bei der Silberiodid-Fällung notwendig wird.

Die Iod-Äquilibrierung nach Zugabe des Ausbeutetracers ist jedoch nur möglich, indem ein Dispergiergerät hoher Leistung eingesetzt wird, um – für die Zeit der Festphasen-Extraktion – eine homogene Lösung zu erhalten. Eine Umsetzung von Iodat und organisch gebundenem Iod zu Iodid ist in der Milch während der Iod-Äquilibrierung nicht notwendig, da Iod in Milch nahezu vollständig als Iodid vorliegt [60] [61] und eine Oxidation während der Lagerung auszuschließen ist.

5 Untersuchungen an prä nuklearen Iod-Präparaten

5.1 Auswahl der Präparate

Um ein repräsentatives $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis, welches nicht durch menschliche Aktivitäten beeinflusst wurde, ermitteln zu können ist es notwendig, Präparate auszuwählen, die folgende Eigenschaften aufweisen:

- Das Präparat muss seit 1940 von der Umwelt hermetisch abgeschlossen gewesen sein, damit eine Kontamination mit anthropogenem ^{129}I ausgeschlossen werden kann.
- Der Iodgehalt muss hoch genug sein, damit eine Trägerzugabe nicht notwendig ist und so das intrinsische $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis dem des AMS-Messwertes entspricht.
- Das in dem Präparat enthaltene Iod muss aus der Iod-austauschenden Umwelt kommen, so dass sich im Umweltkompartiment ein Gleichgewicht zwischen natürlicher ^{129}I -Bildung und dessen Zerfall ergeben konnte. Präparate aus Mineralwässern, Erdölwässern oder Salinen scheiden aus, da ein permanenter Eintrag des atmosphärisch gebildeten ^{129}I nicht gegeben ist und der Einfluss von Uran als Quelle für ^{129}I unterschiedlich sein kann.

Die ersten beiden Punkte sind mit der Auswahl von medizinischen Iod-Präparaten in zugeschmolzenen Glasampullen erfüllt. Die Herkunft des Iodes ist über die Gewinnung von industriell genutztem Iod zur damaligen Zeit zu klären. Untersucht wurden folgende medizinische Präparate:

- Ein Gemisch aus Kaliumiodat und Kaliumiodid des Festungslazarets Mainz aus dem Jahre 1918.
- Eine Iodtinktur des Festungslazarets Mainz aus dem Jahre 1918.
- Eine wässrige Stärkelösung mit 20 mg Diiodtyrosin pro 1 ml aus dem Jahre 1935 der Firma Bürger Ysatisfabrik [62].

Die untersuchten Präparate wurden durch den dankenswerten Einsatz von Frau Marie-Luise Euken aus dem Apothekermuseum Heidelberg dem ZSR Universität Hannover zur Verfügung gestellt.

5.2 Die Iod-Quelle der Präparate

Die ausgewählten Präparate sind industriell synthetisierte Produkte, in denen „Weltmarkt Iod“ verarbeitet wurde. Die Angabe der direkten Iod-Bezugsquelle war nicht mehr möglich. Nur zur noch existierenden Bürger Ysatisfabrik konnte eine Verbindung aufgenom-

men werden. Hier ergaben sich aber keine Anhaltspunkte zur weiteren Recherche. Es konnte nicht geklärt werden, ob das Diiodtyrosin im eigenem Haus synthetisiert wurde oder es über die Firma Hoffmann La Roche bezogen wurde. Nach HABIL D [63] wurde die Synthese von der Firma Hoffmann La Roche 1913 in einer Patentschrift erstmalig veröffentlicht.

5.2.1 Weltweit industriell nutzbare Iod-Vorkommen vor dem Jahre 1940

Iod kommt in der Natur nur in geringen Mengen vor. Erst die Aufkonzentrierung von Iod in der Umwelt, z.B. in Meeresalgen und Schwämmen, ermöglichte die industrielle Gewinnung. Die älteste Methode ist die Iod-Abtrennung aus Schwämmen und Algen. Schwämme filtrieren aktiv bis zu mehrere Liter Meerwasser pro Stunde und reichern so Iod an [62]. Industriell wurde Iod über angeschwemmte Algen und Schwämme ausschließlich in Japan (Produktion: ca. 100 Jahrestonnen mit 33 %igem Exportanteil) und teilweise in Frankreich, Schottland und Norwegen gewonnen. In Europa wurde das auf diesem Weg gewonnene Rohiod unter der Bezeichnung „englisches Iod“ vertrieben. Im weltweiten Iod-Handel spielte es eine mengenmäßig untergeordnete Rolle. Der bei weitem größte Iod-Weltmarktsanteil wurde aus dem chilenischen Salpeter der Atacama-Wüste mit ca. 500 Jahrestonnen gewonnen. Demgegenüber stand ein europäischer Verbrauch von ca. 30 Jahrestonnen [62]. Schaut man sich die damaligen Iod-Exportraten der Welt an, so zeigt sich die außerordentliche Dominanz des chilenischen Iodes auf dem damaligen Weltmarkt. Diese Dominanz wurde durch einen offensiven weltweiten Handel ausgebaut.

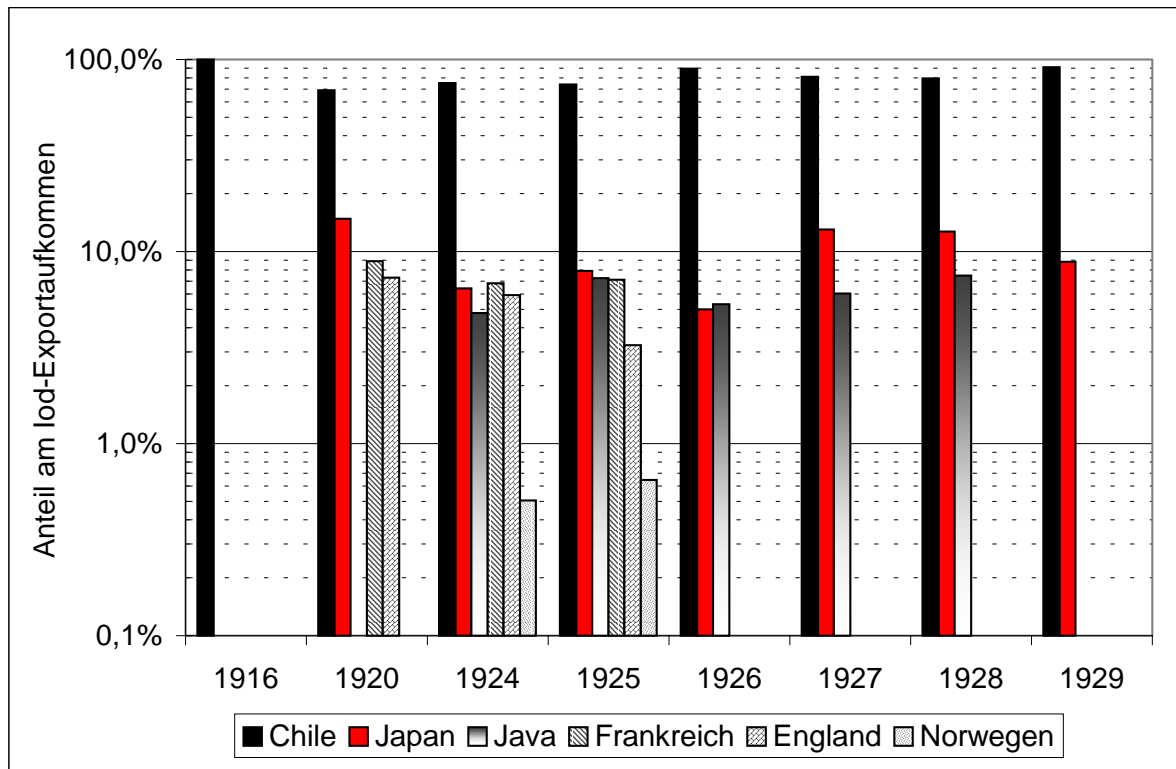


Bild 5.2-1: Exportaufkommen am Weltmarkt vor 1930 nach O. STUTZER [66]

5.2.2 Der Iod-Welthandel

Das in Chile gewonnene Iod wurde ausschließlich über das Konsortium „Combinacion de Yodo (Iquique Chile 1878-1923)“ und ab 1923 über die Folgeorganisation der „Association de Productores de Yodo de Chile“ vertrieben. Die Association lieferte vertragsmäßig ihre ganze Produktion, die 75% und mehr der Weltproduktion darstellte, nach London an die Firma A. Gibbs [66]. Aber auch andere Produzenten gingen im weltweiten Kartell der „Combinacion de Yodo“ auf.

Schon 1894 gab es Bestrebungen, den gesamten Iod-Welthandel über das Konsortium zu beherrschen. 1921 wurden in den Statuten des Iod-Kartelles die Ziele folgendermaßen festgelegt [67]:

- 1) Regulierung der Ausfuhren von Iod.
- 2) Regulierung der Verkaufsquoten aller in der „Combinacion“ verkaufenden Gesellschaften.
- 3) Organisieren der Iod-Verkäufe aller Gesellschafter der „Combinacion“ und das Erzielen von Bereitstellungsverträgen.
- 4) Das Erzielen von Absprachen mit Iod-Produzenten aus anderen Ländern über das Angebot und den Verkauf von Iod, um den gesamtwirtschaftlichen Verbrauch zu befriedi-

gen, notfalls über das Instrument der Ernennung von Agenten oder anderen gebräuchlichen Formen, die zu diesem Ziel führen.

- 5) Das Erreichen der Konsolidierung der „Combinacion“, der Bindung neuer Iod-Produzenten und Aktionäre, die später selbst in Aktion treten können.
- 6) Die Förderung des Iod-Absatzes anhand von Werbung und der Aussetzung von Preisen für die besten Studien, die eine neue Nutzung von Iod oder die Anwerbung neuer Investoren ermöglichten oder dazu beitrugen, neue Iod-Anwendungsmöglichkeiten zu entdecken.

Die Iod-Preise wurden durch das Kartell (die Rohjodkonvention) festgesetzt, womit auch „Outsider“ – besonders des japanischen Marktes [65] – lahmgelegt wurden, so dass es starke Schwankungen der Weltmarktpreise gab.

5.2.3 Der Iod-Handel in und zwischen den Weltkriegen

Aufgrund der Bestrebungen (vgl. Kapitel 5.2.2, Seite 44) der „Combinacion de Yodo“ ist nicht davon auszugehen, dass die Weltkriege die Lieferung von Iod an Deutschland verhindert haben. Durch die Entkoppelung der Exportwege von Iod und Salpeter ist davon auszugehen, dass der Iod-Handel mit Deutschland weiterhin möglich war.

Vor dem ersten Weltkrieg spielte Deutschland in der Chilenischen Wirtschaft als Geldgeber und Produzent eine sehr große Rolle. So war die deutsche Zuckerindustrie – vor dem ersten Weltkrieg – Hauptabnehmer von Salpeter als Dünger. Im ersten Weltkrieg wurden deutsche Produzenten durch englische „Zahlungssperren“ und „schwarze Listen“ gezwungen, ihre Produktion zu drosseln. Damit wurde England zum einzigen Kapitalinteressenten in Chile. Die größte Schwierigkeit der Salpeterindustrie war die Bedienung von Krediten, Anleihen und Dividenden. Der Erste Weltkrieg führte zu einer Absatzkrise und dem Fall des Salpeterpreises, so dass sich auch hier ein Kartell bildete, um Salpetergesellschaften das Weiterführen ihrer Betriebe zu sichern. Da jeder Salpeterbetrieb auch Iod produzierte hat die „Combinacion de Yodo“ versucht, einen Ausgleich für die Produzenten zu erreichen. Im zweiten Weltkrieg wurden in Europa immer mehr synthetischer Salpeter über das HABER-BOSCH und OSTWALD-Verfahren gewonnen, so dass die Iodgewinnung mehr und mehr von der Salpeterproduktion entkoppelt wurde. Darüber hinaus verlor England die marktbeherrschende Rolle in Chile an Amerika. Durch den in der USA größer werdenden Düngemittelbedarf löste Amerika immer mehr England als größten Kapitalinteressenten ab [68]. Somit waren die Auswirkungen des Weltkrieges auf den Iodvertrieb im zweiten Weltkrieg noch geringer als im ersten.

5.2.4 Vom Weltmarkt unabhängige Iod-Quellen in Deutschland vor 1940

Eine umfassende Zusammenstellung über Iodgehalte in Deutschland stellte MEINCK 1929 zusammen [69]. Höhere Iodgehalte fanden sich vor allem in Mineral- und Heilquellen. Der Iodgehalt von Mineral- oder Heilquellen ist zwar nicht unbedeutend, wurde aber in Deutschland nicht zur Gewinnung nennenswerter Iod-Mengen genutzt. Der Vergleich der Iod-Gehalte der oberitalienischen Quelle Salsomaggiore – die zur Iod-Gewinnung seit 1927 genutzt wurde – mit deutschen Quellen zeigt die Unwirtschaftlichkeit dieser auf. Während die Quelle Salsomaggiore einen maximalen Iod-Gehalt von 550 mg I^{-1} hatte, erreicht die iodreichste Quelle in Deutschland (Wiessee am Tegernsee) nur einen Iod-Gehalt von 34 mg I^{-1} . Der Gehalt deutscher Quellen hatte nur balneologische Bedeutung [66]. Eine andere Untersuchung aus dem Jahre 1938 klärt über die Ausbeutbarkeit von deutschen Salzlagerstätten auf [70]. Hier wurden durchweg nur geringe Iodgehalte gefunden. Aus der deutschen Erdölindustrie wurde ebenfalls kein Iod gewonnen. Nach STUTZER [66] gab es in Deutschland 1933 keine nennenswerte Iod-Produktion. Er führte aus, dass „ehemals (...) das Bilgwasser der Salpeterschiffe auf Jodkupfer verarbeitet“ wurde, was wiederum eine Verbindung zum Chilesalpeter herstellt. Auch an dieser Stelle ist festzuhalten, dass das Iod in den oben genannten Präparaten mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit aus der chilenischen Atacama-Wüste stammt.

5.3 Das Iod der Atacama-Wüste

Um das gemessene $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis als ein möglicherweise repräsentatives prä nukleares Verhältnis zu deuten ist es notwendig, die Quelle des Iodes im Umweltkompartiment der chilenischen Atacama-Wüste zu ermitteln, um Aussagen über den Iod-Austausch mit der Umwelt und dessen Alter zu erzielen.

5.3.1 Die Akkumulation von Iod

Die Atacama-Wüste ist treffend mit dem Begriff „Salzschuttwüste“ zu bezeichnen. Ihre Oberfläche besteht vorwiegend aus mehr oder weniger zementierten und erodierten Salzausblühungen. Salpeter (lat. Sal petrae = Felsensalz) ist in ariden Gebieten in Form von Ausblühungen bekannt. In der Atacama-Wüste ist der Salpeter in einer Mächtigkeit von über drei Metern zu finden. Die für Iod und Nitrat ausbeutbare zementartige Caliche liegt in einer Tiefe von ein bis zwei Metern, unterhalb der pulverförmigen Chuca (10 cm – 30 cm) und der gering verdichteten Costra (50 cm – 200 cm), die beide ebenfalls nennenswerte Mengen an Nitrat und Iod enthalten. Das Grundgestein ist seit der späten Tertiärzeit und Quartärzeit (seit

2 Millionen bis vor 10 000 Jahren) tektonisch unverändert geblieben. Seit diesem Zeitraum ist eine Akkumulation von Iod möglich gewesen.

Die Atacama-Wüste gilt als extrem trocken bei relativ geringen durchschnittlichen Jahrestemperaturen (18°C bis 20°C). Selbst sehr geringe Niederschlagshöhen von nur wenigen Zentimetern je Quadratmeter pro Niederschlagsereignis wurden nur selten innerhalb eines Jahrhunderts beobachtet [71]. In Höhenlagen von 4000 m werden kaum mehr als 150 mm Niederschlag im Jahresdurchschnitt gemessen. Auch sind die höchsten Gipfel der Region von über 6000 m im Bereich der Trockenachse (22° - 25° s. Br.) rezent unvergletschert. Es herrscht ein ausgesprochenes Strahlungsklima mit ausgeprägten tageszeitlichen Temperaturunterschieden und Frostwechseln [72].

Der geringe Eintrag von Feuchtigkeit führte zu einer Anreicherung der wasserlöslichen Salze im Bereich von 50 bis 200 cm Tiefe. Die ausbeutbaren Nitratfelder liegen folgerichtig in Gräben um Berge und Käme in ausgedehnten Vertiefungen und mit Schutt gefüllten Tälern. Hier zeigt sich, dass ein Fluss von wasserlöslichen Salzen stattgefunden hat. Eine Iod-Anreicherung über die Verwitterung von Gestein ist auszuschließen.

Aufgrund der Temperaturschwankungen in der Atacama-Wüste, der Nähe zum Meer und zu den Anden bilden sich über der Atacama-Wüste oft Nebel. So war es über Jahrtausende möglich, dass aus dem Nebel durch den Einfluss von Sonneneinstrahlung alle nicht flüchtigen Inhaltsstoffe sedimentieren konnten. Durch Untersuchungen an Nebelkondensaten konnte gezeigt werden, dass sich die Inhaltsstoffe weitgehend mit dem Wüsteninhaltsstoffen deckten. So konnte im Wüstenboden Chlor als Chlorat analysiert werden. Chlorat kommt sonst nicht im Oberboden vor. Es kann aber über oxidierende Bedingungen im Nebel gebildet werden. Auch findet sich Iod in der Atacama-Wüste nicht als Iodid – wie in anderen Böden –, sondern als Iodat wieder. Hierfür können ebenfalls Photooxidantien wie Ozon und/oder Stickstoffoxide im Nebel verantwortlich gemacht werden. Bemerkenswert ist, dass Brom – welches im Meer in nennenswerten Mengen vorkommt – im Nebelkondensat und in der Wüste nur in untergeordneten Mengen auftritt. Das lässt sich auf die Unbeständigkeit der Sauerstoffsäuren des Broms zurückführen. Eine Oxidation führt in der Regel nur zur Stufe des elementaren Broms, das flüchtig ist. Auch die Anteile an Kalium, Calcium, Magnesium, Sulfat und Nitrat im Nebelkondensat weisen auf das Meer als Quelle hin [71]. Die Iod-Quelle aller industriell genutzten Vorkommen um 1900 ist somit das Meer. Allerdings ist der Austausch des Industriell aus Algen gewonnenen Iods innerhalb der Iod austauschenden Umwelt anders zu bewerten, als für das Iod der Atacama-Wüste .

5.3.2 Der Iodaustausch mit der Umwelt

Der Iod-Eintrag aus dem Meer und der Atmosphäre in die Wüste ist nicht eingeschränkt. Aufgrund des Urangehaltes im Meer ist sowohl fissiogenes als auch kosmogenes natürliches ^{129}I am Iodaufkommen in der Wüste beteiligt.

Der Iod-Austausch aus der Wüste in andere Kompartimente ist jedoch stark eingeschränkt. Das Entweichen von elementarem Iod ist ausgeschlossen, da die Iodsalze vorwiegend als Calciumiodate (Lautarit $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, Brügginit $\text{Ca}(\text{IO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Dietzeitit $\text{Ca}_2(\text{IO}_3)_2(\text{CrO}_4)$), vergesellschaftet mit anderen Oxidationsmitteln, vorliegen [71]. Eine Reduktion zum elementaren Iod ist unwahrscheinlich. Die Migration in tiefere Bodenregionen ist aufgrund der geringen Niederschlagsmengen ebenfalls stark eingeschränkt. Aufgrund des ariden Klimas und des damit verbundenen Evapo-Transpirationspotenzials hält der Kapillaraufstieg der im Boden eingetragenen Feuchtigkeit das Iod in den höheren Bodenregionen. Deshalb kommt es zu einer oberflächennahen Iod- und Salpeter-Akkumulation.

Dass eine horizontale Verlagerung möglich ist, zeigt die Lage von besonders salpeterreichen Regionen. Es sind ausnahmslos Bereiche, in denen sich Wasser aus angrenzenden Gebieten ansammelte. Dabei muss es sich nicht um frei fließendes Wasser gehandelt haben. Ein Transport über wasserreiche Salzausblühungen ist ebenso denkbar. Für die Beurteilung der Messergebnisse ist es notwendig zu klären, inwieweit eine Vermischung von Iod mit unterschiedlichen Verweilzeiten in der Wüste stattgefunden hat. Nur wenn ein Austausch stattgefunden hat, sind die zu unterschiedlichen Zeiten und damit aus unterschiedlich zugänglichen Gebieten gewonnenen Iod-Vorkommen vergleichbar.

5.3.3 Iodgewinnung und Iodverteilung

Der Tiefenverlauf der Iodgehalte im Boden der Atacama-Wüste war für die Gewinnung von Iod nicht relevant. Einzig der Salpetergehalt bestimmte die Tiefe des Caliche-Abbaus. Das Iod wurde im geschlossenen Kreislauf des Produktionswassers der Salpetergewinnung bis auf einige Gramm Iodat pro Liter angereichert und anschließend mit Natriumhydrogensulfid abgetrennt. Die Iod-Gehalte schwankten in der wasserlöslichen Caliche je nach Abbauort zwischen 0,0002 Gew.-% und 0,007 Gew.-%. Eine Durchmischung von Iod unterschiedlichen Eintragsalters war somit sichergestellt.

Aus den um Größenordnungen schwankenden Verhältnissen Nitrat/Iod, Chlorid/Iod, Calcium/Iod und Sulfat/Iod in der nordchilenischen Atacama-Wüste ist zu erkennen, dass eine Fraktionierung der über das Meer eingetragenen Inhaltsstoffe abhängig von den hydrogeologischen Gegebenheiten erfolgt ist. Dies ist ein weiterer Beleg für die Mobilität des Iodes in der Atacama-Wüste. Damit kann das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis in den gemessenen Proben als repräsentativ für die gesamte Atacama-Wüste angesehen werden.

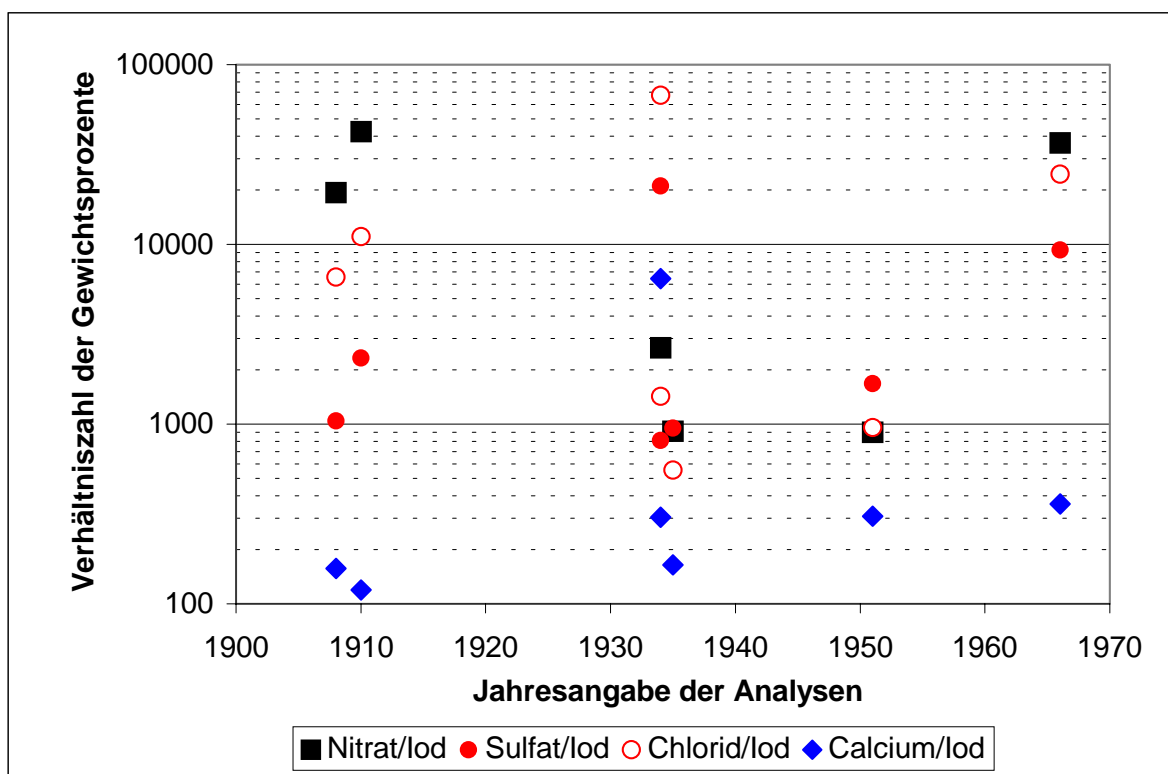


Bild 5.3-1: Verhältnisse der im wasserlöslichen Anteil der Caliche enthaltenen Ionen an unterschiedlichen Abbauorten [71]

5.3.4 Abschätzung des Iod-Alters in der Atacama-Wüste

Untersuchungen der paläoklimatischen Entwicklung der Atacama-Wüste mit entsprechenden ^{14}C -Datierungen spätglazialer und holozäner limnischer Sedimente aus Seen und Salaren der Atacama-Wüste hatten Hinweise dafür geliefert, dass diese Sedimente einen zeitlich variablen Reservoir-Effekt für Inhaltsstoffe der Biosphäre aufweisen [73]. Damit ist eine konstante Iod-Ablagerung seit der späten Tertiär- und Quartärzeit unwahrscheinlich.

Rekonstruktionen der Rückstreuung in die Atmosphäre einfallender Strahlung von der Erdoberfläche und von der oberen atmosphärischen Schicht auf die Erde (Insolation), unter Berücksichtigung der lanperiodischen Veränderungen der Erdbahn (Schiefe der Ekliptik zur Sonne), zeigen Veränderungen der klimatischen Bedingungen in den zentralen Anden oberhalb der Atacama-Wüste auf. Der Zusammenhang zwischen lokaler Insolationsänderung

und Insolationsänderung durch lanperiodische Veränderungen der Erdbahn zeigt für das Rückstreuungsgleichgewicht (SW: short-wave radiation balance) eine starke Veränderung innerhalb der letzten 20.000 Jahre auf:

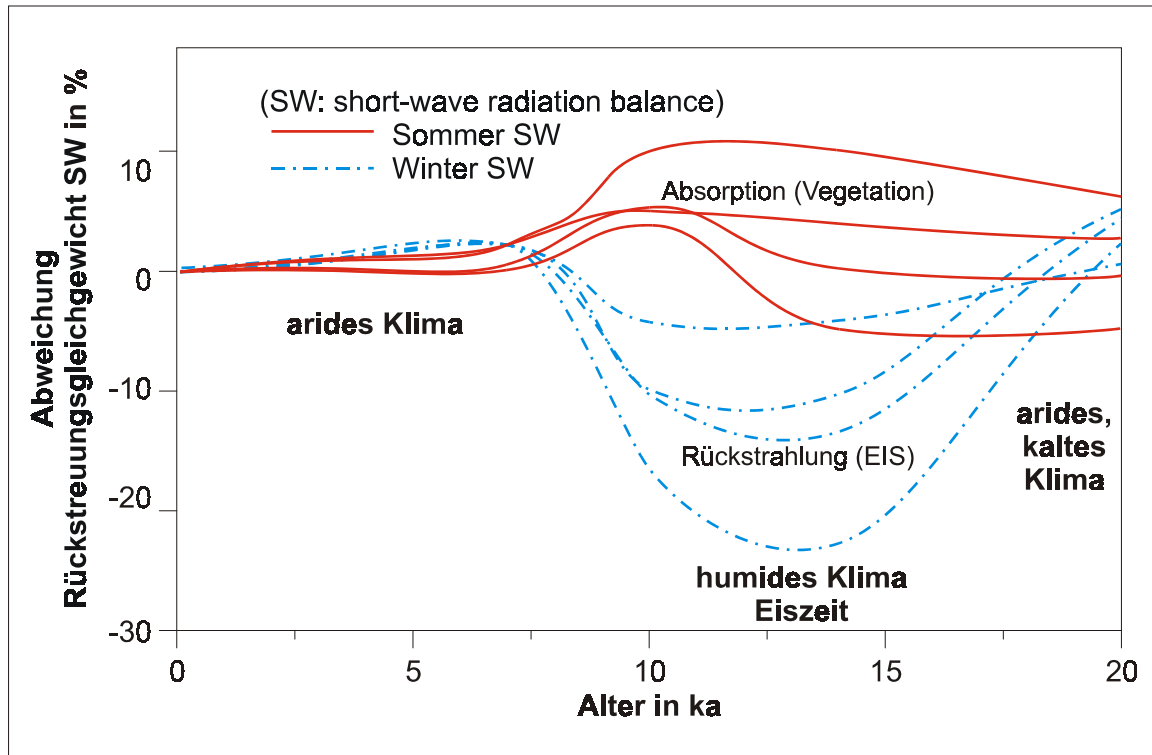


Bild 5.3-2: Klima-Rekonstruktionen in der Atacamawüste [74]

Nach dieser Darstellung ist eine Akkumulation von Iod in der Atacama-Wüste seit etwa 10.000 Jahre möglich gewesen. Seitdem ist eine negative Insolation-Niederschlags-Rückkopplung (negative precipitation feed-back) anzunehmen. Die minimalen saisonalen Abweichungen der Insolation zwischen Sommer und Winter implizieren eine minimale sommerliche Konvektion und letztendlich eine minimale Konvektion von feuchten Luftmassen aus dem umliegenden Flachland [74]. Dies ist eine notwendige Bedingung für den Verbleib des aus dem Meer gespeisten Nebels über der Atacama-Wüste, aus dem durch Trocknung Nitrat und Iod ausfällt.

Inwieweit über die gesamte Zeit des Holozäns (von vor 10.500 Jahren bis heute) Trockenheit im Boden der Atacama-Wüste vorherrschte, ist aufgrund von Grundwasserleitern, die auf eine Anhebung des Grundwasserspiegels im mittleren Holozän hinweisen, nicht eindeutig zu belegen [75]. Untersuchungen in den Anden an hoch gelegenen ehemaligen Seen oberhalb der Atacama-Wüste zeigen eine Abnahme der Regenfälle seit 7.000 Jahren gegenüber der heutigen Zeit auf. Während vor 7.000 Jahren im Sommer noch Niederschläge von 400 mm - 500 mm Wassersäule im Jahr erreicht wurden, reduzierte sich das bis vor 3.000

Jahren auf das heutige Niveau von unter 200 mm Wassersäule pro Jahr [74] [75] [76]. Damit ist eine intensive Vermischung der Iod-Vorkommen in der Atacama-Wüste seit 3.000 Jahren unwahrscheinlich.

Das Iod der prä nuklearen Proben wurde somit im Zeitraum der letzten 10.000 Jahre in der Atacama-Wüste abgeschieden. Die erst seit 3.000 Jahren herrschende extreme Trockenheit hat die Iod-Akkumulation noch weiter begünstigt, so dass als maximaler Schätzwert für das mittlere Iod-Alter 5.000 Jahre gelten müssen.

5.3.5 Eignung zur Ermittlung eines prä nuklearen Isotopenverhältnisses

Aufgrund des nicht eingeschränkten ^{129}I -Eintrages aus den oberen Meeresschichten und der Atmosphäre kann das in dieser Arbeit ermittelte $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis (siehe Kapitel 5.5, Seite 52) als prä nukleares Verhältnis gewertet werden. Der Iod-Austausch unterschiedlicher Eintragungsalter erfolgte über die Gewinnung und Vermarktung. Caliche wurde abgebaut, wo die Mobilität des Salpeters zu einer Akkumulation aus der nächsten Nachbarschaft stattgefunden hat. Damit waren die abgebauten Iod-Vorkommen über Tausende von Jahren nicht von der Umwelt abgeschlossen. Das anzunehmende mittlere Iod-Alter von 5.000 Jahren entspricht einem ^{129}I -Zerfall von 0,0221%. Damit würde selbst ein vollkommener Iod-Abschluss gegenüber der Außenwelt in der Atacama-Wüste keinen nennenswerten Einfluss auf das vorliegende $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis haben. Das ermittelte $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis entspricht somit dem prä nuklearen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis in der Iod austauschenden Hydrosphäre und Pedosphäre.

5.4 Aufarbeitung der Präparate

Aus den Präparaten von 1918 konnte das benötigte Silberiodid direkt über eine reduzierende, salpetersaure Silbernitratlösung gefällt werden. Der Niederschlag wurde zentrifugiert, mit Reinstwasser gewaschen und anschließend getrocknet. Aus dem Diiodtyrosin konnte wegen nennenswerter Mengen an Chlorid kein reiner Silberiodidniederschlag gewonnen werden. Das Diiodtyrosin wurde deshalb einer Festphasenextraktion unterworfen, wie sie im Kapitel 4.5, Seite 40 beschrieben ist. Die Aufarbeitungszeiten – während derer eine geringe Kontamination möglich war – betragen aufgrund der Trocknung ca. sechs Stunden. Als qualitätssichernde Maßnahmen wurden sowohl ^{129}I -Gehalte von Blindproben als auch die der eingesetzten Reagenzien ermittelt. Zur Abschätzung einer Kontamination über die Laborluft wurde die ^{129}I -Akkumulation an Aktivkohle über einen Zeitraum von 30 Tagen

ermittelt. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der Qualitätssicherung im Kapitel 11.1.3, Seite 218 behandelt. Entsprechend wurde kein Blankabzug durchgeführt.

5.5 Ergebnis der AMS-Messungen

Die ermittelten intrinsischen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse von vier der fünf gemessenen prä nuklearen Präparate sind innerhalb der Messunsicherheiten nicht signifikant verschieden. Der fünfte Messwert weicht um einen Faktor 1,9 zu einem geringeren Isotopenverhältnis hin ab.

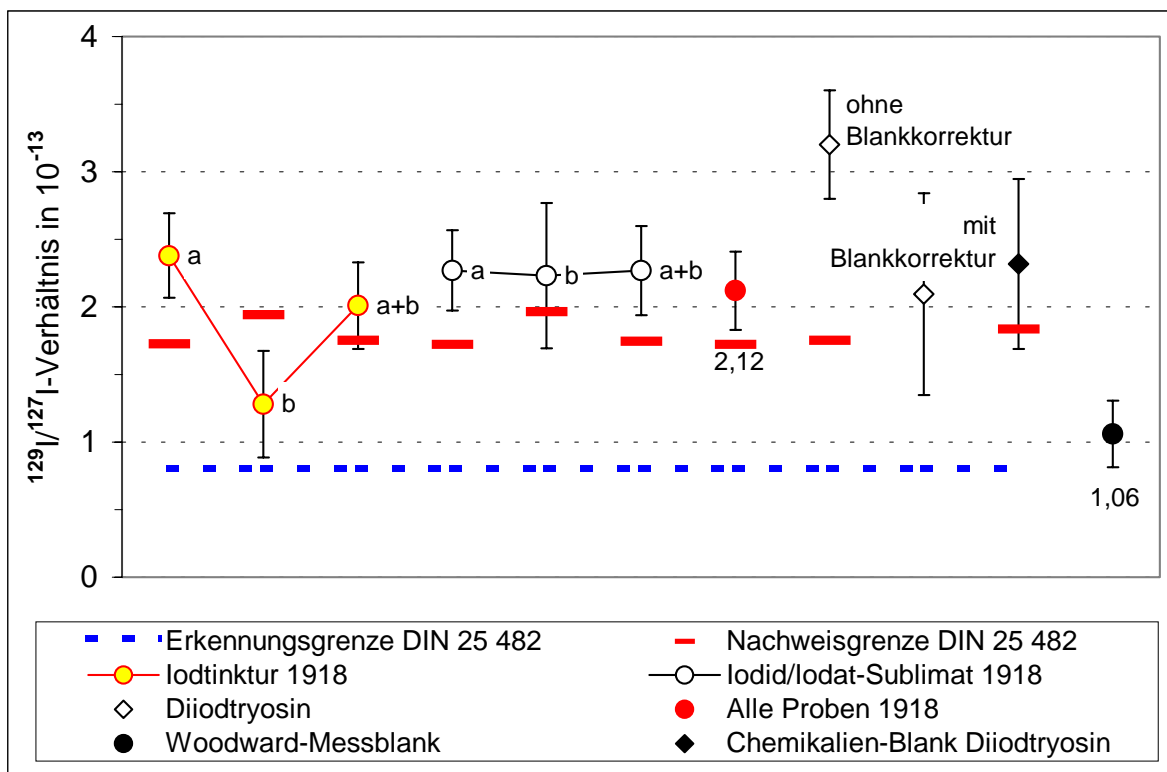


Bild 5.5-1: Messwerte aller prä nuklearen Proben ohne Blankabzug
 (Blank Kontamination vgl. 11.1.3, Seite 218. Nachweis- und Erkennungsgrenze mit Berücksichtigung der Messunsicherheit für Blank und Probenbeitrag nach DIN 25 482)

Da die hier gezeigten Werte aus einer Vielzahl von AMS-Einzelmessungen entstanden sind und somit Mittelwerte darstellen, ist an dieser Stelle zu überprüfen, ob die Mittelwertunterschiede der Messungen a und b der Proben Iodtinktur 1918 und Iodid/Iodat 1918 statistisch signifikant unterschiedlich sind.

Der Varianzen-F-Test (99 %) zeigt einen hoch signifikanten Unterschied der Standardabweichungen der Proben Iodid/Iodat 1918 a und b. Dieser ist auf die unterschiedliche Anzahl der Messungen zurückzuführen und nicht durch einen systematischen Fehler bedingt. Da der Mittelwert-t-Test (99 % und 99,9 % zweiseitig) keinen signifikanten Unterschied aufzeigt,

können die Mittelwerte somit zusammengefasst werden. Es resultiert ein $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis für die Probe Iodid/Iodat von 1918 von $2,25 \times 10^{-13}$ (siehe Tabelle 5.5-1, Seite 53).

Für die Probe Iodtinktur von 1918 ergibt der Varianzen-F-Test (99 %) keine statistische Signifikanz. Hier ist ein systematischer Fehler auszuschließen. Der Mittelwert-t-Test (99,0 % und 99,9 % zweiseitig) zeigt jedoch eine eindeutige statistische Signifikanz auf. Es ist somit nicht möglich, beide Mittelwerte für die Probe Iodtinktur von 1918 zusammenzufassen. Eine Entscheidung darüber, welcher Wert der „richtige“ ist, ist unmöglich, so dass für die Ermittlung eines zusammenfassenden Wertes für das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis aller Proben beide Ergebnisse berücksichtigt werden müssen.

Tab. 5.5-1: mittlere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der Einzelmessungen und das geometrische Gesamtmittel aller untersuchten pränukearen Proben

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in 10^{-13}	
Iodid/Iodat-Sublimat 1918 a+b	$2,23 \pm 0,22$
Iodtinktur 1918 a	$2,38 \pm 0,19$
Iodtinktur 1918 b	$1,28 \pm 0,31^1)$
Diiodtyrosin 1935	$2,09 \pm 0,75$
geometrisches Mittel	$2,00 \cdot 1,39^{\pm 1}$

¹⁾ Wert über Erkennungsgrenze, aber unter Nachweisgrenze nach DIN25 842

Das intrinsische pränukeare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis in der Atacama-Wüste ist mit $(2 \cdot 1,4^{\pm 1}) \times 10^{-13}$ festzulegen.

5.6 Bewertung als pränukeares $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis

Aufgrund der schnellen, einfachen und ohne Zusatz von Woodward-Iod erfolgten Analyse des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses ist eine weitgehend kontaminationsfreie Aufarbeitung der hermetisch von der Außenwelt abgeschlossenen pränukearen Proben erfolgt. Das hier erzielte pränukeare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis von $(2 \cdot 1,4^{\pm 1}) \times 10^{-13}$ sollte somit tiefer liegen als bisher gemessene pränukeare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse, bei denen eine Kontamination schon aufgrund der Lagerung seit 1940 nicht ausgeschlossen werden konnte. Ein Vergleich mit anderen bisher publizierten pränukearen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen kann somit die Plausibilität dieser Messung aufzeigen.

5.6.1 *Ermitteltes pränukeares Verhältnis im Vergleich mit Literaturdaten*

Bisher gibt es nur wenige gemessene, gesichert nicht anthropogen beeinflusste $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse. Darüber hinaus müssen die vorliegenden Messwerte in zwei Kategorien unterschieden werden:

- **Messungen rezenter Proben**

Es handelt sich um Proben, die nicht oder nur geringfügig in den letzten 50 Jahren am Iod-Kreislauf zwischen den Umweltkompartimenten beteiligt waren. Dies sind Messungen an Tiefseesedimenten, Tiefenwässern der Meere und Grundwässern oder Messungen an Solen und/oder Erdölvorkommen.

- **Messungen an Proben aus Umweltkompartimenten, die vor 1940 genommen wurden**

Bei diesen Proben ist es schwierig zu beurteilen, ob eine Kontamination während der letzten 60 Jahre oder während der Analyse stattgefunden hat.

Die rezenten Proben können nur bedingt ein repräsentatives pränukeares $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis für die Iod austauschende Umwelt liefern. Es muss der Zeitraum berücksichtigt werden, in dem kein natürlich gebildetes ^{129}I aus der Atmosphäre eingebaut werden konnte (Einschlussalter). Ebenso muss eine höhere ^{129}I -Produktion berücksichtigt werden, wenn es im Probenmaterial zur Anreicherung von primordiales Uran gekommen ist. Wird das Einschlussalter der Proben nicht berücksichtigt, resultieren zu geringe $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse. Berücksichtigt man Urananreicherungen nicht, resultieren zu hohe $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse. Darüber hinaus müssen aufgrund der eigenen Untersuchungen zur ^{129}I -Migration in Böden, die später im Kapitel 8.4 (Seite 121) behandelt werden, Kontaminationen in Sedimenten angenommen werden.

Messungen an Proben, die vor 1940 aus der Iod austauschenden Umwelt entnommen wurden, liefern repräsentativere pränukeare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse, die jedoch als obere Grenze gewertet werden müssen, da eine ^{129}I -Kontamination nicht auszuschließen ist. Die in dieser Arbeit gemessenen Proben nehmen eine Sonderstellung ein, da eine ^{129}I -Kontamination weitestgehend ausgeschlossen ist. Es überrascht deshalb nicht, dass sie das bisher sicherste, tiefste pränukeare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis für die obere Hydrosphäre und Pedosphäre ergaben. Bisher bekannte, nicht anthropogen beeinflusste $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse werden im Folgenden dargestellt.

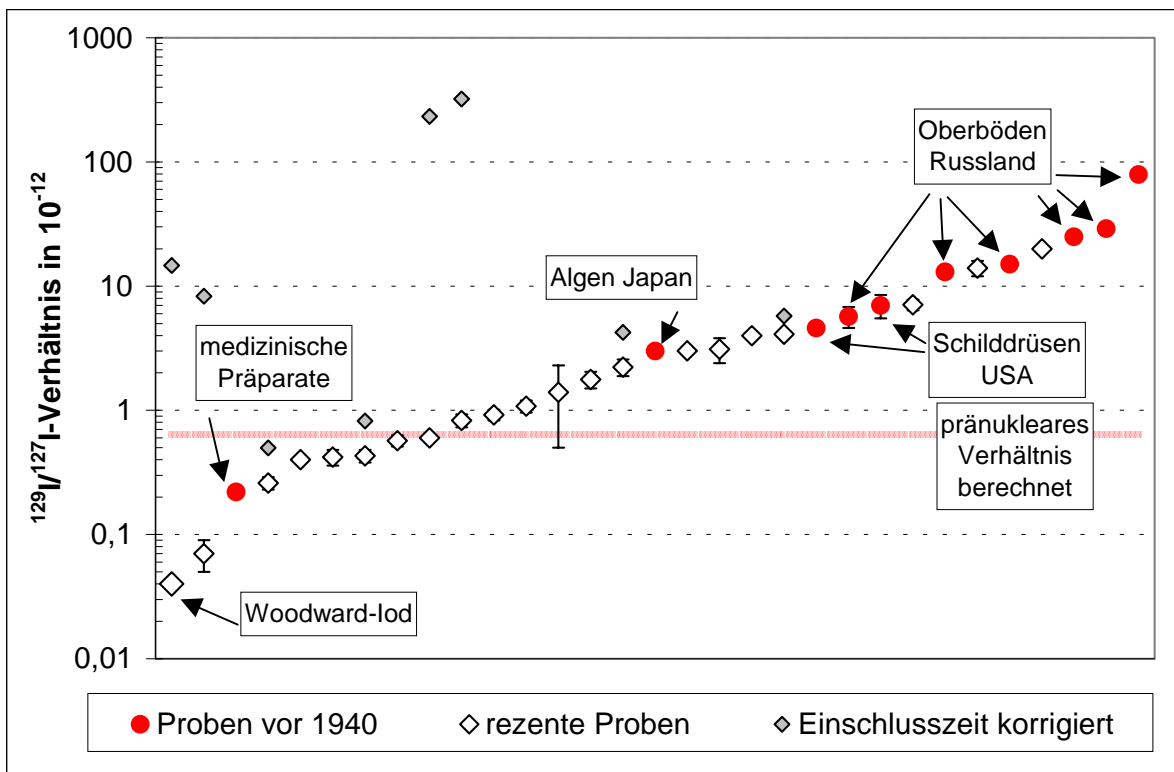


Bild 5.6-1: Nicht anthropogen beeinflusste $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der Tabellen 5.6.1-1 bis 5.6.1-3 visualisiert.

Tab. 5.6-1: Nicht anthropogen beeinflusste $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse rezenter Proben

Probe	Ort	^{129}I - / ^{127}I - Analytik	^{127}I - Zugabe	Alter der Probe	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis in 10^{-12}	Störung ¹⁾	Lit.
Flusssediment, >70 cm,	Mississippi, 1993			10 a	4 - 8	B	[28]
Tiefseesediment unter 450 m Wassertiefe	Cape Hatteras, USA, 1979	AMS / Ce/As ²⁾	nein			B/A/C	[25]
10 – 12 cm tief				1 ka ³⁾	1,77 ± 0,27		
12 – 15 cm tief				1,5 ka ³⁾	3,02 ± 0,41		
30 – 35 cm tief				3 ka ³⁾	0,74 ± 0,07		
35 – 40 cm tief				4 ka ³⁾	1,08 ± 0,12		
Tiefseesedimente, >1 m,	Pazifikküste USA 1998	AMS / IC	nein	5 a	0,4 - 14	B/A	[21]
Tiefenwasser	Golf von Mexiko, 1992	AMS / ICP-MS	ja			B	[27]
500 m				10 a	20,0 ± 2,0		
1002 m				10 a	3,1 ± 0,7		
1506 m				10 a	1,4 ± 0,9		
Grundwässer: Artesischer Brunnen	Australien	AMS / Ce/As ²⁾	ja	20 ka ³⁾	0,57 ± 0,06	A/C	[14]

¹⁾ A: Einfluss durch primordiales Uran wahrscheinlich

B: Kontamination während Aufarbeitung und Probennahme erscheint möglich

C: Unsichere ^{127}I -Bestimmung siehe ²⁾

²⁾ ^{127}I -Bestimmung über SANDELL-KOLTHOFF-Reaktion, die zeit-, temperatur- und konzentrationsabhängig ist. Darüber hinaus ist diese katalytische Reaktion nicht iodspezifisch [57]

³⁾ Zeitraum, in dem kein natürlich gebildetes ^{129}I aus der Atmosphäre eingebaut werden konnte

Tab. 5.6-2: Nicht anthropogen beeinflusste $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse rezenter Proben, die mehr als 5 Ma von der Umwelt abgeschlossen waren

Probe	Ort	^{129}I - / ^{127}I - Analytik	^{127}I - Zugabe	Alter ³⁾ der Probe (Einschlusszeit)	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in 10^{-12}		Störung ¹⁾	Lit.
					gemessen	korrigiert ⁴⁾		
Öl-Begleitwasser aus Erdölfeldern	Louisiana, USA	AMS / AMS	Nein	5 – 25 Ma	$0,26 \pm 0,03$	0,5	A	[22]
	Louisiana, USA			135 – 205 Ma	$0,07 \pm 0,02$	8		
	Utah, USA			295 – 323 Ma	$0,83 \pm 0,10$	322		
	Railroad Valley, USA	AMS / IC	Nein	6 - 24 Ma	$2,22 \pm 0,34$	4	A	[20]
Quellgestein in Erdölfeldern	Kalifornien, USA	AMS / AMS	Nein	10 Ma	4,1	6	A	[20]
	Utah, USA			295 – 323 Ma	0,6	233		
				6 - 24 Ma	$0,43 \pm 0,05$	0,8		
Iod aus einer Sole (Woodward-Iod)	Oklahoma, USA	AMS / AMS	Nein	300 Ma	$0,04 \pm 0,01^{5)}$	15	A	[24]

¹⁾ A: Einfluss durch primordiales Uran wahrscheinlich

³⁾ Zeitraum, in dem kein natürlich gebildetes ^{129}I aus der Atmosphäre eingebaut werden konnte

⁴⁾ Berücksichtigung der während der Einschlusszeit zerfallenen ^{129}I -Menge

⁵⁾ Messwert, waherer Wert wahrscheinlich niedriger

Tab. 5.6-3: Nicht anthropogen beeinflusste $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse vor 1940 genommener Proben Iod austauschender Umweltkompartimente

Probe	Ort	^{129}I - / ^{127}I - Analytik	^{127}I - Zugabe	Alter der Probe	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in 10^{-12}	Störung ¹⁾	Lit.
Marine Hydrosphäre	Berechnet	–			0,64 / 0,65		[14]
Oberboden Russland	Lutovinovo, 1939	AMS / IC	Ja	60 a	5,7 ± 1,1	B	[30]
	Moskau, 1910				79 ± 2		
	Bogoroditsk, 1909				25 ± 3		
	Mochovoje 1, 1899				13 ± 1		
	Mochovoje 2, 1899				15 ± 1		
Algen	Hokkaido Japan, 1942	AMS / ?	?	40 a	3,0-29	B	[26]
Schilddrüsenpulver	USA, 1943	AMS / ICP-MS	Ja	55 a	7,0 ± 1,5	B	[30]
				55 a	4,6 ± 0,5		[29]
medizinische Präparate	Atacama-Wüste Chile, 1918-1935	AMS / AMS	nein	70 a	2,20 ± 1,04	B eingeschränkt	diese Arbeit

¹⁾ B: Kontamination während Aufarbeitung und Probennahme erscheint möglich

5.6.2 Schlussfolgerung

Aufgrund der maritimen Iod-Quelle der in dieser Arbeit untersuchten medizinischen Iod-Präparate ist gesichert, dass der natürliche ^{129}I -Gehalt der Präparate aus repräsentativen Anteilen über die Spontanspaltung von primordialem ^{238}U und durch Wechselwirkung der energiereichen Teilchen der kosmischen Strahlung mit Xenon-Atomen in der Atmosphäre entstanden ist. Da der Iod-Gehalt der Pedosphäre und Atmosphäre aus dem Iod der Weltmeere gespeist wird, ist das in den medizinischen Präparaten gefundene $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis repräsentativ für alle Umweltkompartimente in der Hydrosphäre und Pedosphäre, die keinem Einfluss durch geochemischen Urananreicherungen unterlagen. Das hier ermittelte prä nukleare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis muss somit notwendigerweise tiefer liegen als alle bisherigen untersuchten prä nuklearen und rezenten Proben, bei denen entweder ein Einfluss über Urananreicherungen oder unzureichender kontaminationsfreier Lagerung

nicht auszuschließen waren. Einzig ein im Begleitwasser der Erdölförderung gefundenes Iod [79] und das aus einer 300 Ma alten Sole gewonnene Iod (Woodward-Iod) [24] zeigen tiefere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse. Diese tiefen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis lassen sich aus dem Millionen von Jahren fehlenden Eintrag kosmogen entstandenem ^{129}I erklären. Rechnet man den während dieser Zeit durch Zerfall verloren gegangenen ^{129}I -Gehalt hinzu resultieren $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse, die deutlich höher liegen als die unzureichend gegen Kontamination gesicherten Oberböden aus Russland. Hieraus muss geschlossen werden, dass es keine Möglichkeit gibt, ein tieferes repräsentativeres prä nukleares $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis zu messen, als es in dieser Arbeit möglich war. Einzig die Untersuchung von vergleichbaren Präparaten mit absolut sicherer Herkunft wären wünschenswert.

6 Iod-Chemie

6.1 Allgemeines

Um das Verhalten von Iod in der Umwelt zu beschreiben ist es notwendig, die physikochemischen Besonderheiten von Iod zu kennen. Hierzu gehört das Verhalten gegenüber organischen und anorganischen Reaktionspartnern. Diffusive und kohäsive Eigenschaften sind bei Transport- und Sorptionsprozessen zu berücksichtigen.

In der Umwelt ist Iod vor allem als Iodid (I^-), molekulares Iod (I_2) und Iodat (IO_3^-) an Reaktionen beteiligt. Dieses geht aus dem Voltäquivalentdiagramm für Iod hervor.

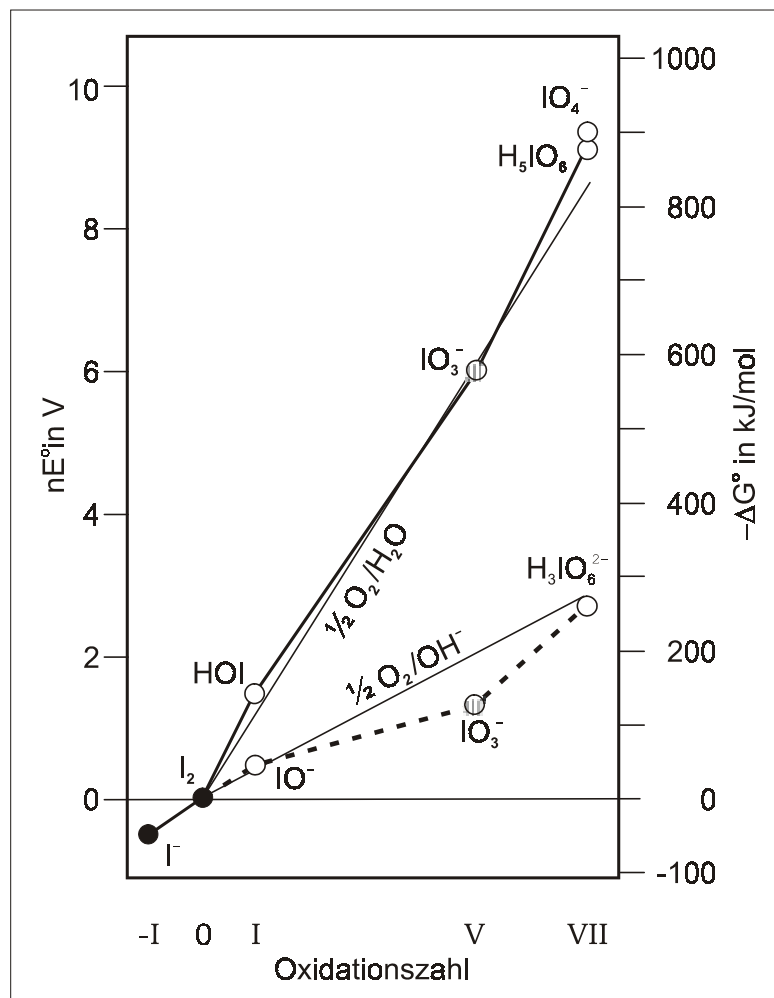


Bild 6.1-1: Iod-Voltäquivalentdiagramm [77]

(E° : Standardredoxpotenzial; n : Anzahl der umgesetzten Elektronen pro Oxidations-/Reduktionsschritt, nE° : Voltäquivalent)

Die Geraden im Bild geben die notwendigen Voltäquivalente für das Erreichen einer Oxidationsstufe an (Reaktionsgeraden). Die Gerade „ $1/2 O_2/H_2O$ “ entspricht Iod-Redoxreaktionen im sauren Milieu, während die Gerade „ $1/2 O_2/OH^-$ “ Umsetzungen unter alkalischen

Bedingungen darstellt. Abweichungen der Reaktionsprodukte von den Geraden nach oben zeigen instabile Spezies an (HOI/IO^- , H_5IO_6 , IO_4^-), da sie zu spontaner Oxidation und/oder Reduktion neigen. Spezies unterhalb der Reaktionsgeraden reagieren nicht spontan. Verlängert man die Reaktionsgeraden in den negativen nE° -Bereich so ist zu erkennen, dass Iodid im sauren Bereich instabil gegenüber Oxidation ist, so dass vermehrt I_2 neben Iodat auftritt. Im alkalischen Bereich ist hingegen I_2 instabil gegenüber Reduktion, so dass in der Regel Iodid und Iodat als Reaktionspartner auftreten sollten.

Obwohl Iod zur Gruppe der Halogene zählt, weicht die Reaktivität von Iod erheblich von der seiner Homologen ab. In der Oxidationsstufe ± 0 zeigt Iod eine geringere und andersartige Reaktivität gegenüber Reduktions- und Oxidationsmitteln. Im Unterschied zum Fluor, Chlor und Brom ist Iod in der Lage – unter milden chemischen Bedingungen –, positive Oxidationsstufen (also statt $-I$ auch $+I$, $+III$ und $+V$) einzunehmen. Das zeigt sich vor allem in der Stabilität der Sauerstoffsäuren und ihrer Salze, den Iodaten und Periodaten. Darüber hinaus ist die Fähigkeit zur Ausbildung von polyanionischen Strukturen und Charge-transfer-Komplexen stark ausgeprägt. Iod besitzt eine besondere Affinität zu bestimmten Elementen in organischen und anorganischen Verbindungen, die ihm eine Sonderstellung in der Chemie einräumen.

Die Sonderstellung von Iod in der Chemie kann unter Zuhilfenahme der störungstheoretischen Behandlung der Molekülorbitaltheorie (perturbation theory, Störungstheorie auch Grenzbitaltheorie [78] [79] [80]) erklärt werden. Die Störungstheorie beschäftigt sich mit der gegenseitigen Beeinflussung der Reaktionspartner bis zur Bildung eines Übergangszustandes. Aussagen über chemische Reaktivitäten und Affinitäten eines Reaktionspartners können über die Variation von Ausgangsmaterialien gemacht werden.

6.2 Die Störungstheorie und das HSAB-Prinzip

Das HSAB-Prinzip (**h**ard and **s**oft **a**cids and **b**ases) geht davon aus, dass es „weiche“ und „harte“ Wechselwirkungen von Reaktionspartnern gibt. Gleichartige Wechselwirkungen („weich – weich“ bzw. „hart – hart“) führen zu thermodynamisch stabileren und damit bevorzugten Verbindungen. Die Störungstheorie erzielt Voraussagen über die Art der chemischen Wechselwirkungen aufgrund der Überlappungsmöglichkeiten von Molekülorbitalen (MO), so dass Störungsrechnungen unter anderem zu einer Quantifizierung und Erklärung des HSAB-Prinzips beitragen können.

Iodid tritt als Nukleophil gegenüber organischen Elektrophilen auf. Es fungiert als Elektronen-Donator, in dem es Elektronendichten mittels Orbitalüberlappungen in gemeinsa-

me Molekülorbitale (MOs) transferiert. Hierdurch entstehen gemeinsame Überlappungsorbitale, die den Übergangs- und Bindungszustand charakterisieren. Der Bindungszustand ist durch die Stärke der Energieabsenkung der MOs der Ausgangsmaterialien zum resultierenden MO des Endproduktes gegeben. Für den Energieverlust des Systems Nukleophil/Elektrophil liefert die Störungstheorie folgenden Ansatz [80]:

$$\Delta E = -\sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \sum_{\text{Nuc} < \text{Elek}} \frac{Q_{\text{Nuc}} Q_{\text{Elek}}}{\epsilon R_{\text{Nuc Elek}}} +$$

$$+ \sum_r^{\text{bes.}} \sum_s^{\text{unbes.}} \frac{2 \left(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab} \right)^2}{E_r - E_s} - \sum_s^{\text{bes.}} \sum_r^{\text{unbes.}} \frac{2 \left(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab} \right)^2}{E_r - E_s} \quad \text{Gl. 15}$$

q_a und q_b : Elektronenladungsdichte in den Atomorbitalen von a und b

β : Resonanzintegral (Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomorbitalen)

S : Überlappungsintegral (Energieabsenkungskoeffizient bei der Überlappung von Orbitalen)

Q_{Nuc} und Q_{Elek} : Gesamtladung im Nukleophil bez. Elektrophil

ϵ : lokale Dielektrizitätskonstante

$R_{\text{Nuc Elek}}$: Abstand zwischen Nukleophil und Elektrophil

c_{ra} und c_{sb} : Koeffizienten der Atomorbitale im Molekülorbital r und s

$\sum_r^{\text{bes.}}$ und $\sum_s^{\text{unbes.}}$: Summe über besetzte und unbesetzte Molekülorbitale von r bzw. s

Der erste Summand in der Gleichung 15 – die closed-shell-Abstoßung – gibt Auskunft über die Reaktivität der Resonanz- (β) und Überlappungsorbitale (S) der abgeschlossenen inneren Schalen. Dieser Term ist aufgrund der geringen Überlappungsmöglichkeiten der MOs zu vernachlässigen ($S < 0,27$). Der zweite Summand – der Coloumbterm – und der dritte Summand – der Grenzorbitalterm – zeigt unterschiedliche Reaktionsweisen auf. Der Coloumbterm steht für elektrostatische Wechselwirkungen, die aufgrund der Gesamtladung der Ausgangsmaterialien wirken. Die Wechselwirkung reaktiver MOs – also Ladungsdichteverteilungen – beschreibt der Grenzorbitalterm. Die Orbital-Wechselwirkungen werden als Wirkungen zweiter Ordnung klassifiziert, da die Grenzorbitalwechselwirkungen nicht notwendigerweise zu einer Energieabsenkung beim Zustandekommen einer Bindung führen müssen.

Der Grenzorbitalterm beschreibt vielmehr die Polarisierungsmöglichkeiten der einzelnen MOs unter gegenseitiger Beeinflussung bei elektrostatischer Annäherung. Der Grenzorbitalterm kann somit nur einen zusätzlichen Beitrag zur Stabilität einer Bindung leisten.

Entsprechend beinhaltet der Grenzorbitalterm ein Überlappungsparameter β und die Koeffizienten c der beteiligten MOs. Der Koeffizient β beschreibt die Intensität der MO-Überlappung und die Koeffizienten c den Anteil der MOs der Ausgangsmaterialien an der Überlappung. Die c -Koeffizienten sind von der Orbitalgestalt abhängig und dadurch unter Einbeziehung der Hybridisierung (sp -, sp^2 -, sp^3 , etc.) standardisiert bestimmbar. Entscheidend für die energetische Absenkung des Systems ist das höchstbesetzte Orbital (HOMO = engl. highest occupied molecular orbital) des Nucleophils (Elektronen-Donor) und das energieärmste leere Molekülorbital (LUMO = engl. lowest occupied molecular orbital) des Elektrophils (Elektronen-Akzeptor). Betrachtet man nur das HOMO und das LUMO vereinfacht sich die Gleichung 15 zu:

$$\Delta E_{HOMO-LUMO} = \frac{2(c_{Nuc} c_{Elek} \beta)^2}{E_{HOMO(Nuc)} - E_{LUMO(Elek)}} \quad \text{Gl. 16}$$

Es ist zu erkennen, dass der Grenzorbitalterm umso bedeutender für den Energieverlust wird, je größer der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO ist ($E_{HOMO} < 0$). Man spricht in diesem Zusammenhang von maximaler gegenseitiger Polarisierung. Die Polarisierbarkeit ist die Eigenschaft, die zwischen harten und weichen Reaktionspartnern unterscheiden lässt.

Weiche Nucleophile besitzen eine vergleichsweise hohe Energie des HOMOs. Die folgende Aufstellung kennzeichnet Iodid als besonders weiches Nucleophil:

Tab. 6.2-1: HOMO-Energie einiger Nucleophile

Nucleophile (Elektronen-Donator = Base)	Energieniveau (HOMO) E in eV [80] [81]	Härtegrad
H^- , Hydrid	-7,37	weich
I^- , Iodid	-8,31	weich
HS^- , Hydrogensulfid	-8,59	weich
CN^- , Cyanid	-8,78	weich/hart
Br^- , Bromid	-9,22	Grenzfall
Cl^- , Chlorid	-9,94	hart /weich
HO^- , Hydroxid	-10,45	hart
H_2O , Wasser	-(10,73)	hart
F^- , Fluorid	-12,18	hart

Weiche Elektrophile besitzen ein LUMO mit vergleichsweise geringem Energiegehalt. Geht man der Frage nach, ob Eisen-II (Fe^{2+}), Eisen-III (Fe^{3+}), Kupfer-I (Cu^+) oder Silber-I (Ag^+) Iodid oder die entsprechenden Fluoride stabilere Bindungen eingehen, so berechnen sich folgende Werte:

Tab. 6.2-2: Energiedifferenz HOMO – LUMO im Grenzorbinitalterm

Wechselwirkungen nach dem HSAB-Prinzip				
	Wechselwirkung Metall-Iodid $E_{\text{HOMO}} = -8,31 \text{ eV}$ [80]		Wechselwirkung Metall-Fluorid $E_{\text{HOMO}} = -12,18 \text{ eV}$ [80]	
E_{LUMO} in eV	$(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ in eV		$(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ in eV	
Fe^{3+} 2,22	-10,53	hart–weich	-14,4	hart – hart
Fe^{2+} 0,69	-9	Grenzfall weich	-12,87	Grenzfall hart
Cu^+ -2,30	-6,01	weich – weich	-9,88	weich – hart
Ag^+ -2,82	-5,49	weich – weich	-9,36	weich – hart

Die Überlappung des HOMOs von Iodid mit dem LUMO von Silber ergibt den größten Beitrag der Energieabsenkung eines bindenden Orbitals ($(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ ist maximal). Silberiodid ist somit die stabilste und thermodynamisch bevorzugt gebildete Verbindung. Bei der Bildung von Eisen-II- oder Eisen-III-Halogeniden ist neben dem Grenzorbinitalterm auch der Coloumbterm – aufgrund der unterschiedlichen Ladungen – zu berücksichtigen. Bei gleichen Ladungen der Ausgangssubstanzen ist der Coloumbterm ähnlich, so dass die zusätzliche Stabilität der resultierenden Verbindung aus dem Grenzorbinitalterm hervorgeht.

Iodid ist in der Lage, durch einen polarisierenden Einfluss auf weiche Elektrophile stabile Verbindungen einzugehen. Diese Eigenschaft ist nicht auf Iodid beschränkt, sondern gilt auch für I_2 , elementares Iod (I bzw. I-Radikal) und sogar für I^+ in Bezug auf Reaktionen mit Nukleophilen. In der folgenden Tabelle sind neben harten und weichen Nukleophilen und Elektrophilen auch einige wichtige „weich – weich“-Wechselwirkungspartner aufgelistet.

Tab. 6.2-3: Nukleophile und Elektrophile nach dem HSAB-Prinzip eingeordnet

Nukleophile (Elektronen Donatoren)	Elektrophile (Elektronen Akzeptoren)
Hart	Hart
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ (Carbonsäuren), PO ₄ ³⁻ , SO ₂ ⁴⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , ROH (Alkohole), RO ⁻ (Alkoholate), R ₂ O (Ether), NH ₃ , RNH ₃ (Amine), N ₂ H ₄ (Hydrazin)	H ⁺ , Alkali- und Erdalkali-Metallionen, Be ²⁺ , Al ³⁺ , Ga ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ CH ₃ Sn ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , Ce ³⁺ , (CH ₃) ₂ Sn ²⁺ , Be(C ₂ H ₅) ₂ , BF ₃ , B(OR) ₃ , Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ , I ⁷⁺ , I ⁵⁺
Grenzfälle	Grenzfälle
C ₆ H ₅ NH ₂ (Anilin, Phenylamin), C ₅ H ₅ N (Pyridin), N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , N ₂	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ B(CH ₃) ₃ , SO ₂ , NO ⁺ , R ₃ C ⁺ (Carbo-kationen)
Weich	Weich
R ₂ S, RSH, RS ⁻ I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P, CN ⁻ , RNC ⁻ (Amide), CO, C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ (Benzol), H ⁻ , R ⁻ (Alkyl)	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , Co(CN) ₅ ²⁻ Ti ³⁺ , Ti(CH ₃) ₃ , BH ₃ RS ⁺ , RSe ⁺ , Rte ⁺ I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺ I ₂ , Br ₂ , ICN, etc. O, Cl, Br, I, N, RO·, RO ₂ · Metallatome, Metalle in Substanz CH ₂ , Carbene

Von besonderer Bedeutung sind die „weich – weich“-Wechselwirkungen von I₂, I und I⁺ mit Ethan, Alkylen, Benzol (Aryle) und Amiden. Iodid besitzt darüber hinaus eine hohe Bereitschaft, mit organischen Radikalen und Carbenen zu reagieren. Insgesamt ergibt sich eine hohe Affinität zu organischem Material. Das ist eine wesentliche Erkenntnis für die Bewertung von der Iod-Akkumulation im Boden und in den Meeren.

6.2.1 Iod in radikalischen Reaktionen

Radikalische Reaktionen treten in der Atmosphäre und Hydrosphäre unter Einwirkung von Licht und/oder Photooxidantien auf. Sie können unter anderem dafür verantwortlich sein, dass Iod aus der Hydrosphäre auf dem Wege über Methyljodid global verteilt wird. Radikal-

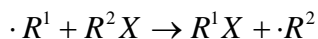
reaktionen finden auch bei der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen statt. In der Lösung abgebrannter Kernbrennstoffe werden durch Radiolyse radikalische Reaktionen induziert, in deren Verlauf flüchtige Iod-Verbindungen entstehen [2].

Für radikalische Reaktionen zeigt die Störungstheorie ebenfalls Reaktionstendenzen auf. Bei Radikalreaktionen muss das SOMO-Grenzorbital (singly occupied molecular orbital) des Radikals berücksichtigt werden. Es gilt, dass Radikale mit tiefliegendem SOMO elektrophile und solche mit hochliegendem SOMO nukleophile Eigenschaften haben. Radikalische Reaktionen mit LUMOs oder HUMOs sind ebenso möglich, wie SOMO-SOMO-Reaktionen die Rekombination zweier Radikale beschreiben.

Radikale sind in der Regel weiche Reaktionspartner, da sie meist nicht über Ladungen verfügen, aber über unabgesättigte Valenzorbitale. Radikale reagieren somit bevorzugt mit I_2 , I , I^- (vgl. 6.2-3, Seite 65). Andererseits ist ein Iod-Radikal nicht in der Lage, ein Wasserstoff aus einem Alkan zu abstrahieren, so dass eine Halogenierung über eine radikalische Spaltung von I_2 in der Umwelt nicht möglich ist.



Die wichtigste radikalische Reaktion – bei der Iod beteiligt ist – ist die folgende Abstraktionsreaktion:



Die Reaktivität des Abstraktionsprozesses nimmt in der Reihenfolge $I > Br > Cl$ ab [80], so dass Iodalkane in der Regel nur in thermodynamisch stabileren organischen Verbindungen – in Gegenwart anderer Halogene – bestehen können. Die Reaktivität der organischen Reste ($R^2 + R^1$) ist entscheidend für die Abstraktionsreaktion der iodorganischen Verbindungen. Aufgrund der Hyperkonjugation nimmt die Stabilität von Methyl-, über Ethyl-, über Iso-Propyl- bis zum Tertiär-Butyl-Radikal zu. Hieraus ergibt sich eine höhere Lebenserwartung der Radikale, aber auch eine geringere Reaktivität. Vergleicht man die Energie der SOMOs des Methylradikals (-9,8 eV) mit der des tertiären Butyl-Radikales (-6,9 eV) [80], so hat das Methylradikal die nukleophileren Eigenschaften und wird bevorzugt an einer C-I-Bindung angreifen (CH_3I LUMO: -1,22 eV). Berechnet man die entsprechenden Reaktionen für Methyl/Methylradikal und Butyl/Butylradikal, so zeigen die jeweils möglichen Kombinationen aus SOMO- und LUMO_{Methyl}-Grenzorbitalen die größte Energieabsenkung nach Gleichung 15.

**Tab. 6.2-4: Energiedifferenz SOMO – LUMO
bzw. SOMO – HOMO im Grenzorbinarterm [82]**

Angriff auf Methyljodid CH ₃ I					
Radikal	SOMO in eV	LUMO in eV	HOMO in eV	SOMO-LUMO in eV	SOMO-HOMO in eV
Methyl	-9,8	-1,22	-8,98	-8,58	0,82
t-Butyl	-6,9	-1,22	-8,98	-5,68	-2,08
Angriff auf Tertiär-Butyljodid C ₄ H ₉ I					
	SOMO	LUMO	HOMO	SOMO-LUMO	SOMO-HOMO
Methyl	-9,8	-0,46	–	-9,34	–
t-Butyl	-6,9	-0,46	–	-6,44	–

Die Energiedifferenz zwischen SOMO und LUMO bzw. SOMO und HOMO im Grenzorbinarterm zeigt, dass in Gegenwart von iodorganischen Verbindungen bevorzugt unverzweigte, kurzkettige und damit flüchtige Iod-Alkane bei der Umsetzung von organischen Radikalen entstehen. Über Kaskaden von Abstraktionsreaktionen können so aus nicht flüchtigen Iod-Verbindungen, flüchtige entstehen. Entscheidend ist das Angebot an freien Radikalen.

In der Atmosphäre sind darüber hinaus radikalische Reaktionen zwischen Iod und Photooxidantien bekannt. Es entstehen vor allem IO-Radikale, die weiter zu HOI, I₂O₂, oder I-Atomen reagieren [83] [84]. Atomares Iod ist nicht stabil und reagiert als weiches Elektrophil bevorzugt mit weichen Nukleophilen. Die Folge sind Bindungen an Aerosolen oder die Entstehung von neuen iodorganischen Verbindungen. Auch hier ist die thermodynamische Stabilität des organischen Restes entscheidend für das entstehende Produkt.

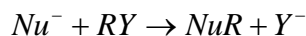
Aufgrund der hohen Reaktivität von Bromid und Chlorid ist zu klären, inwieweit Iodorganische Verbindungen unter Halogenaustausch (Substitutionsreaktionen) zerstört werden. Dies ist ein Prozess, der vor allem in der Hydrosphäre und in der Atmosphäre mit Meerwassereinfluss berücksichtigt werden muss, da in den Meeren die Konzentration von Chlorid bzw. Bromid die des Iodides bei weitem übertrifft [85]. Entsprechende Reaktionen können anhand von polyvalenten Übergangszuständen bewertet werden.

6.2.2 Polyvalente Iod-Zustände

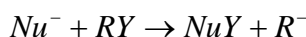
Bindungsstrukturen, die zu einer größeren Anzahl an Bindungen führen, als aus der Elektronenkonfiguration der Elemente abgeleitet werden können (Oktettregel), bezeichnet man als polyvalent, polykoordiniert oder hypervalent. Sie besitzen abweichende Oxidationsstufen zu den nicht polyvalenten Verbindungen. Polyvalente Organo-Iod-Verbindungen der Oxidationsstufen III und V sind bekannt und werden in der präparativen organischen Chemie aufgrund des Oxidationspotenzials genutzt [82] [86]. Die Fähigkeit, höhere Oxydationsstufen in einer Verbindung eingehen zu können, nimmt mit der Größe und der Polarisierbarkeit der Elemente zu. Deshalb sind Brom-, Chlor-Verbindungen instabiler als die entsprechenden Iod-Verbindungen. Polyvalente Organo-Fluor-Verbindungen sind nicht bekannt [82].

In der Umwelt treten vor allem hypervalente Iod-Übergangszustände, die den Wechsel zwischen Iod-Oxidationsstufen beschleunigen, auf. Endprodukte sind selten, da die Stabilität von Iod-III- und Iod-V-Verbindungen aufgrund des hohen Oxidationspotenzial gering ist. Ein weitverbreitetes polyvalentes Endprodukt ist jedoch das Iodat-Ion (IO_3^-), das unter anderem in Chilesalpeter vorkommt (z.B.: $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, $7\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 8\text{CaCrO}_4$) [87] [71]. Das Zustandekommen dieser Verbindungen wurde in Kapitel 5.3.2 (Seite 48) erklärt. Eine Übersicht über weitere anorganische und organische hypervalente Verbindungen sind bei KIN-YA AKIBA et. al. [87] zu finden.

Im Zusammenhang mit der Beurteilung der Chemie von Iod in der Umwelt sind besonders polyvalente Übergangszustände entscheidend. Aufgrund der Polarisierbarkeit kann Iod in Übergangszustände organischer Reaktionen – z.B. bei Substitutionsreaktionen – eingreifen. Eine der wichtigsten Reaktionsklasse ist die nukleophile Substitution zweiter Ordnung ($\text{S}_{\text{N}}2$). Die $\text{S}_{\text{N}}2$ kann ambivalent formuliert werden. Die alternativ aufgezeigte Reaktion entspricht im Ergebnis der radikalischen Abstraktionsreaktion. Es wird der organische Rest der Halogenverbindung ausgetauscht (R gegen Nu ; $Nu = R^2$; vgl. mit Reaktion, Seite 66).



alternativ



Für $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen kann ein hypervalenter Übergangszustand definiert werden, der in Abhängigkeit von der Polarisierung des eintretenden Nukleophils und der Acidität der Kohlenstoff-Halogen-Bindung ($\text{C-X-}\sigma^*$ -Acidität) über das zu erwartende Produkt entscheidet. Die elektronische Struktur der $\text{C-X-}\sigma$ -Bindung entscheidet darüber, ob das eintretende

Nukleophil den Angriff am Kohlenstoff oder am Halogen favorisiert. Um den Einfluss des Halogens auf die C-X- σ -Bindung darzustellen, kann folgendes Modell betrachtet werden:

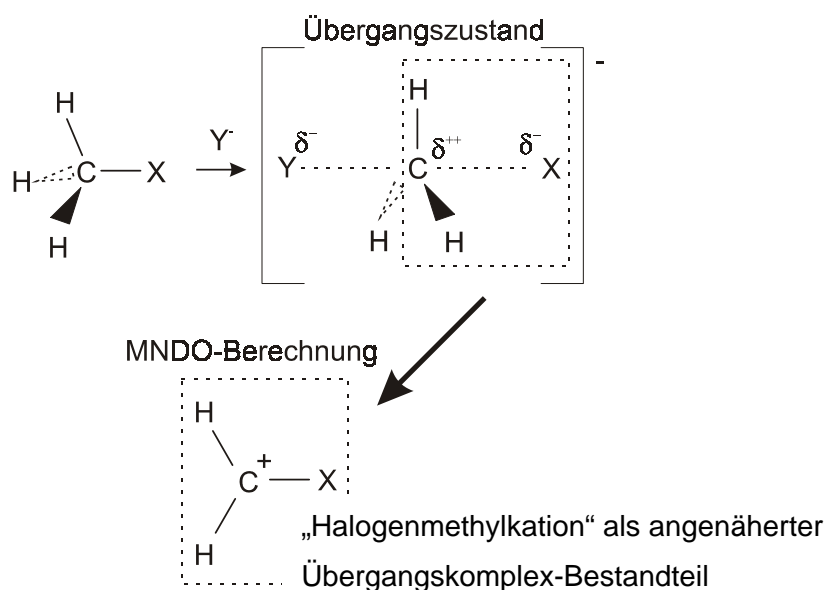


Bild 6.2-1: Schema zur Berechnung des Übergangszustandes von S_N2 -Reaktionen

MNDO-Berechnungen (modified neglect of diatomic overlap) [88] zeigen die relativen Ladungsverteilungen am Kohlenstoff und Halogenatom im Halogenmethylkation [82].

Tab. 6.2-5: MNDO-Berechnung zur Beschreibung der Bindungsstärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung im S_N2 -Übergangszustand [82]

Verbindung (H_2C-X) ⁺	Bindungs- ordnung (C-X)		relative Ladung- Kohlenstoff		relative Ladung Halogen		Bindungslänge in 1×10^{-10} m
	π	σ	π	σ	π	σ	
H_2C-F	0,69	0,71	0,28	0,39	0,28	-0,27	1,27
H_2C-Cl	0,67	0,75	0,25	0,22	0,25	-0,02	1,67
H_2C-Br	0,68	0,76	0,27	0,11	0,27	0,06	1,76
H_2C-I	0,70	0,74	0,29	-0,06	0,29	0,20	1,93

Es ist eine Umpolarisierung des σ -Koeffizienten am Kohlenstoff und am Halogen, beim Übergang von Fluor zum Iod zu erkennen. Daraus resultiert eine Schwächung der C-X-Bindung, wie man am zunehmenden Bindungsabstand zwischen Halogen und Kohlenstoff sehen kann. Zur vollständigen Beschreibung des Übergangszustandes fehlen noch die Lagen der bindenden (π , σ) und antibindenden (π^* , σ^*) Grenzorbitale.

Tab. 6.2-6: Lage der bindenden und antibindenden π - und σ -Orbitale zur Beschreibung im S_N2 -Übergangszustand [82]

Verbindung (H_2C-X) ⁺	HOMO in eV	LUMO π^* in eV	LUMO+1 σ^* in eV	$\Delta \sigma; \sigma^*$ in eV	$\Delta \pi^*; \sigma^*$ in eV	Koeffizient σ^* am X
H ₂ C-F	-21,75	-9,15	-4,72	12,60	4,43	0,005
H ₂ C-Cl	-19,77	-9,17	-6,76	10,60	2,41	0,230
H ₂ C-Br	-18,98	-9,10	-7,07	9,88	2,03	0,270
H ₂ C-I	-18,10	-9,19	-7,17	8,91	2,02	0,350

Die Energiedifferenz zwischen σ und σ^* ($\Delta \sigma; \sigma^*$) nehmen in Richtung Iod-Derivat ab. Es resultiert ein zunehmender antibindender σ^* -Koeffizient am Halogenatom. Außerdem sinkt der Energieunterschied zwischen π^* (LUMO) und σ^* (LUMO+1) (siehe: $\Delta \pi^*; \sigma^*$), so dass eine Konkurrenzsituation zwischen π - und σ -Orbitalen bei einem Angriff auftritt. Dies ist gleichbedeutend mit einer höheren Polarisierbarkeit, da ein π -Orbital gegenüber eines σ -Orbitales eine höhere räumliche Ausdehnung besitzt. Das Iodmethylkation besitzt im Übergangszustand die höchste C-X- σ^* -Acidität und wird als weiche Lewis-Säure (Elektrophil) mit einer weichen Lewis-Base (Nukleophil) reagieren.

Entsprechende MNDO-Berechnungen ergaben, dass bereits bei einer Annäherung von Iodid auf $4,5 \times 10^{-10}$ m an das Iod im Iodmethylkation eine elektrostatische Wechselwirkung auftritt. Durch den polarisierenden Einfluss des Iodids kommt es durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen (CT-Wechselwirkungen) zu einem teilweisen Ladungsaustausch zwischen beiden Iodatomen. Das entspricht der Ausbildung einer partiell kovalenten Iod-Iod-Bindung. Damit wird ein Bindungsbruch zwischen Kohlenstoff und Iod möglich, so dass ein reaktives CH₂-Singulett-Carben im Übergangszustand entsteht [82], welches mit alternativen Reaktionspartnern weiter reagieren kann. Das CH₂-Singulett-Carben kann somit keine Rückreaktion mehr eingehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei Anwesenheit von Chlorid und Iodid ein hoher Anteil an Iodorganika in entsprechende chloranalogue Verbindungen umgesetzt werden. Auch dieser Prozess kann dazu führen, dass vor allem kurzkettenige flüchtige Iodorganika – aufgrund ihrer Stabilität – bevorzugt in der Umwelt erhalten bleiben, wie es schon für radikalische Reaktionen aufgezeigt wurde. Betrachtet man die mögliche Speicherung des entstehenden I₂ in den einzelnen Umweltkompartimenten, ergibt sich eine Vielzahl von Folgereaktionen, die immer wieder zu Iodorganika führen können. Für die Speicherung sind vor allem Charge-Transfer-Komplexe zu diskutieren.

6.2.3 Iod-Charge-Transfer-Komplexe

Durch die stark polarisierenden Wirkungen von I₂ ist Iod in der Lage, Charge-Transfer-Wechselwirkungen in Gegenwart von weichen Elektronen-Donatoren einzugehen. Die Folge sind CT-Komplexe, welche je nach Donoreigenschaften der Komplex-Liganden, Bildungsenthalpien von 5 kJ mol⁻¹ bis 50 kJ mol⁻¹ erreichen [89]. Damit können einige in der Umwelt vorkommende Substanzen Iod-Komplexe bilden, die eine Stabilität von Physisorption erreichen. Physisorptionen sind Sorptionen, die das Sorbat gegenüber dem Adsorptiv und dem Adsorbens um bis zu 50 kJ mol⁻¹ absenken. Eine chemische Bindung kann erst bei einer Energieabsenkung von mehr als 60 kJ mol⁻¹ (Bildungsenthalpie) angenommen werden [90].

Tab. 6.2-7: Stabilität von Iod-CT-Komplexen [89]

Donor – Liganden	Bildungsenthalpie ΔH_B in kJ mol ⁻¹	Bildungskonstante K der Iod-Komplexe in Lösung bei 20°C in mol ⁻¹
Benzol	5,9	0,15
Ethanol	18,8	0,26
Diethylether	18,0	0,97
Diethylsulfid	32,7	210
Methylamin	29,7	530
Dimethylamin	41,0	6800
Trimethylamin	50,6	12100
Pyridin	32,6	269

Trimethylamin-Iod-Komplexe sind so stabil, dass Trimethylamin eine Resorption von Iod durch Wasser an entsprechend imprägnierter Aktivkohle verhindert. I₂ ist somit nicht notwendigerweise eine flüchtig Spezies in der organischen Umwelt. Aufgrund der im Vergleich zur chemischen Bindung geringen Bildungsenthalpie der CT-Komplexe, können CT-Komplexe durch Reaktionen umgesetzt werden. Folglich wirken sie als Iod-Zwischenspeicher – vor allem bei biologisch oder photoinduzierten Reaktionen. Diese Art der Speicherung ist sowohl in der Hydrosphäre als auch in der Atmosphäre und Pedosphäre möglich.

6.3 Iod-Transportphänomene

Überall dort, wo Iod an heterogenen Reaktionen und Sorptionen teilnimmt, ist der Transport zwischen den reaktiven Phasen entscheidend für den Ablauf des Prozesses. Die allgemeine Transportgleichung zeigt die wesentlichen Phänomene, die zu einer Änderung von Konzentrationen führen, auf [91].

$$\frac{\partial c_i^*}{\partial t} = -\operatorname{div}(u \cdot c_i) + \operatorname{div}(D_i^e \operatorname{grad} c_i) + \sum_j v_{ij} r_j \quad \text{Gl. 17}$$

c_i^* und c_i : Gleichgewichtskonzentration und Konzentration der Spezies i

u : lineare Fluidgeschwindigkeit

D_i^e : effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies i

v_{ij} : stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i in der Reaktion j

r_j : Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j

Der erste Term der Gleichung 17 berücksichtigt – über die lineare Fluidgeschwindigkeit – den konvektiven Transport. Der zweite Term beschreibt den diffusiven Anteil des Transportes über einen effektiven Diffusionskoeffizienten. Im dritten Term werden Quellen und Senken erfasst, die sich aus chemischen Reaktionen ergeben. Hierzu gehört z.B. das Entweichen von Methyljodid. Für die Einstellung von Konzentrationsgradienten in Diffusionsgrenzschichten ist der langsame diffusive Prozess entscheidend. Die Diffusion läuft an heterogenen Phasenübergängen (Wasser/Boden) in Grenzschichten ab, deren Dicke durch die Strömung der Fluids beeinträchtigt wird. Damit ist die Konvektion mittelbar an der Prozessgeschwindigkeit beteiligt. Bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten in den Diffusionsgrenzschichten ist es möglich, den An- und Abtransport von Sorptions- und Reaktionspartnern zu berechnen und somit Vorhersagen über die Kinetik der entsprechenden Prozesse zu machen.

Effektive Diffusionskoeffizienten lassen sich in der Regel nur experimentell ermitteln, da sie Summenparameter sind, die neben der eigentlichen Diffusion die Dispersion durch laminare Strömung (Taylor-Dispersion), Inhomogenitäten an den Phasengrenzschichten und die Dynamik des fließenden Gleichgewichtszustandes – Diffusionsgrenzschicht – berücksichtigen müssen. Aufgrund der einfachen Ermittlung sind vor allem Diffusionskoeffizienten bekannt, die aus Ionen-Leitfähigkeiten abgeleitet wurden (siehe folgende Gleichung 18). Aus ihnen lassen sich Tendenzen der Beweglichkeit erkennen.

$$D_{i\text{cond.}} = \left(\frac{RT}{F^2} \right) \frac{\lambda_i}{|z_i|^2}$$

Gl. 18

$\lambda^\circ = \lambda_+ + \lambda_-$: Standardleitfähigkeit

λ_i : Leitfähigkeit von Ion i entspricht λ_+ oder λ_-

z_i : Ladungszahl von Ion i

F : FARADAY - Konstante

Tab. 6.3-1: Diffusionskoeffizienten abgeleitet aus Leitfähigkeitsmessungen [92] [93]

Ion	Diffusionskoeffizient in $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Ionenbeweglichkeit in $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
Iodid, I^-	2,045	7,96
Iodat, IO_3^-	1,078	
Periodat, IO_4^-	1,451	
Nitrat, NO_3^-	1,902	7,40
Chlorid, Cl^-	2,032	7,91
Bromid, Br^-	2,080	8,09
Hydroxid, OH^-	5,273	20,64
Cäsium, Cs^+	2,056	

Die auffällig hohe Beweglichkeit von Hydroxid-Ionen ergibt sich aus Wasserstoffverschiebungen innerhalb von Wasserstoffbrückenbindungen. Ansonsten liegen die Diffusionskoeffizienten zwischen $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Interessant ist der Unterschied zwischen Iodat und Iodid. Hieraus muss geschlossen werden, dass Diffusionen, die auf Ladungspotenzialen beruhen, mit Iodid schneller ablaufen als mit Iodat. Die vergleichbaren Halogenid-Diffusionskoeffizienten zeigen, dass sich die Einflüsse der Polarisierbarkeit und der Ionenradien über den hydrodynamischen Radius aufheben.

Eine Aussage über die lineare Diffusionsgeschwindigkeit von Ionen lässt sich mit Diffusionskoeffizienten, die aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleitet wurden, nicht erzielen, da das Ladungsniveau in der Regel nicht bekannt ist. Beim System Boden/Sickerwasser ist zu berücksichtigen, dass Böden eine negative Oberflächenladung besitzen und somit ein Transport an die Oberfläche für Anionen behindert und für Kationen gefördert wird. Die Folge ist ein Konzentrationsgradient, der zu einer zweiten Diffusionsgrenzschicht führt. Hier verlieren die konduktiv ermittelten Diffusionskoeffizienten vollends ihre Gültigkeit, da sie in ideal verdünnten Lösungen ermittelt werden und somit eine gegenseitige Wechselwirkung

von Ionen nicht berücksichtigen. Die bisher diskutierten Diffusionskoeffizienten sind somit mögliche Obergrenzen unter idealen Bedingungen. Effektive Diffusionskoeffizienten sind erheblich kleiner. Messungen des effektiven Diffusionskoeffizienten von I_2 in Lösung bestätigen dies:

Tab. 6.3-2: I_2 -Diffusionskoeffizienten in Kapillaren gemessen [94]

Temperatur in °C	Effektiver Diffusionskoeffizient in $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
5	0,58
20	1,35
40	24,0

Die effektiven Diffusionskoeffizienten aus Tabelle 6.2-3, Seite 65 wurden mit der Kapillar-Reservoir-Methode nach BURKELL und SPRINKS [94] ermittelt. Im Gegensatz zu geladenen Ionen ist der Diffusionskoeffizient für nicht geladene Moleküle größer, da die Hydrathülle und damit der hydrodynamische Radius kleiner ist als bei geladenen Spezies. Die Größe der Hydrathülle nimmt mit zunehmender Ladung und abnehmendem Radius eines Ions zu. Die Beweglichkeit von Iodid und I_2 in Diffusionsgrenzschichten ist bei 20 °C kleiner als $1,35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (siehe Tabelle 6.3-2, Seite 74). Der effektive Diffusionskoeffizient für Iodat ist nochmals geringer.

Diese Diffusionskoeffizienten sind jedoch nicht auf ein System Boden/Wasser übertragbar, da die Diffusion sowohl in Kapillaren, Poren und an der Oberfläche von mehr oder weniger sphärischen Körpern mit mehr oder weniger Fluid gefüllten Zwischenräumen erfolgt. Wie groß der Einfluss der Korngrößenverteilung des Bodens auf die Diffusion ist, zeigen die in Tabelle 6.3-3, Seite 75 aufgeführten, berechneten Diffusionszeiten. Sie beschreiben die Diffusion durch das innere Kugelvolumen einer Oktaederlücke innerhalb einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung bei einem Diffusionskoeffizienten von $1,35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Kugeln wurden als starr und innerhalb der Größenfraktion als gleich groß angenommen.

Tab. 6.3-3: Berechnete Diffusionszeiten durch die innere, maximale Kugelquerschnittsfläche der Oktaederlücken innerhalb einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung

Größen Fraktion	Radius ¹⁾	Lichter Radius der Oktaederlücken ²⁾	Diffusionszeit bei $D = 1,35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
	in μm	in μm	in Sekunden
Sand	1031,5	427	424
Schluff	32,5	13,5	0,421
Ton	1,03	0,43	0,0004

¹⁾ Vergleiche Tab. 8.4-2, Seite 156

²⁾ Entspricht dem Grenzradienquotienten der NaCl-Typ-Elementarzelle $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}} = 2^{0,5} - 1 = 0,414$ mal dem Radius¹⁾

Diffusionskoeffizienten beschreiben Transportwiderstände im Raum. Es treten aber auch Kräfte auf, die den Transport an Oberflächen herabsetzen. Diese Kräfte – Kohäsionskräfte – sind bei allen Sorptionsprozessen wirksam. Kohäsionsenergien können mittels Gas- und/oder Flüssigkeits-Chromatographie bestimmt werden. Dabei ist der Einfluss von unterschiedlichen Oberflächen auf Retentionszeiten zu analysieren.

Tab. 6.3-4: Atomare effektive Kohäsionsenergie der Halogene [95]

Element	Effektiver Kohäsionsenergie in kJ mol^{-1}
Fluor	0,101
Chlor	-0,93
Brom	2,44
Iod	7,11

Iod weist innerhalb der Halogene die höchste effektive Kohäsionsenergie auf. Bei Diffusionen an Oberflächen wird die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit für Iod am weitesten abgesenkt. Als Grund für dieses Verhalten gilt wiederum die große Polarisierbarkeit. Die Folge ist ein Transport von Iodionen an und in Grenzschichten, der im Vergleich zu vielen anderen anorganischen Ionen, geringer ausfällt, so dass sich maximale Konzentrationsgradienten zwischen heterogenen Phasen einstellen können. Hieraus ergibt sich ein hoher Einfluss auf die Einstellung von Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichten, da der Transport zu und von den Adsorptionsplätzen kinetisch gehemmt ist. Das Verhalten von Iod ist bei Sorptionsprozessen weitgehend einzigartig, so dass die Zahl möglicher Co-Adsorptive

gering ist. Co-Adsorptive sollten zwar schneller als Iod Adsorptionsplätze erreichen können (Diffusionskoeffizient), aber aufgrund der höheren effektiven Kohäsionsenergie ergeben sich für Iod-haltige Adsorptive stärkere Wechselwirkungen mit dem Adsorbens. Die Folge ist ein Absinken der Aktivierungsenergie bei Sorptionen. Die Kohäsionsenergie von Iod entspricht dem siebten Teil der maximal zu erwartenden Physisorptionsenergie von 50 kJ mol^{-1} . Dies kann in chromatographischen Systemen zur Iod-Bestimmung oder Matrixabtrennung genutzt werden (Ionenchromatographie). Das chromatographische Verhalten von Nitrat und Iod ist ähnlich. Dies wird unter anderem in der Festphasen-Extraktion ausgenutzt, wo nur noch Iodid und Nitrat um Adsorptionsplätze konkurrieren. Im System Boden/Iod sollte somit eine erhöhte Nitrat-Konzentration die Iod-Mobilität steigern. In diesem Zusammenhang ist die Düngung und die natürliche Versauerung von Böden mit zu berücksichtigen.

7 Iod in der Umwelt

Im vorangegangenen Kapitel 6 (Seite 60) wurde gezeigt, dass Iod eine hohe Affinität zu organischem Material unter gleichzeitiger Wahrung von reversiblen Sorptions- und Reaktionsmechanismen besitzt. Es resultiert eine Iod-Akkumulation in Umweltkompartimenten, die eine hohe Verfügbarkeit für den Austausch zwischen den Kompartimenten gewährleistet.

Für den Iod-Transport zwischen Hydrosphäre, Atmosphäre und Pedosphäre werden neben den natürlichen Wasserkreisläufen vor allem flüchtige Iod-Kohlenwasserstoffe (Iod-VOHC; VOHC: engl.: volatile organic halogenated compounds) verantwortlich gemacht. Ausgehend von den Siedepunkten kommen neben Methyl- und Ethyl-Derivaten nur noch Propyl-Derivate in Betracht.

Tab. 7-1: Siedepunkte flüchtiger Iod-Kohlenwasserstoffe [96]

Substanz	Siedepunkt in °C bei 10 ⁵ Pa
Iodmethan (Methyliodid)	42,2
1-Iodethan	72,3
1-Iodpropan	102,5
1-Iodbutan	130,5

Dass die Bildung von Iod-VOHC gegenüber der Bildung nicht flüchtiger Iod-OHC bevorzugt ist, zeigten die Kapitel 6.2.1 (Seite 65) und 6.2.2 (Seite 68). In welchem Maße und über welche Mechanismen Iod-VOHC gebildet werden können, sollen folgende Unterkapitel beleuchten.

7.1 Die Bildung von flüchtigen Iod-organischen-Verbindungen

Einige Untersuchungen zum Einfluss von natürlichen Halogen-Emissionen auf den Abbau des Ozons in der Stratosphäre beschäftigen sich mit der Bildung von VOHC [97] [98]. Jedoch berücksichtigen nur wenige Publikationen explizit Iodalkane, wie das in [99], [100] und [101] der Fall ist. Der Grund liegt in der geringen atmosphärischen Lebensdauer von Methyliodid. Sie beträgt nur 4 bis 8 Tage im Vergleich gegenüber 1,5 bis 2 Jahre für Methylbromid und Methylchlorid [101] [102]. Ein Transport von Iod in die Stratosphäre ist aufgrund vollständiger Umsetzung in der Troposphäre nicht wahrscheinlich. Außerdem sind die

Mengen von Methyljodid (1,8 Gg), im Vergleich zum Methylchlorid (3,8 Tg) und Methylbromid (0,15 Tg), in der globalen Atmosphäre gering [103].

In den oben zitierten Untersuchungen werden ausnahmslos biologische Prozesse für die Entstehung von Methyljodid verantwortlich gemacht. Dass dieses nicht notwendigerweise der Fall sein muss, ist aus Arbeiten von KEPPLER et al. ersichtlich [99] [100].

7.1.1 Biologische Umsetzungen

Die Entwicklung von Iod-VOHC durch chemotrophe und chemolithotrophe Organismen gilt als nachgewiesen [104] [105] [106]. Die Hauptmengen an Methyljodid sollten durch Algen der Hydrosphäre gebildet werden. Von der jährlich global gebildeten Menge an Iodmethan (100 Gg a^{-1} bis 400 Gg a^{-1}) stammen nach Berechnungen etwa $0,01 \text{ Gg a}^{-1}$ bis $0,1 \text{ Gg a}^{-1}$ von Makroalgen und 1 bis 10 Gg a^{-1} von Mikroalgen. Damit fehlt eine Quelle für den Großteil ($> 90 \text{ Gg a}^{-1}$) der global auftretenden Methyljodidemissionen [104]. Untersuchungen haben ergeben, dass eine Vielzahl von Bakterien in der Lage ist, VOHC zu generieren. Dabei überwiegt die Produktion von aeroben Bakterien erheblich. Bei anaeroben Bakterien wurden entweder keine oder nur schwache VOHC-Bildungen beobachtet [104]. Neben der Hydrosphäre ist auch die nicht wassergesättigte Bodenzone als Iod-VOHC-Quelle zu betrachten. Prinzipiell sind auch anaerobe Bakterien fähig, VOHC zu bilden. Bei Fermentationen treten eine Vielzahl von Metabolismen auf, die dieses belegen, so dass in einem geringeren Anteil auch diese berücksichtigt werden können [107].

Überall dort, wo Sauerstoff nicht oder nur in ungenügender Konzentration vorliegt, können chemotrophe Bakterien Fermentation betreiben. Hierbei werden die unterschiedlichsten anorganischen und organischen Verbindungen genutzt, um einen Stoffwechsel aufrecht zu erhalten. Die Folge sind reduzierende Bedingungen, die über unterschiedliche katalytische und enzymatische Prozesse aufrecht erhalten werden. So ist es einigen Bakterien möglich, den Sauerstoff aus Nitrat und/oder Sulfat zu verstoffwechseln. Es entstehen Nitrit und Sulfid neben CO_2 , H_2 und höheren organischen Verbindungen [107]. Ein wichtiges Enzym für diesen Stoffwechsel ist unter anderem das Ferredoxin. Eisen-Sulfid-Cluster im Ferredoxin übertragen Elektronen durch Eisen-II-/Eisen-III-Übergänge. Diese Art der Reduktion findet sich sowohl in chemolithotrophen als auch in phototrophen Metabolismen einiger Bakterien [107]. Licht und Sauerstoff sind somit keine notwendigen Bedingungen für die biologische Entwicklung von VOHC in der Umwelt. Inwieweit chemische Reaktionen VOHC-Bildungen beeinflussen können, ist vor allem im Umweltkompartiment Boden zu klären, da hier

wechselnde Redoxpotenziale auftreten können. Das gilt im besonderen Maße in der wechselfeuchten Bodenzone zwischen Ober- und Unterboden.

7.1.2 Iod-VOHC aus Böden

Während der Aufzucht von Reis entstehen global schätzungsweise 20 bis 200 Tg Methan pro Jahr. Geht man davon aus, dass erst über die Methan-Bildung im Boden VOHC entstehen können, sind Untersuchungen an Reisfeldern sinnvoll. Emissionsgasanalysen an unterschiedlichen Reisfeldern ergaben eine positive Korrelation ($R^2=0,999$) zwischen dem Sandanteil im Boden und der Methan-Emissionsrate [108].

Der Grad der Wassersättigung wird durch den Sandanteil bestimmt. Je größer die Bodenpartikel sind (Sand) desto besser ist der Abfluss von Sickerwasser und Oberflächenwasser. Folglich sind in Böden mit einem höheren Sandgehalt die Lebensbedingungen für aerobe Bakterien besser als in tonreichen wassergesättigten Böden. Mit zunehmender Wassersättigung wird damit weniger Methan im Boden gebildet.

Die Entwicklung von VOHC ist an die Verfügbarkeit der Halogenide gebunden. Die Mobilität der Halogenide nimmt mit der Wassersättigung im Boden zu. Untersuchungen von Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid und Methanbildungsraten in Reisfeldern zeigten, dass bei Trockenheit mehr Methan produziert wurde als bei Wassersättigung [103]. Die Korrelation zwischen Methan-Produktion und Methylhalogenid-Produktionen zeigte keinen einheitlichen Gang. Während die Produktionsraten für Methylchlorid – im Verlauf der unterschiedlichen Reis-Aufwuchsphasen – nur wenig schwankten ($0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ bis ca. $0,15 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) und nicht mit der Methan-Produktion korrelierten, zeigten die Methyliodid-Produktionsraten eine größere Schwankungsbreite ($0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ bis ca. $2,2 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) und eine erhöhte Produktion bei Wassersättigung. Das heißt, es gibt eine negative Korrelation zwischen Methan- und Methyliodid-Produktionsraten. Während bei Trockenheit mehr Methan aus dem Boden entweicht, verringerte sich der Fluss von Methyliodid erheblich. Methylchlorid zeigt dieses Verhalten nicht, Methylbromid nur wenig [103].

Dieser Sachverhalt ist wie folgt zu erklären: Geht man davon aus, dass eine Umsetzung nur am Bodenkörper stattfindet, muss das gebildete Iod-VOHC durch eine Wasserschicht (Diffusionsgrenzschicht) entweichen. Je nach Angebot an Chlorid und Bromid kommt es zu Substitutionsreaktionen, wobei die thermodynamisch stabileren Bromid- und Chlorid-VOHC bevorzugt gebildet werden (siehe Kapitel 6.2 Seite 61). Die Folge ist, dass trotz hoher VOHC-Bildungsraten ein geringerer Iod-Übergang zwischen Boden und Atmosphäre stattfindet, sobald die Verfügbarkeit von Chlorid und Bromid ansteigt. Ist der Boden nicht

wassergesättigt, ist die mittlere freie Wegstrecke durch die wässrige Phase gering und die Halogenid-Konzentration in der Diffusionsschicht maximal. Es entstehen hauptsächlich Methylchlorid und Methylbromid. Tritt Wassersättigung ein, verringert sich die Halogenid-Konzentration in der Diffusionsgrenzschicht. Damit wird die Zunahme der mittleren freien Wegstrecke durch die Diffusionsgrenzschicht überkompensiert, zumal bei Wassersättigung ein höherer Anteil an konvektivem Wassertransport stattfindet. Die Wahrscheinlichkeit für Substitutionsreaktionen mit Chlorid und Bromid an gebildeten Iod-VOHC nimmt ab, so dass mehr Iod-VOHC aus dem Boden entweichen kann. REDEKER et al. [103] erklären dieses Verhalten durch die Annahme von unterschiedlichen biologischen Prozessen. Hiergegen spricht, dass unabhängig von biologischen Prozessen, Substitutionsreaktionen an Methyljodid zu erwarten sind. Ändern sich die Bedingungen für Substitutionsreaktionen im Boden, ist unabhängig von biologischen Mechanismen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Methyljodid zu rechnen.

Die Relevanz von Redoxprozessen in Böden für die Bildung von VOHC zeigen Untersuchungen von KEPPLER et al. [99] [100]. Die maximal ermittelten Produktionsraten von Methyljodid lagen unter Laborbedingungen bei $6 \text{ pmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Durch Zugabe von $100 \text{ }\mu\text{mol}$ Eisen-III und $100 \text{ }\mu\text{mol}$ Iodid nahmen die Produktionsraten um einen Faktor 90 zu. Es wurden $500 \text{ pmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bis $700 \text{ pmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gemessen. Dabei wurden jeweils ein Gramm von drei unterschiedlichen Böden in bidestilliertem Wasser suspendiert und eine Emissionsgasanalyse mittels Headspace-Gaschromatografie durchgeführt.

Die Bildung von Iod-VOHC in Böden ist als erheblich zu werten, da selbst nach einer 100 min dauernden Emissionsgasanalyse ein Zuwachs aller emittierten VOHC zu verzeichnen war. Das heißt, in natürlichen Böden ist eine Gleichgewichtseinstellung der Produktion von Iod-VOHC zu erwarten, die durch den ständigen Eintrag von atmosphärischem Iod zu konstanten Produktionsraten führt. Das schließt nicht aus, dass Böden dennoch Senken für atmosphärisches Iod sind. Untersuchungen anhand von Methylbromid zeigen, dass sowohl Böden als auch Bewuchs effektive Senken für atmosphärisches Brom darstellen [102] [109]. AMACHI et al. [104] kommen zu dem Schluss, dass bei der Migration von anthropogenen Iod-Emissionen in den Boden, die Berücksichtigung des Verlustes über Iod-VOHC angezeigt ist. Eine Quantifizierung der Verluste ist jedoch bisher nicht möglich.

Die von KEPPLER et al. [99] [100] festgestellte Erhöhung der Iod-VOHC-Produktionsraten durch katalytische Eisen-II-/Eisen-III-Übergänge zeigt darüber hinaus eine Analogie zur biologisch induzierten VOHC-Produktion. KEPPLER et al. führen als Mechanismus den Übergang zwischen einem 1,2-Benzoldiol-Derivat und dem korrespondierenden

Diketon an [99] [100]. Die Analogie zur biologischen Umsetzung (z.B. über Ferredoxin) ist in der Übertragung von Elektronen unter Regenerierung des Überträgers zu sehen. Eine Änderungen der Redoxbedingungen in der wechselfeuchten Bodenzonen sollte – genauso wie eine erhöhte biologische Aktivität – zur Erhöhung der VOHC-Produktionsraten führen. Im wässrigen Milieu ist dies nicht möglich, da hier die Redoxpotenziale nicht so variabel sind wie in nicht ständig wassergesättigten Bodenzonen. Der Hauptteil der pH-Wert-verändernden Substanzen im Boden ist an die Bodenmatrix gebunden. Damit ist der pH-Wert in der Bodenlösung von der Wassersättigung und vom Sauerstoffgehalt abhängig. In der wässrigen Phase zählen hingegen nur die Gesamtmengen an pH-Wert verändernden Substanzen.

7.1.3 Iod-VOHC aus der Hydrosphäre

Mögliche chemische Prozesse, die für den Austausch zwischen Hydrosphäre und Atmosphäre relevant sind, werden innerhalb eines Boxmodells MOCCA (Model of Chemistry Considering Aerosols) von VOGT et al. diskutiert [83].

Dass sich Iod-VOHC in Algen bilden, gilt als gesicherte Erkenntnis. Jedoch den Hauptbestandteil der gebildeten Iod-VOHC macht Methyljodid aus [101] [110] [111] [112] [84] [113]. Dennoch wurden in arktischen Makroalgen auch eine Reihe anderer thermodynamisch stabiler und instabiler Iod-VOHC und Iod-OHC nachgewiesen [112]. Algen können offenbar durch Schutzmechanismen thermodynamisch instabile Iod-VOHC im nennenswerten Umfang produzieren und erhalten. Dass auch ohne Algen und Phytoplankton Methyljodid entsteht, zeigten MOORE et al. und ZAFIROU et al. [85] [114]. Hierfür werden vor allem radikalische Reaktionen verantwortlich gemacht (siehe Kapitel 6.2.1, Seite 65). Über Reaktionen von Methyljodid in Meerwasser berichteten ZAFIRIOU et al. schon 1975 in einer grundlegenden Arbeit. ZAFIRIOU et al. zeigten mögliche Substitutionsreaktionen von Methyljodid anhand der Konzentrationen und relativen Reaktivität im Meerwasser auf.

Tab. 7.1-1: Nukleophil-Konzentrationen und Reaktivitäten in Meerwasser [85]

Nukleophil	Konzentration in mol l ⁻¹	relative Reaktivität gegenüber Methyljodid
Wasser	55	1
Hydroxid	1×10^{-8}	< 0,001
Sulfat	28×10^{-3}	0,33
Hydrogencarbonat	2×10^{-3}	0,29
Chlorid	54×10^{-2}	9,4
Bromid	8×10^{-4}	0,12
Iodid	1×10^{-7}	0,002

ZAFIRIOU et al. ermittelten eine 20tägige Halbwertszeit von Methyljodid in 19,2 °C warmem Meerwasser. Bei einer Wassertemperatur von 10,8 °C wurde eine Halbwertszeit von 58 Tagen ermittelt [85]. Damit liegt die Methyljodid-Lebensdauer im Meer deutlich über der in der Atmosphäre (siehe Kapitel 7.1, Seite 77). Die im Meer auftretenden Methyljodid-Gleichgewichtskonzentrationen – zwischen Produktion und Emission – unterliegen, aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Methyljodid-Lebensdauer, starken jahreszeitlichen Schwankungen. Real ermittelte Methyljodid-Tiefenprofile, die unter unterschiedlichen klimatischen Verhältnissen untersucht wurden, sind bei MOORE et al. zu finden [114]. Gemessen wurde die horizontale und vertikale Verteilung von Methyljodid in der Labrador See, der Sargasso See, im Pazifischen Ozean und im Atlantischen Ozean westlich von Irland. Die dazugehörigen Temperaturen, Chlorophyll-Gehalte und Methyljodid-Partialdrücke über dem Oberflächenwasser wurden ebenfalls aufgezeichnet. Die Korrelation zwischen ermittelter Methyljodid-Konzentration und Methyljodid-Partialdruck zeigte eine deutliche Methyljodid-Übersättigung des Meerwassers gegenüber dem Gasraum. Es existiert somit ein Fließgleichgewicht zwischen Methyljodid-Emission und -Produktion, welches das Meer als Methyljodid-Speicher und -Quelle ausweist. Die ermittelten Methyljodid-Tiefenverteilungen sind – wie erwartet – je nach klimatischen Bedingungen stark unterschiedlich. Auch ein Einfluss des Salzgehaltes kann entscheidend für die Methyljodid-Produktion sein. So wurde eine entsprechende Korrelation zwischen Salzgehalt und Iodid in der Ostsee beobachtet [115].

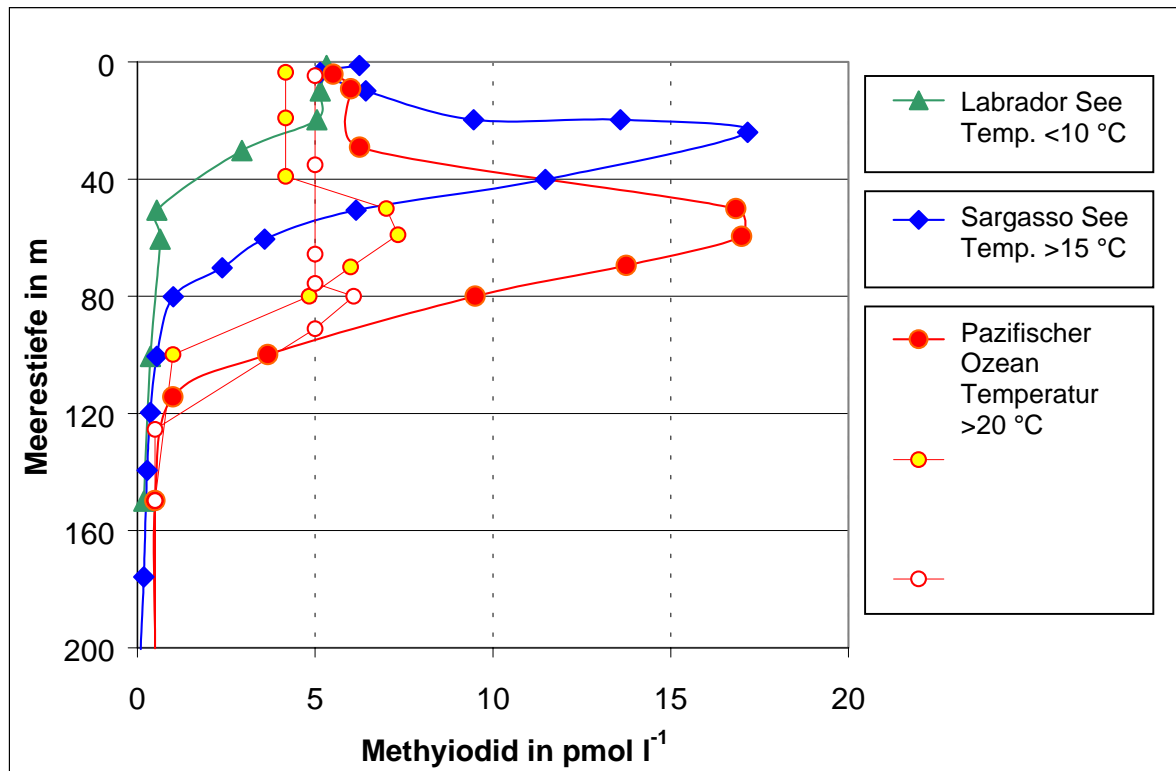


Bild 7.1-1: Methyliodid-Tiefenprofile in Meeren unterschiedlicher klimatischer Bedingungen [114]

Anhand der Methyliodid-Tiefenverteilungen ist zu erkennen, dass Methyliodid vor allem in den tieferen Oberflächenschichten produziert wird. Hier ist die Wassersäule in Bezug auf Strömungen weitgehend konstant und die Sonneneinstrahlung ausreichend, so dass sich Methyliodid produzierende Algen etablieren können. Die großen Unterschiede der Lage der maximalen Methyliodid-Konzentrationen sind demnach nicht ausschließlich über klimatische Gegebenheiten zu erklären. Eine einfache Korrelation zwischen Temperatur, Chlorophyll-Gehalt und Partialdruck existiert nicht. Es ist aber zu erkennen, dass ein erhöhter Chlorophyll-Gehalt bei geringen Temperaturen zu einer erhöhten Methyliodid-Konzentration führt. Ebenso erhöht sich die Konzentration mit der Temperatur, wobei auch der Partialdruck ansteigt. Dennoch wurde eine geringere Methyliodid-Übersättigung im kalten Wasser der Labrador See gegenüber der warmen Sargossa See und dem Pazifischen Ozean beobachtet. Entscheidend für das Entweichen von Methyliodid aus dem Meer ist jedoch der Einfluss der Windgeschwindigkeit. Dies zeigt sich in der großen Schwankungsbreite der ermittelten Methyliodid-Flüsse über den realen Meeren.

Tab. 7.1-2: Beobachtete Methyliodid-Flüsse zwischen Meer und Atmosphäre [114]

Weltmeere	Methyliodid-Fluss	
	in $\text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Mittelwert in $\text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$
Labrador See	0,3 - 55	11,9
Pazfischer Ozean	1,8 - 64	16,0
östlicher Atlantik	0,3 -108	25

Die Variabilität der ermittelten Methyliodid-Flüsse ist gegenüber der Unsicherheit der Korrelation zwischen Windgeschwindigkeit und Austauschgeschwindigkeit für globale Flussberechnungen nicht mehr wesentlich. Der beste Schätzwert für den globalen Fluss liegt zwischen $0,9 \times 10^9 \text{ mol a}^{-1}$ und $2,5 \times 10^9 \text{ mol a}^{-1}$ je nach dem, welche Austauschgeschwindigkeit man wählt [114].

Aspekte der globalen Verteilung von Iod über Methyliodid und dessen Folgeprodukte werden im nächsten Kapitel diskutiert.

8 Der Austausch zwischen den Umweltkompartimenten

8.1 Der Eintrag

Der Eintrag von anthropogenem ^{129}I in die Umwelt erfolgt durch gasförmige und flüssige Emissionen. Die absoluten ^{129}I -Mengen und die zeitliche Entwicklung der Emissionen unterscheiden sich so stark, dass deren Einfluss auf die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in der Umwelt die entscheidende Fragestellung zur Bewertung jetziger und zukünftiger $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse ist.

Obwohl die bisherigen gasförmigen ^{129}I -Mengen ausreichend für die ermittelten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in Regen sein könnten [116], sind aufgrund der weiteren, im globalen Iod-Stoffkreislauf befindlichen ^{129}I -Mengen (Oberflächenwasser, Grundwasser, Boden) Auswirkungen der flüssigen Emissionen anzunehmen. Darüber hinaus übersteigen die bisherigen flüssigen Emissionen die gasförmigen Emissionen um das Zehnfache.

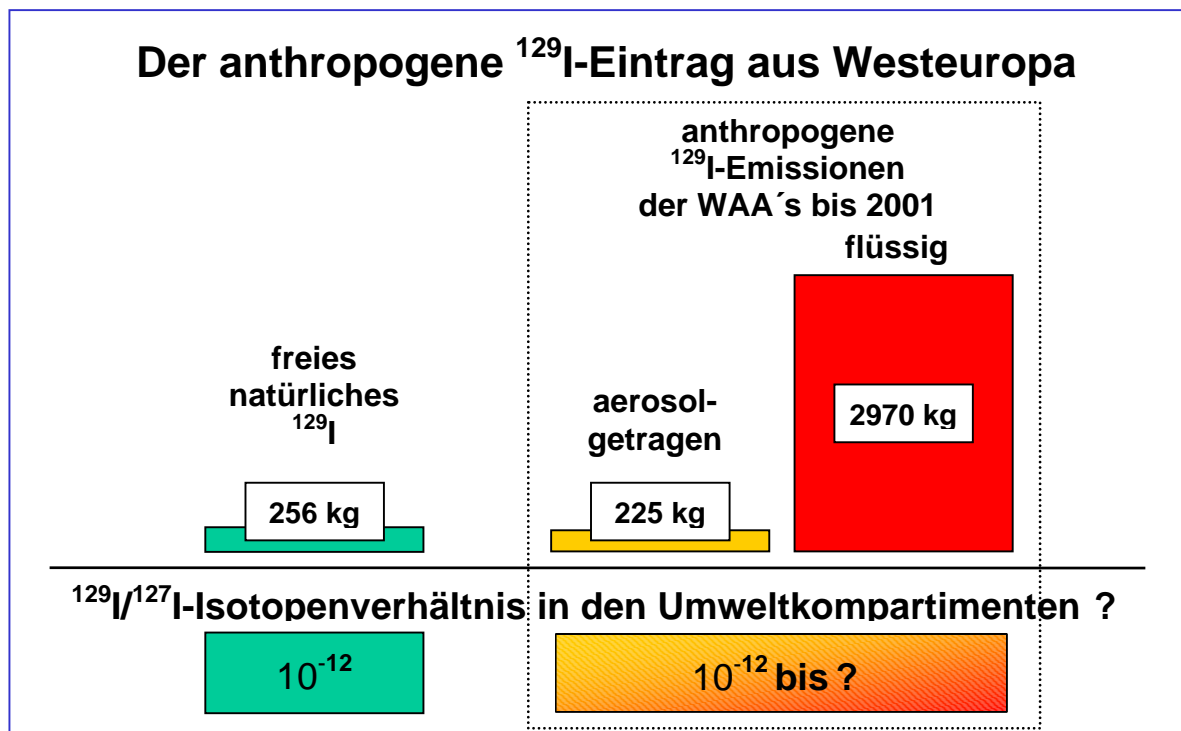


Bild 8.1-1: Flüssige und gasförmigen ^{129}I -Emissionen aus La Hague und Sellafield bis 2001 im Vergleich zum freien natürlichen ^{129}I
(vgl. Kapitel 2.2, Seite 10 und Kapitel 2.3, Seite 11)

Da die flüssigen Emission seit 1990 bis 2001 um einen Faktor 4,5 angestiegen sind, die gasförmigen Emissionen jedoch seit 1980 nahezu konstant blieben, muss es zu einem schnelleren Anstieg der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen in der Umwelt kommen, wenn Auswirkungen der flüssigen Emissionen zum Tragen kommt. Dieser Anstieg wurde bisher in keinem

Umweltkompartiment beobachtet. Einzig der ^{129}I -Gehalt in von La Hague ausgehenden Meeresströmungen gelegentlichem Seetang zeigt eine parallele Entwicklung (vgl. Kapitel 2.4, Seite 14)

Die Dynamik der Iod-Reservoirs in Hydrosphäre, Atmosphäre und Pedosphäre bestimmt den Zeitraum, in dem eine Veränderung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse entsprechend dem ^{129}I -Eintrag auftreten kann. Die unterschiedlich dynamischen Gleichgewichte – zwischen ^{129}I -Akkumulation und ^{129}I -Remobilisierung – in den Umweltkompartimenten führen dazu, dass der ^{129}I -Austausch zwischen den Umweltkompartimenten sich ständig in einem Ungleichgewicht befindet, solange ein ^{129}I -Eintrag in die Umwelt erfolgt. Erst wenn der ^{129}I -Austausch in den einzelnen Umweltkompartimenten im Gleichgewicht ist oder der zeitliche Verlauf der sich ändernden dynamischen Gleichgewichte zueinander bestimmt werden kann ist es möglich, Prognosen für die Entwicklung der zunehmenden ^{129}I -Belastung in bestimmten Umweltkompartimenten zu entwickeln.

Langfristige Beobachtungen der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in den Umweltkompartimenten lassen nur die effektive ^{129}I -Akkumulation erkennen. Der ^{129}I -Anteil, der zum Austausch zwischen den Umweltkompartimenten beiträgt, ist so nicht zu ermitteln. Hier bedarf es genauerer Untersuchungen zur Bestimmung der Stoffströme, die den Austausch zwischen den Umweltkompartimenten bestimmen. Das Aufspüren von relevanten Stoffströmen ist vor allem in der Atmosphäre notwendig, da sie die Verbindung zwischen Hydrosphäre und Pedosphäre darstellt. Die Stoffströme in der Pedosphäre sind hingegen wichtig, um das Akkumulationspotenzial des Bodens abschätzen zu können.

8.2 Die Atmosphäre

Das Transportmedium zwischen Hydrosphäre und Pedosphäre ist die Atmosphäre. Eine unterschiedliche Verteilung von ^{129}I und ^{127}I in der Atmosphäre ergibt einen Anhaltspunkt für die globale Verbreitung von anthropogenem ^{129}I . Iod kann in einer Vielzahl von Verbindungen in der Atmosphäre vorliegen. Abweichungen der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse bestimmter Iod-Verbindungen untereinander lassen auf relevante Stoffströme für den Austausch zwischen Umweltkompartimenten schließen.

Iod ist in der Umwelt an vielen reversiblen Bindungen beteiligt (siehe Kap. 6.2). Es kann in der Atmosphäre sowohl an Partikel gebunden (aerosolgebundenes Iod) sein oder in Form von anorganischen Gasen (I_2 , HI, HOI, IO-Radikal) oder organischen Gasen (Iod-VOHC) vorliegen. Für den Austausch zwischen Hydrosphäre, Atmosphäre und Pedosphäre sind die Iod-Spezies interessant, die aufgrund ihrer Verbreitungsgeschwindigkeit und

Lebensdauer zu einem Gleichgewicht zwischen den einzelnen Sphären beitragen können. Dass ein weitreichender Transport innerhalb der Atmosphäre stattfindet, belegen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in europäischen Niederschlägen [117] [118]. Hieran sind Aerosole und Gase in unterschiedlichem Maße beteiligt. Nur eine getrennte Erfassung von Partikeln und Gasen kann dieses bestätigen.

8.2.1 Wechselwirkung von Aerosolen und Gasen

Aus Kapitel 7.1 (Seite 77) geht hervor, dass vor allem kurzlebige organische Iod-Verbindungen (Iod-VOHC) zum globalen Austausch von Iod beitragen. Dies ergibt sich aus der Annahme, dass Gase am besten über längere Distanzen transportiert werden können. Dies ist richtig, berücksichtigt aber nicht den Verbleib und die Lebensdauer der gasförmigen Folgeprodukte in der Atmosphäre.

Die Lebensdauer von Methyljodid beträgt in der Atmosphäre nur wenige Tage und wird durch die hohe Reaktivität gegenüber Nukleophilen und Radikalen begrenzt (siehe Kapitel 6.2, Seite 61). Zu den Folgeprodukten zählen Iod-haltige Partikel, die sich über den Stoffaustausch zwischen Gasphase und der Partikelphase in der Atmosphäre bilden. Die globale Verteilung ist somit nicht unmittelbar an die Gasphase gebunden, sondern unterliegt auch der Bildung und Mobilität von Aerosolen.

Aerosole wiederum wechselwirken untereinander mit Luftfeuchtigkeit, Wolken und Niederschlagsbildnern (Hydrometeoren). Die Folge ist, dass die Atmosphäre als Multikomponenten- und Multiphasensystem aufzufassen ist, das zu einer Dispersion von atmosphärischen Inhaltsstoffen über eine Reihe von chemischen und physikalischen Prozessen führt [120]. Um zwischen lokalem und globalem Austausch unterscheiden zu können, ist es wichtig, sich mit der Wechselwirkung zwischen Aerosolen und Gasen zu beschäftigen. In der folgenden Grafik sind die Stoffkreisläufe in der Atmosphäre zwischen Eintrag, Akkumulation und Deposition dargestellt. Zentrale Elemente der Akkumulation sind die Aerosole und gasförmigen Stoffe, die über die Koagulation miteinander verknüpft sind.

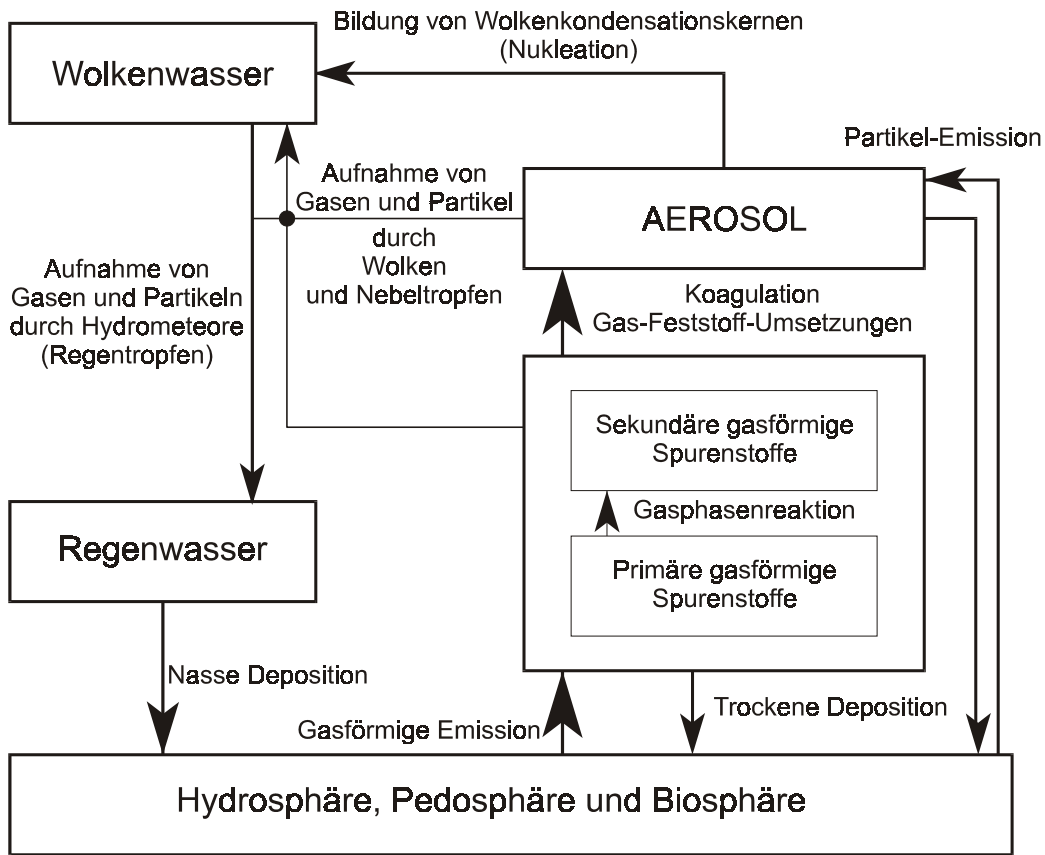


Bild 8.2-1: Stoffkreisläufe in der Atmosphäre zwischen Eintrag, Akkumulation und Deposition [120]

Für die Deposition sind vor allem Hydrometeore verantwortlich. Die Lebensdauer von bestimmten atmosphärischen Aerosolen übertrifft die Lebensdauer von Iod-VOHC (vgl. Tab. 8.2-4, Seite 91). Die Mobilität zwischen Gasen und langlebigen Aerosolen unterscheidet sich nicht, so dass ihre Verbreitungsgeschwindigkeiten identisch sind. Die Transportlängen von Aerosolen können aber dennoch die von Gasen übertreffen. Entscheidend ist die Größe der Partikel.

In der folgenden Tabelle sind die unterschiedlichen Größenklassifizierungen von Aerosolen angegeben.

Tab. 8.2-1: Grobklassifizierungen atmosphärischer Aerosole

Radiusbereich in μm	deutsche Bezeichnung	englische Bezeichnung
< 0,01	ultrafeine Partikel	ultrafine mode
0,01-0,1	Aitkenpartikel	nucleation mode
0,1-1	große Partikel	accumulation mode
> 1	Riesenpartikel	coarse mode

Gerade die ultrafeinen Partikel und Aitkenpartikel besitzen ein nahezu gleiches Diffusionsverhalten wie Gasmoleküle. Aufgrund ihrer hohen Eigenbewegung koagulieren sie entsprechend schnell, so dass ihre Größe zunimmt und ihre Lebensdauer auf einige Minuten begrenzt ist. Während der Koagulation können ultrafeine und Aitkenpartikel Iod-VOHC-Zerfallsprodukte aufnehmen und damit entscheidend zur Übertragung auf große Partikel beitragen. Der Grund ist die relativ größere Oberfläche, die Sorptionen wahrscheinlicher werden lässt. Entscheidend für die Koagulation ist zum einen die Weglänge, die ein Partikel zurück legen kann, ohne auf ein anderes Aerosol zu stoßen (mittlere freie Weglänge) und zum anderen die beim Stoß auftretenden Kräfte. Die mittlere freie Weglänge ist höhenabhängig und liegt zwischen 0,1 µm in Bodennähe und 0,7 µm in 15 km Höhe [120]. Die Stoßkräfte hängen von der Variabilität der mittleren freien Weglängen und der Größe der Partikel ab. Partikel mit einer Größe in der Nähe der mittleren freien Weglänge werden durch Zusammenstöße mit anderen Partikeln und Gasatomen in ihrer Bewegung eingeschränkt. Dies berücksichtigt die Schlupfkorrektur mit dem sogenannten empirischen, dimensionslosen CUNNINGHAM-Faktor C :

$$C = 1 + 1,257 \frac{2\lambda}{D_p} + 0,40 \frac{2\lambda}{D_p} \exp\left(-1,10 \frac{D_p}{2\lambda}\right) \quad \text{Gl. 19}$$

C : CUNNINGHAM - Schlupf - Faktor

D_p : Durchmesser des Partikels

λ : mittlere freie Weglänge des umgebenen Gases

Tab. 8.2-2: Schlupfkorrekturfaktoren

Durchmesser in µm	CUNNINGHAM- Faktor C
0,001	216
0,01	22,2
0,1	2,85
1	1,164
10	1,016

Mit der Schlupfkorrektur kann die Abscheidungsrate und/oder Koagulation berechnet werden, da C die Proportionalität zwischen Größe und Beweglichkeit unter Berücksichtigung der auftretenden Stoßkräfte korrekt wiedergibt.

$$B = \frac{C}{3\pi \cdot \eta \cdot d} \quad \text{Gl. 20}$$

B : Beweglichkeit in s mg^{-1}

C : CUNNINGHAM - Faktor

η : Gasviskosität in $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$

d : Partikeldurchmesser in μm

Die Folge der wirksamen Stoßkräfte ist, dass kleine Partikel schnell in große übergehen und große Partikel ($0,1 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$) besonders häufig sind. Partikel größer als $10 \mu\text{m}$ sind wiederum äußerst selten, da sie ausreichend groß sind, um zu sedimentieren. Die Sedimentationswahrscheinlichkeit ist so groß, dass Aerosole größer als $10 \mu\text{m}$ räumlich nahen Quellen zugerechnet werden müssen.

Will man das Gleichgewicht zwischen der Hydrosphäre und Atmosphäre in Bezug auf Isotopenverhältnisse untersuchen, ist es notwendig, Partikel zu berücksichtigen, die aufgrund ihrer hohen Lebenserwartung und hohen Beweglichkeit zu einem maximalen Transport und Austausch beitragen können. Größenverteilung und Lebensdauer von Aerosolen sind jedoch von deren Entstehungsgeschichte und den klimatischen Bedingungen abhängig. Hieraus ergeben sich eine Reihe von Aerosoltypen mit charakteristischen Aerosol-Größenverteilungen:

Tab. 8.2-3: Aerosoltypen mit charakteristischen Größenverteilungen [120]

Aerosoltyp	Auftreten
Reinluft	Troposphäre im Sommer bis 3 km ü NN, im Winter ab 0,3 km ü NN
Kontinentale Reinluft	fernab von anthropogenen Aktivitäten in unberührten Gebieten
Ländliche Luft	Aerosol abseits von Städten
Städtisches Aerosol	Aerosol mit hoher Variabilität der Größenverteilung und Konzentration
Maritime Luft	Aerosol über dem Ozean bei 5 m s^{-1} bis 8 m s^{-1} Windgeschwindigkeit

Ein Vergleich der Lebensdauer innerhalb und zwischen den einzelnen Aerosoltypen ist schwierig, da die Aerosole unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Insbesondere die Anlagerung von Feuchtigkeit – und damit die Änderung der Größenverteilung – ist je nach chemischer Zusammensetzung sehr unterschiedlich. Dennoch lässt sich eine mittlere Lebensdauer für Aerosole in der Troposphäre (0 bis 15 km ü NN) angeben.

Tab. 8.2-4: Mittlere Lebensdauer von Aerosolen [120]

	Ultrafeine Partikel	Aitkenpartikel	Große Partikel	Riesenteilchen
Größe	< 0,01 µm	0,01-0,1 µm	0,1-1 µm	> 1µm
untere Troposphäre	bis 24 Stunden	6 Tage	8 Tage	1-7 Tage
obere Troposphäre	bis 24 Stunden	12 Tage	24 Tage	2-10 Tage
Stratosphäre	bis 24 Stunden	24 Tage	300 Tage	< 100 Tage

Bei allen Überlegungen, die den Transport von Aerosolen betreffen, muss berücksichtigt werden, dass die Größenverteilung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Bildung (Koagulation, Kondensation) und Verlust (Sedimentation) der Aerosole darstellt. Die Lebensdauer eines Aerosoles ist somit eine statistische Größe. Sie sagt nichts darüber aus, inwieweit partikelgebundenes Iod über mehrere Aerosol-Lebenszyklen global verteilt werden kann. Dennoch ist der Anteil der großen Partikel entscheidend für den globalen Transport, während Riesenteilchen den lokalen Austausch zwischen den Sphären dominieren.

8.2.2 Relevanz der Aerosol-Größenverteilung

Das wichtigste Aerosol zur Klärung des Anteiles der flüssigen ¹²⁹I-Emissionen auf die globale ¹²⁹I-Verteilung ist das maritime Aerosol. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und der Größenverteilung ist es möglich, die Quelle der Aerosole innerhalb eines Aerosoltyps zu bestimmen. Für das maritime Aerosol kommen vier Quellen in Betracht. Der Hauptanteil besteht aus Resuspension von Seesalzteilchen (Seaspray), gefolgt von der Bildung sekundärer Aerosole, die über physikalisch-chemische Prozesse in der Gasphase gebildet werden. Die Verwitterung der Erdkruste sowie Emissionen von anthropogen erzeugten Partikeln aus industriellen Prozessen und der Verbrennung fossiler Brennstoffe tragen ebenfalls nennenswert zur gesamten Aerosolmenge bei. Die geschätzten jährlichen global emittierten Aerosolmengen zeigen eine hohe Variabilität der Zusammensetzung innerhalb bestimmter Größenklassifizierungen auf.

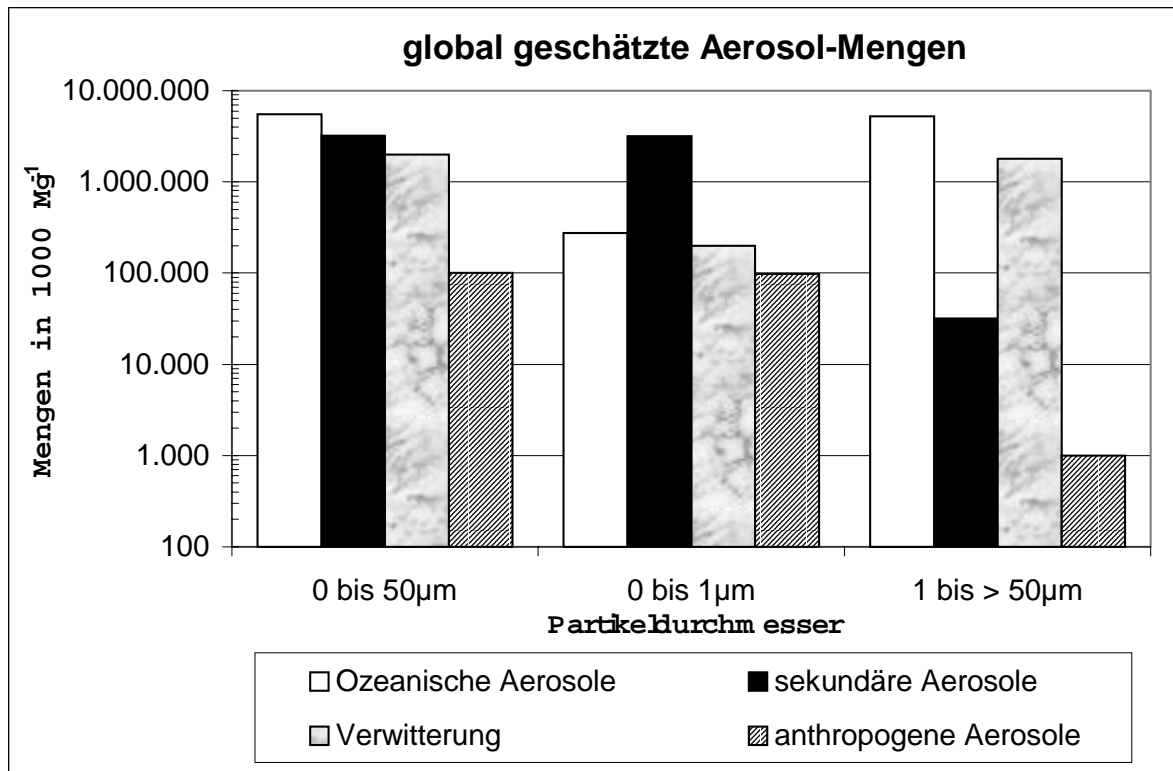


Bild 8.2-2: Globale Aerosol-Mengen und Aerosol-Quellen [121]

Durch unterschiedliche Entfernungen zu den einzelnen global wirksamen Quellen steigt die Variabilität der Aerosolzusammensetzung nochmals an. Eine Aerosolsammlung ist somit nur innerhalb definierter Größenverteilungen sinnvoll. Um den globalen ^{129}I -Austausch zu ermitteln, ist die Erfassung der großen Partikel (0,1µm bis 1µm) notwendig. Der Anteil dieser Partikel, die den Nukleations- und Akkumulationsmode darstellen, beträgt jedoch nur ca. 2 % des gesamten Seaspray, das die Hauptquelle maritimer Aerosole darstellt.

Etwa 99 % der globalen Aerosolmenge trägt nicht zu einer effektiven globalen Verteilung bei. Abweichungen der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse zwischen global wirksamen und lokal wirksamen Aerosolen können den ^{129}I -Austausch zwischen der Hydrosphäre und der Atmosphäre beschreiben, wenn das lokal wirksame Aerosol der Hydrosphäre zuzurechnen ist. Erst die getrennte Erfassung von Partikeln größer als 1 µm und von Partikeln einschließlich Gasen kleiner als 1µm, ermöglicht eine Zuordnung der globalen und lokalen Stoffströme. Die folgende Grafik verdeutlicht dies:

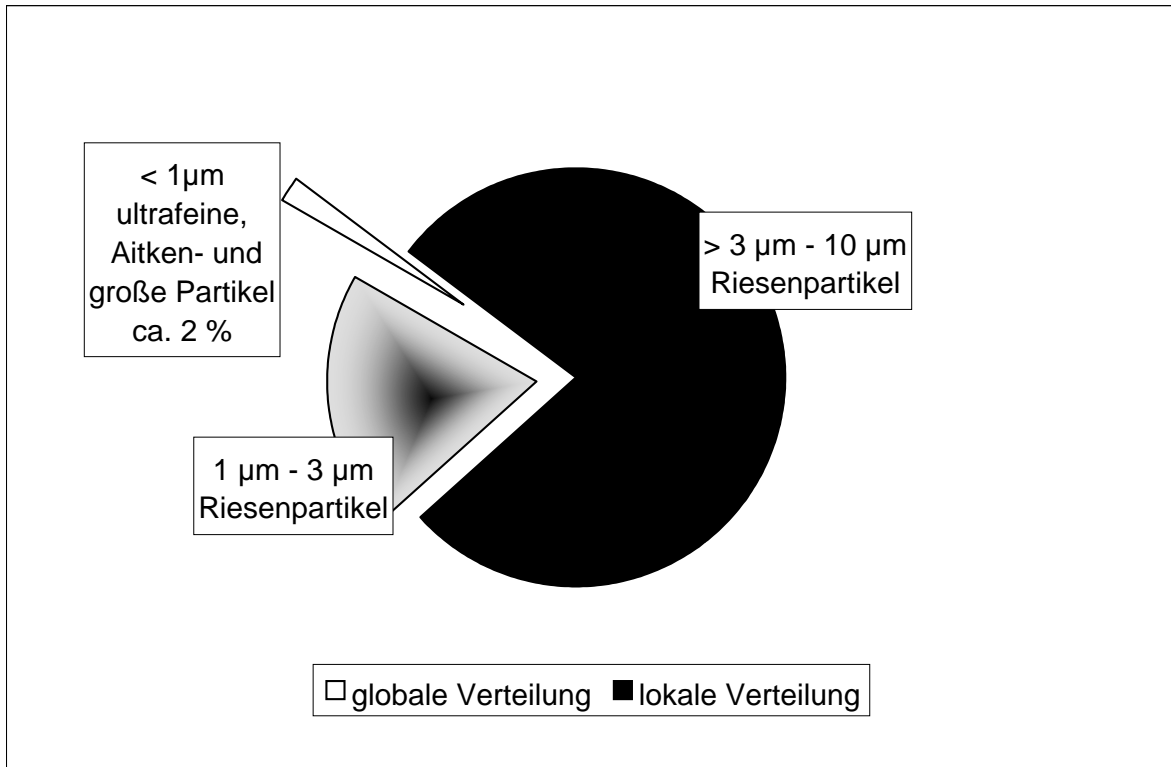


Bild 8.2-3: Größenverteilung des Seasprays [121]

8.2.3 Konzeption eines Aerosolsammlers

1976 konzipierten RAHN et. al. [122] einen Aerosolsammler zur Erfassung von partikelgebundenen und gasförmigen Halogenen. Partikel größer als $0,4 \mu\text{m}$ wurden klassisch über Membranfilter abgetrennt. Gasförmige Halogene sollten darüber hinaus selektiv nach anorganisch und organisch getrennt werden. Diese Selektion erfolgte über imprägnierte Filter. Dazu wurden herkömmliche Cellulosefilter mit Lithiumhydroxid/Glycerol imprägniert, um anorganisches Iod zurückzuhalten. Glycerol ist eine Lösung von Glycerin in Wasser. Das größere, gasförmige organische Iod sollte die behandelten Filter passieren, um anschließend in Aktivkohle fixiert zu werden. Der wesentliche Teil des Aerosolsammlers war somit die selektiv wirkende Lithiumhydroxid-Filtereinheit.

Innerhalb dieser Arbeit wurde das Filtersystem soweit modifiziert, dass es mit einem BERNER Impaktor als Membranfilterersatz betrieben werden konnte. Erfahrungen aus Arbeiten von WERSHOFEN [123], YOSHIDA et. al. [124] und BIRCH et. al. [125] flossen in das modifizierte Filterkonzept mit ein.

Die in dieser Arbeit eingesetzte Filterapparatur besteht aus einem Impaktor mit kritischer Düse (BERNER Impaktor [126] [127]), an die eine Filtereinheit mit anorganisch/organisch selektiven Filtern und einer Sorptionseinheit mit imprägnierter Aktivkohle angeschlossen ist, die das Herzstück des Sammlers darstellt.

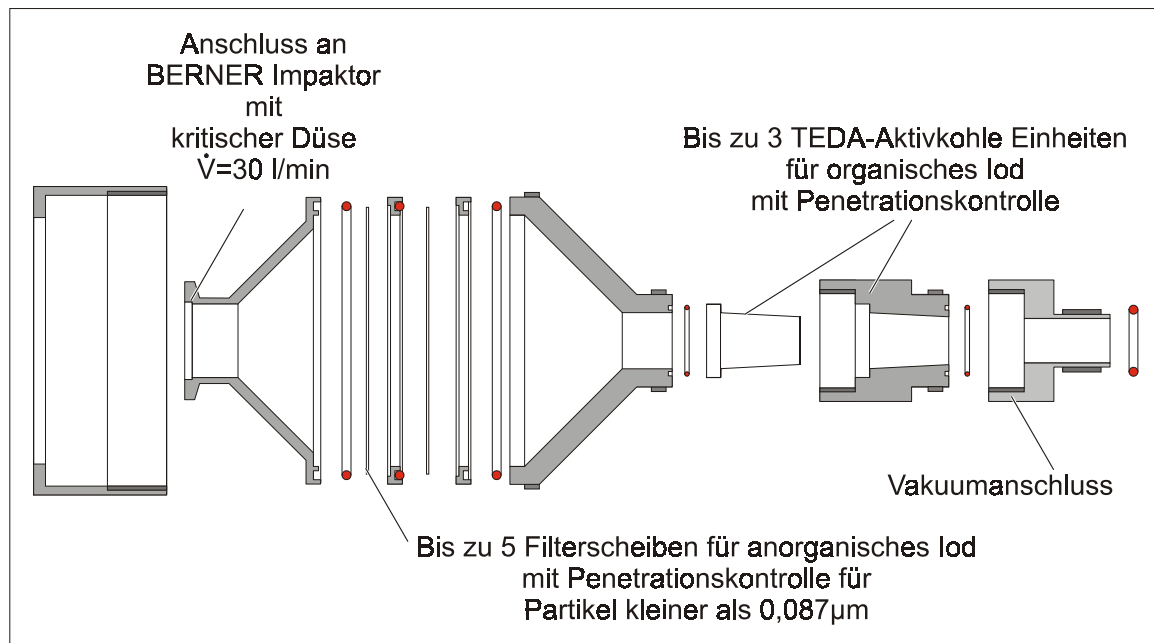


Bild 8.2-4: modular konzipierte Aerosolsammereinheit ohne BERNER Impaktor
(Impaktor siehe Bild 12.3-1, Seite 239; Gesamte Apparatur siehe Bild 12.3-3, Seite 246; Konstruktionszeichnungen siehe Kapitel A. 8.2.4, Seite 282)

8.2.3.1 Der anorganisch/organisch selektive Filter

Der selektive Lithiumhydroxid-Filter darf nicht nach Größe selektieren, sondern nach chemischen Eigenschaften. Der stark alkalische Filter sollte durch Absenkung des Reduktionspotenzials verhindern, dass durch Oxidation zum I_2 ein Verlust an anorganischem Iod eintritt. Substitutionsreaktionen von iodorganischen Verbindungen sollten nicht im Lithiumhydroxid-Filter auftreten. Aus Kapitel 6.2 (Seite 61) geht jedoch hervor, dass iodorganische Verbindungen in Gegenwart von Chlorid und Bromid Iodid freisetzen können. Damit ist die Selektivität der Lithiumhydroxid-Filter eingeschränkt. RAHN et al. ermittelten folgerichtig unterschiedliche analytische Messunsicherheiten der Einzelmessung für anorganisches und organisches Chlor (10 %), Brom (15 %) und Iod (20 %) [122].

In erster Linie werden in dieser Arbeit $^{129}I/^{127}I$ -Isotopenverhältnisse zur Auswertung herangezogen. Somit ist der analytische Fehler nur dann relevant, wenn er für ^{129}I und ^{127}I abweicht. Das ist der Fall, wenn ^{129}I und ^{127}I in unterschiedlichen chemischen Iod-Spezies auftreten. Dieses nachzuweisen ist ein Ziel der Messung und kann unter anderem durch abweichendes Penetrationsverhalten innerhalb der Lithiumhydroxid-Filter erkannt werden. Die Verwendung von mehr als zwei Filtern lässt ein abweichendes Penetrationsverhalten anhand der $^{129}I/^{127}I$ -Isotopenverhältnisse quantifizieren und korrigieren, so dass der analyti-

sche Fehler verringert werden kann. Aus diesem Grund ist der Filterhalter modular ausgelegt, um bis zu fünf Lithiumhydroxid-Filter äquidistant aufnehmen zu können.

Inwieweit die Selektivität der Lithiumhydroxid-Filter auf chemisches Verhalten zurückzuführen ist, lässt sich nicht eindeutig feststellen. Der Grund ist, dass eine Überlagerung von chemischer Selektion und Selektion nach Größe vorliegt. Dies ist insbesondere dann nicht auszuschließen, wenn das imprägnierte Filter durch zunehmende Beladung oder durch Änderung der kapillaren Haftkräfte seine Partikelhaftwahrscheinlichkeit verringert. Vor allem eine Wassersättigung der Faserfilter durch die Luftfeuchtigkeit (maritime Luftfeuchtigkeit im Jahresmittel: 98 %) verändert die Selektivität der Filter. Die Folge ist ein Anstieg des Druckabfalles am Filter um mehr als eine Größenordnung. Obwohl der Druckabfall zunimmt, verringert sich die Abscheidungsrate von Aerosolen zu Gunsten der Penetration durch die Faserfilter. Der Grund liegt im Zusammenrücken und Aufquellen der Filterfasern durch Kapillarkräfte, so dass die Porengröße zunimmt (Faserfusion) [128]. Eine Belastung der Faserfilter mit Feuchtigkeit verringert somit die Größenklassifizierung, während Aussagen über die Änderung der chemische Selektivität nicht getroffen werden können. Einerseits ist die Wirksamkeit der Imprägnierung an Feuchtigkeit gebunden, andererseits kann dadurch die Verweilzeit der Gase und Partikel innerhalb des Filters abnehmen.

Eine Verbesserung der Abscheidungscharakteristik durch die Wahl optimalerer Filtermaterialien ist nicht möglich. Für die Sammlung von Aerosolen sind Glasmikrofaser-Tiefbett-Filter am besten geeignet. Sie haben im Vergleich zu Cellulose-Filterpapieren einen geringeren Luftströmungswiderstand und eine höhere Ladungskapazität. Sie besitzen jedoch die Nachteile, dass die Imprägnierung schlechter aufgenommen wird und es während der Iod-Matrixtrennung mittels Trockenveraschung zu einem Analytverlust durch Zusammensintern kommt.

Aufgrund der schlechteren Abscheidecharakteristik der Cellulosefilterpapiere muss das Filtersystem mit möglichst geringer Belegung der Filter betrieben werden. Eine Verringerung der Belegung durch Erhöhung der Filterflächen ist nicht möglich. Mit zunehmender Vergrößerung der Filterflächen erhöht sich der Blindwert für ^{129}I und ^{127}I . Dies kann nur über eine Erhöhung der Sammelmengen kompensiert werden, was wiederum die Belegung der Filter und die Messzeiten erhöht. Die Wahl der kleinsten möglichen Filtergröße ist anhand der zu erwartenden mechanischen Belastung nach einer Faserfusion festzulegen.

Die Selektion des Filtersystems ist laut WERSHOFEN „etwas besser“ [123], wenn man den Filter statt mit Lithiumhydroxid mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) imprägniert. Hierauf wurde aus folgenden Gründen verzichtet:

- Lithiumhydroxid führt zu einer Quellung der Cellulose, so dass die Imprägnierung auch in der Tiefe des Filters wirksam wird und eine spätere Veränderung des Filters durch Faserfusion geringer ausfällt. Die Verteilung des hydrophilen Imprägnierungsmittels Lithiumhydroxid in Glycerol ist besser als die Verteilung von TBAH, so dass im Zweifelsfall homogener imprägnierte Filter entstehen.
- Während Lithiumhydroxid über das Herabsetzen des Oxidationspotenzials anorganisches Iod als Iodid immobilisieren soll, bildet TBAH Ammoniumverbindungen. Diese werden auch von Chlorid und Bromid gebildet. Da über Seasparry mehr Chlorid und Bromid als Iod in den Filter eingetragen wird, nimmt im Verlauf der Sammlung die Abscheidewahrscheinlichkeit für Iod ab, so dass vermeintlich höhere Anteile an organischem Iod gemessen werden. Der Verbrauch von Lithiumhydroxid ist nicht an dem Eintrag von Chlorid und Bromid gebunden. Es ist zu vermuten, dass der Eintrag von Säurebildnern und basischen Stäuben zu einem geringeren Verbrauch von Lithiumhydroxid führt als der Verbrauch von TBAH durch Komplexbildung.

8.2.3.2 *Der Impaktor*

Die Abtrennung aller Aerosole oberhalb 1 μm ist eine notwendig Bedingung zur Aufrechterhaltung der Selektivität des Filtersystems, weil sie die Belegung der Filtereinheiten verringert. In den Systemen von RAHN et. al. [122], YOSHIA et. al. [124] und WERSHOFEN [123] erfolgte die Abtrennung über sehr glatte Polycarbonat-Membranfilter, die mittels Kernspurverfahren hergestellte exakte Porengrößen von $0,4 \pm 0,04 \mu\text{m}$ aufweisen (Nuclepore-Filter). Membranfilter unterliegen nicht der Faserfusion. Ein weiterer Vorteil ist die geringe Sorption von gasförmigen Iod-Verbindungen und die gute Rückhaltung von Aerosolen, die größer als $0,4 \mu\text{m}$ sind.

Dennoch ist der Einsatz dieser Membranen zur Bestimmung der Aerosolmengen größer als $0,4 \mu\text{m}$ nicht geeignet. So konnte WERSHOFEN die Mengen an Partikeln größer als $0,4 \mu\text{m}$ je nach Sammelbedingungen nicht nachvollziehen [123]. Dies ist die Folge der sehr glatten Oberfläche der Polycarbonat-Membran.

Membranfilter sind nicht in der Lage, Substanzen unter Freilandbedingungen soweit zu immobilisieren, dass es nicht zu Aerosolverlusten durch elastische Stöße oder Erosion kommt. Spätestens bei der Auswaage ist mit Verlust an Sammelgut zu rechnen. Das erklärt, warumsowohl RAHN et al. [122] als auch YOSHIDA et al. [124] einen Anteil von 70 % bis 80 % organisch gebundenen Iods gefunden haben, während WERSHOFEN Werte zwischen 19 % und 74 % ermittelt hat, die mit den Gehalten an Partikeln größer als $0,4 \mu\text{m}$ (9 % bis

60 %) korrelieren [123]. Dieses Ergebnis ist nicht plausibel, da RAHN et al. [122] und YOSHIDA et al. [124] unter Einfluss von Seaspray gemessen haben. Aufgrund der hohen Seaspray-Gehalte hätte es einen wesentlich höheren Anteil an Iod-Partikeln im Vergleich zu WERSHOFEN [123] und BIRCH et al. [125] geben müssen. BIRCH et al. erhielten zwar auch um 80 % gasförmiges organisches Iod, benutzten aber einen klassischen Glasmikrofaser-Tiefenfilter geringer Abscheideleistung (Whatman GF/A), um Partikel vor dem selektiv wirksamen Filtern abzutrennen. Bei einem typischen Sammelvolumen von 2000 m³ mit einer Durchflussrate von 45 l min⁻¹ bis 55 l min⁻¹, ist bei Glasmikrofaser-Tiefenfiltern mit Penetrationen zu rechnen. Da sich die Abscheidewahrscheinlichkeit über einen Sammelzeitraum von mehreren Tagen, bei unterschiedlichen Wetterverhältnissen stark ändert [128], ist sowohl das zurückgehaltene als auch das penetrierte Aerosol nicht ausreichend charakterisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Sammelbedingungen und -mengen der Arbeitsgruppen wurde in dieser Arbeit die Abtrennung der Aerosole größer als 1 µm durch einen neunstufigen BERNER Impaktor vorgenommen.

Erfasste Partikel werden in einem Impaktor nach Größe und Schwere selektiert und außerhalb des Volumenstromes deponiert, so dass sie nicht mehr zur Beladung des Filtersystems beitragen können. Die Geschwindigkeit des Volumenstromes durch die Stufen des Impaktors wird durch Düsen bestimmt, die jeweils oberhalb einer Filterscheibe angeordnet sind. Diese weisen in der Mitte ein Loch großen Querschnitts auf. Durch die Wahl von Größe und Anzahl der Düsen können nur Partikel unterhalb einer bestimmten Größe und Schwere dem Volumenstrom folgen. Alle anderen Partikel werden auf einer Filterscheibe deponiert. Zur Vermeidung von Überladung und zur besseren Immobilisierung abgeschiedener Partikel und Feuchtigkeit wurden die Filterscheiben mit Cellulose-Filtern belegt. Durch gravimetrische Bestimmung der Sammelmengen in den Cellulose-Filtern ergibt sich eine Größenverteilung der abgeschiedenen Aerosole über alle Impaktorstufen. Aus den ermittelten Größenverteilungen lassen sich Aussagen sowohl über abgeschiedene Aerosole im Impaktor als auch in die nächste Filtereinheit eintretenden Aerosole machen, soweit die Größenverteilung Aerosoltypen zugeordnet werden kann. Die Wahl des Impaktors und der Betrieb müssen wohl durchdacht werden, da bei einem Impaktor auch Sammelverluste auftreten (siehe Kapitel 12.3.3, Seite 241). Ein weiterer Vorteil eines BERNER Impaktors ist der konstante Volumenstrom. Dieser wird durch eine sogenannte kritische Düse am unteren Ende des Impaktors realisiert. Die Düse ist so ausgelegt, dass sie die durchströmende Luft auf Schallgeschwindigkeit beschleunigt. Eine höhere Geschwindigkeit ist nicht zu erreichen, so dass bei einer

maximalen Saugleistung der Vakuumpumpe, auch Veränderungen im Druckabfall der nachgeschalteten Filter keine Auswirkungen auf den Volumenstrom haben.

8.2.3.3 Die Aktivkohleeinheit

Die letzte Stufe des Aerosolsammlers besteht aus Aktivkohleeinheiten. Die Aktivkohle soll das noch nicht aus dem Volumenstrom herausgefilterte organische Iod vollständig adsorbieren. Aktivkohlen besitzen hervorragende Sorptionseigenschaften, die abhängig vom Angebot an Adsorptiv und Co-Adsorptiven zu mehr oder weniger vollständigen Sorptionen des Analyten führen. Der Grund liegt darin, dass für jedes Adsorptiv unterschiedliche Gleichgewichtsbedingungen zwischen Adsorption und Desorption bestehen, die eine Konzentrationsabhängigkeit von allen beteiligten Sorptionspartnern zeigen. Die Akkumulation von Feuchtigkeit in der Aktivkohle ändert die Sorptionseigenschaften. Das hat zur Folge, dass es zu Verlusten an adsorbiertem Iod kommt. Um dies zu verhindern, muss die Aktivkohle in die Lage versetzt werden, Iod-Adsorbate einzugehen, die nicht mehr durch das Co-Adsorptiv Feuchtigkeit beeinflusst werden. Imprägniert man Aktivkohle mit Triethylendiamin (TEDA), so wird Iod in einem TEDA-Charge-Transfer-Komplex chemisch gebunden, während das TEDA an der Aktivkohle sorbiert bleibt. Eine Desorption von TEDA durch Wasser ist aufgrund der hydrophoben Eigenschaften und der schlechten Wasserlöslichkeit von TEDA unwahrscheinlich.

Ein weiteres Problem stellt der Gehalt von Iod innerhalb der Aktivkohle dar. Aktivkohle wird in der Regel aus Pflanzen gewonnen. Das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis von Aktivkohlen entspricht dem anthropogenen ^{129}I -Eintrag in den Pflanzen. Zu den gering iodbelasteten Aktivkohlen zählen Kohlen aus Kokosnussschalen. Kokosnüsse können nur begrenzt ^{129}I akkumulieren, da die Wachstumsperiode begrenzt ist. Dennoch ist der Iod-Gehalt in der Aktivkohle so hoch, dass er limitierend für die notwendigen Sammelmengen werden kann. Die Menge an eingesetzter Aktivkohle muss deshalb so gering wie möglich gehalten werden. Das erreicht man durch modulare Einheiten mit geringer Aktivkohle -Füllung. Blindwerte der Aktivkohleeinheiten, in denen keine nennenswerten Iod-Mengen gesammelt wurden, brauchen nicht mehr berücksichtigt zu werden. Darüber hinaus gilt es, die penetrierten Iod-Mengen durch Berechnung zu erfassen; auch hier braucht der Blindwert der gering beladenen Aktivkohleeinheiten nicht mehr berücksichtigt werden.

8.2.4 Auslegung des Filtersystems

8.2.4.1 Bestimmung des Luftvolumens

Limitierend für die Auslegung des Aerosolsammlers ist der ^{127}I -Gehalt der Luft. Eine Erfassung mittels ICP-MS (siehe Kapitel 4.2.1, Seite 29) erfordert eine Mindestkonzentration von 2 ng ml^{-1} in der Analytenlösung. Durch die Iod-Matrixtrennung wird eine entsprechende Lösung von ca. 80 ml generiert, die für die ICP-MS-Messung 1 : 2,5 verdünnt werden muss. Um einen Wert analytisch erfassen zu können muss somit eine Sammelmenge von $460 \text{ ng } ^{127}\text{I}$ vorliegen. Aus den Messungen von RAHN et. al. [122], WERSHOFEN [123] und YOSHIDA et al. [124] kann auf folgende zu erwartende Sammelmengen geschlossen werden:

Tab. 8.2-5: Abschätzung zu erwartender ^{127}I -Sammelmengen

Iod-Spezies	RAHN (Land und Ozean)	WERSHOFEN (Binnenland)	YOSHIDA (Küste Japan)	Minimaler durchschnittlicher Wert
	ng m^{-3}	ng m^{-3}	ng m^{-3}	ng m^{-3}
Partikelgebunden > $0,4\mu\text{m}$	0,2 bis 3,8	0,9 bis 42	0,3 bis 3,4	
Mittelwert:	3,5	17	21,2	3,5
anorganisch	0,4 bis 17	0,3 bis 60	1,2 bis 3,3	
Mittelwert:	16,6	21	2,2	2,2
organisch	3 bis 28	0,3 bis 154	7,8 bis 217	
Mittelwert:	25	64	27,5	25

Orientiert man sich an den durchschnittlichen Sammelmengen, so ist die partikelgebundene ^{127}I -Menge für die Festlegung des Luftvolumens pro Messung (RAHN et al. [122], WERSHOFEN [123]) oder die Sammelmenge des anorganischen Iods (YOSHIDA et al. [124]) limitierend. Eine Messung von über 300 m^3 Luftvolumen sollte mehr als $600 \text{ ng } ^{127}\text{I}$ im Impaktor und in der Filtereinheit der selektiven Filter erbringen. Die ^{129}I -Erfassung ist aufgrund der durchschnittlichen Nachweisgrenze von 23 fg unkritisch. Bei einem $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis von 1×10^{-7} werden entsprechend einer Sammelmenge von $600 \text{ ng } ^{127}\text{I}$ noch $60 \text{ fg } ^{129}\text{I}$ gesammelt.

Ein weiteres limitierendes Kriterium ist das Verhältnis zwischen der erwarteten Sammelmenge und dem Blindwert (Blank). Die Blanks der eingesetzten Materialien wurden vor Auslegung des Filtersystems ermittelt. Das Filtermaterial der selektiven Filter und der Filterscheiben im Impaktor bestand aus Schwarzband Cellulose-Filterpapier 598¹ der Firma Schleicher & Schuell. In der Aktivkohleeinheit wurde Aktivkohle der Firma Merck ($0,3 \text{ mm}$

bis 0,5 mm für die Gaschromatographie) benutzt. Aus zwei Chargen wurde die Aktivkohle mit dem geringsten ^{129}I -Gehalt ausgewählt. Die Imprägnierungsmittel trugen nur geringfügig zu den Blindwerten bei.

Tab. 8.2-6: Blindwerte der Messung Föhr

Material	Einwaage	^{129}I	60 fg pro Blank	^{127}I	600 ng pro Blank
	g	fg	-	ng	-
8 Impaktor- Filterscheiben	$1,97879 \pm 0,00002$	$3,03 \pm 0,54$	20	1792 ± 69	0,3
1 selektiver Filter inkl. Imprägnierung	$0,82 \pm 0,03$	$1,49 \pm 0,46$	40	761 ± 45	0,8
Aktivkohle inkl. Imprägnierung	Einwaage	^{129}I	60 fg pro Blank	^{127}I	600 ng pro Blank
	g	fg	-	ng	-
oben	$0,9602 \pm 0,0002$	$1,06 \pm 0,24$	57	499 ± 17	1,2
unten	$1,0106 \pm 0,0002$	$1,05 \pm 0,24$		524 ± 18	

Die ^{129}I -Blindwerte der Filtermaterialien sind unerheblich für alle Filtereinheiten. Die ^{127}I -Gehalte liegen nur in der ersten Aktivkohleeinheit deutlich über den erwarteten minimalen Sammelmengen. Aufgrund der geringen Messunsicherheiten der ^{127}I -Blanks stellt ein Sammelmengen/Blank-Verhältnis von 0,3 noch kein analytisches Problem dar. Darüber hinaus wurden höhere Sammelmengen bei der Benutzung des Impaktors gegenüber den Nucleopore-Filter erwartet. Eine Teilung der acht Impaktorfilterscheiben zur getrennten größenabhängigen Bestimmung der Aerosol-Iod-Gehalte reduziert das Sammelmengen/Blank-Verhältnis. Bei einem Sammelvolumen von unter 300 m^3 ist die Qualität der Messung durch das getrennte Aufarbeiten gefährdet, da die ^{127}I -Belegung im Impaktor sehr unterschiedlich ist.

Das Filtersystem wurde für eine Messung von 300 m^3 Luftvolumen vorbereitet, nachdem eine erste Messung am ZSR Universität Hannover in Herrenhausen mit 25 m^3 zur Überprüfung der Handhabung durchgeführt wurde.

8.2.4.2 Berücksichtigung der mechanischen Belastung

Der Volumenfluss durch das Filtersystem ist über die kritische Düse des Impaktors mit 30 l min^{-1} festgelegt, so dass eine Messzeit von mindestens sieben Tagen notwendig wird. Ein gleichbleibendes Abscheide- und Sorptionsverhalten innerhalb der gesamten Filtereinheit ist aufgrund der langen Messzeit nicht zu erwarten.

In einer ersten Phase der Sammlung ist mit einer hohen Abscheidungsrate und geringen Penetration zu rechnen, da die Feuchtigkeit des Filtersystems noch nicht zur Vergrößerung der Filterporen führt und Kapillarkräfte noch eine untergeordnete Rolle spielen. Andererseits ist der Druckabfall im Filtersystem noch zu gering, um kleinere Partikel zurückzuhalten. Mit zunehmender Belegung durch Feuchtigkeit nehmen der Druckabfall und die Kapillarkräfte zu, so dass es vermehrt zu Penetration kommt. Entwickeln sich im weiteren Verlauf der Sammlung Aerosolagglomerate in den Filterporen, erfolgt erneut eine Abnahme der Penetration durch die Herabsetzung der Porengrößen. Die mechanische Belastung der Filter hat dann ihren maximalen Zustand erreicht. Dieser Zustand kann während der weiteren Sammelzeit aufrecht erhalten werden. Erst wenn der Druckabfall an den selektiven Filtern so stark wird, dass die kritische Düse nicht mehr betrieben werden kann, ist die Sammlung abubrechen oder die Saugwirkung zu erhöhen.

Die Überwachung des Volumendurchflusses erfolgte deshalb über einen Schwebekörperdurchflussmesser (SDM). Die Kontrolle wurde immer dann intensiviert, wenn durch die Änderung des Wetters die Gefahr der Kondensatbildung anstieg. Deshalb war es notwendig, bei tiefen Temperaturen und hohen Luftfeuchtigkeiten eine Durchflusskontrolle am SDM vorzunehmen. Dies geschah vorwiegend in den frühen Morgen- und späten Abendstunden.

Zur Überprüfung der mechanischen Belastung der Aktivkohle wurde ein Backup-Filter zwischen Pumpe und Filterapparatur auf Kondensat und Aktivkohleablagerungen untersucht. Die mechanische Belastung der Aktivkohle war zu keiner Zeit so hoch, dass sich mehr als ein sehr schwach zu erkennender Grauschleier auf dem schneeweißen Glasfaserfilter abzeichnete. Die Aktivkohle wurde in der Aktivkohleeinheit mit Siebeinlagen der Maschenweite 1 mm aus Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) und gepresster Quarzglaswolle fixiert. Die Quarzglaswolle zeigte beim Herausnehmen der Aktivkohle eine graue Verfärbung, so dass sie mit der Aktivkohle zusammen der Iod-Matrixtrennung unterworfen wurde. Der Blank der Glaswolle liegt innerhalb der Messungenauigkeiten der Bestimmung der Laborblanks und war deshalb nicht relevant.

Die mechanische Belastung der selektiven Filter konnte nicht anhand optischer Methoden überprüft werden. Aus Gründen der hohen mechanischen Belastung der selektiven Filter wurden Filter der Größe 90 mm gewählt, die über Zentrierringe mit teflonisierten Stützsieben auf einen Filterdurchmesser von 85 mm reduziert wurden. Die Polytetrafluorethylen-Beschichtung (PTFE) der Stützsiebe (Vakkum-Filtrationsgerät GV Serie der Firma Schleicher & Schül) vermeidet aufgrund der schweren Benetzbarkeit und der geringen Wärmeleitfähigkeit eine Kondensatabscheidung. Entsprechend wurden auch die Aktivkohleinheiten-Wandungen so konzipiert, dass in ihnen eine PTFE-Schliffhülse mit Griffbund (NS 19/26) eingesetzt werden konnte. Einzelheiten der Konstruktion sind im Anhang Kapitel A. 8.2.4, Seite 282 ff. zu finden.

8.2.5 Abscheidungsgrad und Penetrationskorrektur

Aufgrund des nicht konstanten Abscheideverhaltens von Faserfiltern beim Sammeln von festen und flüssigen Aerosolen unter variablen Wetterverhältnissen, ist ein Verlust an Analyten durch den Filter (Penetration) nicht auszuschließen. Durch Anordnung von mehreren Filtern hintereinander wird die unterschiedliche Abscheidewahrscheinlichkeit der einzelnen Filter zur Vervollständigung der Aerosolsammlung genutzt. Die Abscheidewahrscheinlichkeit ergibt sich aus den während der Sammlung veränderlichen Belegungsgraden und den Druckabfällen zwischen den Filtern. Eine vollständige Abscheidung ist dennoch in den meisten Fällen nicht möglich. Zur Beurteilung der zu sammelnden Gesamtmenge an Analyten ist es jedoch möglich, den Abfall der Analytmengen über die Anzahl der eingesetzten Filter zu bestimmen. Dazu ist es notwendig eine Modellfunktion zu ermitteln, die eine Anpassung der Messwerte an Modellwerte über die Minimierung der quadratischen Differenzen – den χ^2 -Anpassung – erlaubt. Die Qualität der χ^2 -Anpassung kann aus der numerischen Anpassung vieler Messwerte oder aus einer Modellfunktion resultieren, die das anzupassende System mathematisch hinreichend genau wiedergibt.

Im ersten Fall ist es notwendig, möglichst viele Filter hintereinander durchströmen zu lassen. Das ist aufgrund der Erhöhung des Druckabfalles und die mit zunehmender Filterzahl immer schlechter werdenden Analyt/Blank-Verhältnisse nicht beliebig möglich. Im zweiten Fall muss eine plausible Beschreibung des Problems erfolgen, die über die Wahrscheinlichkeit der Verteilung der Messgrößen zu erfolgen hat.

Eine variable Größe ist die Filteranzahl. Sie unterliegt keiner Verteilung und kann frei gewählt werden. Die zweite Messgröße ist die Analytmenge, die im Filter zurückgehalten wurde. Sie ist abhängig von der Größenverteilung der Aerosole und der chemischen Eigen-

schaften der Gase und Aerosole im Filtersystem. Damit ist die Verteilung der Zufallsgröße „Analytmenge“ von mehreren Zufallsgrößen X_i , die unterschiedlichen Verteilungen unterliegen können, abhängig. Aufgrund der hohen Anzahl an Ereignissen, die zu der Analytmenge im Filter führen, ist der Grenzfall n64 erfüllt. Nach dem multiplikativen zentralen Grenzwertsatz der Statistik konvergiert die Verteilungsfunktion eines Produktes von Zufallsgrößen X_i gegen die Verteilungsfunktion der logarithmischen Standardnormalverteilung [129]. Einen wesentlichen Einfluss auf den Iod-Gehalt in der Luft hat die Aerosolgrößenverteilung.

Die Aerosolgrößenverteilung entspricht einer Lognormalverteilung, die mit der folgenden Dichtefunktion einer dreiparametrischen Lognormalverteilung beschrieben werden kann [126].

$$f_{\Lambda}(x) = \frac{\lambda}{\sigma \sqrt{2\pi} x} \exp \left\{ -\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad \text{Gl. 21}$$

für $x > 0$ sonst 0

$$\frac{dn(r)}{dr} = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi} \cdot r \cdot \ln \sigma} \exp \left\{ -\frac{\left(\ln^2 \frac{r}{r_m} \right)^2}{2 \ln^2 \sigma} \right\} \quad \text{Gl. 22}$$

$f_{\Lambda}(x)$: Verteilungsfunktion

λ : Schwellenwert der Verteilung

σ : Varianz

x : Variable

μ : Erwartungswert

$\frac{dn(r)}{dr}$: differentielle Teilchenzahldichte (Verteilungsfunktion)

n_0 : Teilchenzahl (Schwellenwert)

r : Partikelradius (Variable)

r_m : mittlerer Partikelradius (Erwartungswert)

Die wichtigste Eigenschaft der Lognormalverteilung ist die Stabilität gegenüber der Multiplikation. Bei der Multiplikation von lognormalverteilten Zufallsvariablen mit normalverteilten Variablen resultiert erneut eine asymmetrische Dichtefunktion. Da sich die Analytmenge im Filter aus der Größenverteilung der Aerosole und der Verteilung der Gase im Raum, inklusive der Wechselwirkungen zwischen Aerosolen, Gasen und den Filtermaterial ergibt, liegt ein multiplikativer Einfluss aller Variablen vor. Die Modellfunktion zwischen Filteranzahl und Analytmenge ist somit als eine logarithmische Funktion anzunehmen.

Bestätigt wird diese Annahme durch langjährige Messreihen zur Bestimmung von ^{129}I - und ^{127}I -Gehalte in Niederschlagswässern (siehe Kapitel 10.4, Seite 197).

Eine lineare Regression der logarithmierten Analytgehalte innerhalb der Filterabfolge ermöglicht die Extrapolation der Analytgehalte auf weitere „imaginäre“ Filter. Damit kann die Filterzahl bestimmt werden die benötigt wird, um mehr als 95 % der zu sammelnden Analytmenge zu erfassen. Durch Normierung der berechneten und gemessenen Analytmengen auf 100 % ist es möglich, die Menge an Analyt zu bestimmen, die aufgrund der Penetration verloren gegangen ist.

Bei mehreren Quellen von Aerosolen ergibt sich für jede Quelle eine eigene abweichende logarithmische Normalverteilung, die sich aus der Überlagerung des chemischen und physikalischen Verhaltens und der Aerosolgrößenverteilung der Aerosole ergibt. Liegen die Analyten ^{129}I und ^{127}I in den Aerosolquellen mit unterschiedlichen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen vor, so resultieren unterschiedliche ^{129}I - und ^{127}I -Penetrationen, die anhand der Penetrationsberechnung quantifiziert werden können. Das scheinbar abweichende Verhalten der Analyten ^{129}I und ^{127}I ist auf unterschiedliche Träger durch das Filtersystem zurückzuführen.

8.2.6 Ergebnisse der Aerosolmessungen

Es wurden zwei Messungen vorgenommen: Eine Messung mit 25 m³ Sammelvolumen am ZSR Universität Hannover und eine zweite Messung mit 348 m³ Sammelvolumen auf der Nordseeinsel Föhr.

Die Messung am ZSR Universität Hannover diente der Überprüfung und Optimierung der Filterapparatur und stellte keine kontinuierliche Messung dar. Dennoch wurde eine Auswertung durchgeführt, um Aussagen über Mindestsammelmenngen und Penetrationsverhalten machen zu können.

Die Sammelmenngen der einzelnen Messungen zeigen deutliche Unterschiede im Gehalt und Penetrationsverhalten von ^{129}I und ^{127}I .

Tab. 8.2-7: Iod-Sammelmengen der Messung Herrenhausen

Daten der Messung am ZSR Hannover Herrenhausen ($25,2 \pm 2,5$ m ³ Luft)			
	¹²⁷ I in µg	¹²⁹ I in fg	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Isotopenverhältnis
Impaktor ¹⁾	(-0,71 ± 0,09)	14,3 ± 1,4	-
Filter oben	2,15 ± 0,11	3,3 ± 0,5	(1,5 ± 0,2) × 10 ⁻⁹
Filter Mitte	2,60 ± 0,13	2,0 ± 0,5	(7,7 ± 1,9) × 10 ⁻¹⁰
Filter unten	2,68 ± 0,15	1,2 ± 0,5	(4,5 ± 1,9) × 10 ⁻¹⁰
Aktivkohle oben	0,54 ± 0,05	29,1 ± 1,6	(5,3 ± 0,1) × 10 ⁻⁸
Aktivkohle unten	(- 0,05 ± 0,05)	2,6 ± 0,5	-
	µg ¹²⁷ I m ⁻³	fg ¹²⁹ I m ⁻³	
Summe	0,29 ± 0,02	2,1 ± 0,2	(6,5 ± 0,3) × 10 ⁻⁹

¹⁾ Formaler geometrisch gemittelter Partikeldurchmesser der letzten Impaktorstufe: MPD = 0,087 µm

Tab. 8.2-8: Iod-Sammelmengen der Messung Föhr

Daten der Messung auf der Nordseeinsel Föhr (348 ± 35 m ³ Luft)			
	¹²⁷ I in µg	¹²⁹ I in fg	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Isotopenverhältnis
Impaktor ¹⁾	0,67 ± 0,13	573,6 ± 41,8	(8,4 ± 1,8) × 10 ⁻⁷
Filter oben	0,57 ± 0,11	203,1 ± 14,8	(3,5 ± 0,7) × 10 ⁻⁷
Filter Mitte	0,35 ± 0,08	30,2 ± 1,1	(8,6 ± 1,9) × 10 ⁻⁸
Filter unten	0,31 ± 0,10	13,2 ± 0,7	(4,2 ± 1,3) × 10 ⁻⁸
Aktivkohle oben	2,60 ± 0,12	520,0 ± 21,7	(2,0 ± 0,1) × 10 ⁻⁷
Aktivkohle unten	0,47 ± 0,08	48,9 ± 2,0	(1,0 ± 0,2) × 10 ⁻⁷
	µg ¹²⁷ I m ⁻³	fg ¹²⁹ I m ⁻³	
Summe	0,014 ± 0,001	3,99 ± 0,27	(2,8 ± 0,2) × 10 ⁻⁸

¹⁾ Formaler geometrisch gemittelter Partikeldurchmesser der letzten Impaktorstufe: MPD = 0,087 µm

Bei beiden Messungen ist die Penetration von ¹²⁷I gegenüber ¹²⁹I stärker ausgeprägt. In der Messung Herrenhausen führte die ¹²⁷I-Penetration dazu, dass der untere Filter mehr ¹²⁷I zurück gehalten hatte als der obere. Dass kein Vertauschen der Filter vorlag, zeigen die ¹²⁹I-Sammelmengen und die ähnlichen Abstufungen der ¹²⁹I/¹²⁷I-Isotopenverhältnisse im Verlauf durch das Filtersystem beider Messungen.

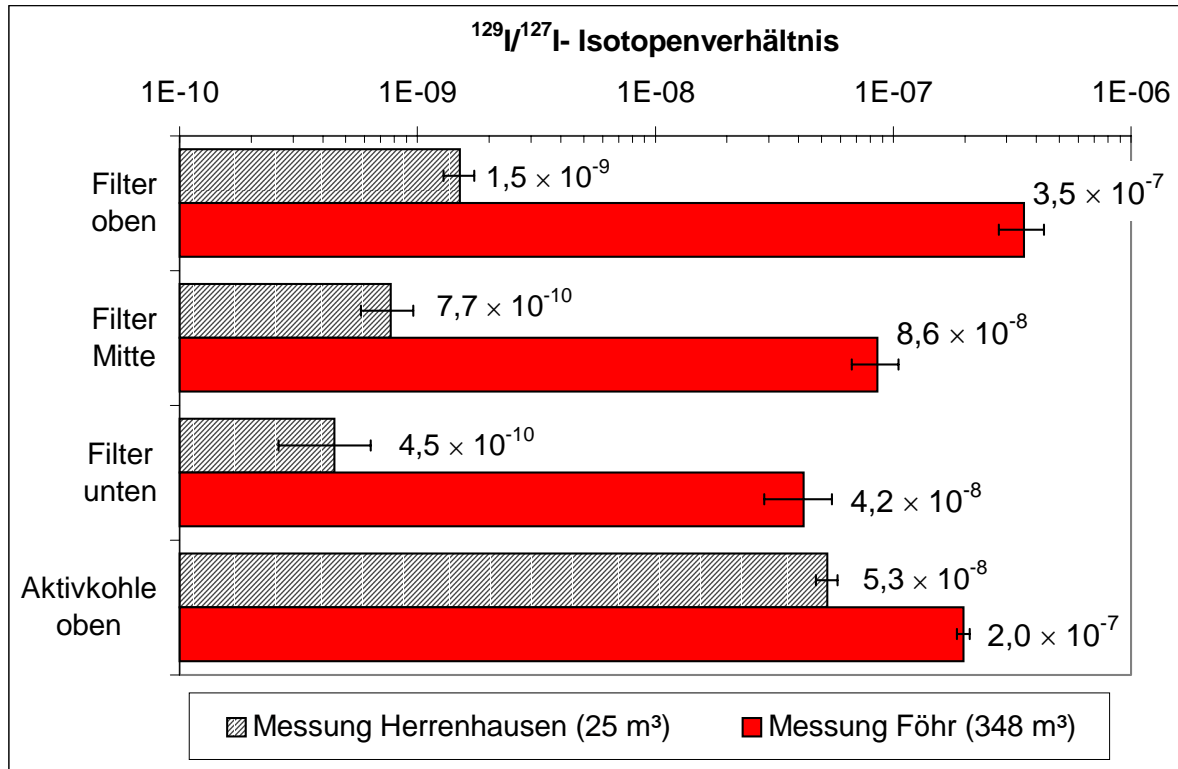


Bild 8.2-5: Vergleich der Messungen Föhr und Herrenhausen ohne Penetrationskorrektur

Warum der ^{127}I -Gehalt pro Kubikmeter Luft in der Messung Herrenhausen um Faktor 20 höher lag als bei der Messungen Föhr, kann wie folgt erklärt werden. Eine Penetration durch alle Filter während der Föhr-Messung erscheint aufgrund der geringen Sammelmengen in der Aktivkohle und der deutlichen Abstufungen der Gehalte im Filterverlauf als nicht plausibel. Der wesentliche Unterschied zwischen der Messung in Herrenhausen und der Messung auf Föhr ist die unterschiedliche Partikeldichte in der Luft. Aufgrund des Seasprays befinden sich in der Meeresluft wesentlich mehr und größere Partikel als in der Luft über dem Binnenland. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Gasphase und Partikelphase kann geschlossen werden, dass mehr gasförmiges Iod an Partikeln über der Nordsee gebunden wird und somit nicht in das Filtersystem unterhalb des Impaktors gelangt. Demgegenüber muss mehr Iod pro Kubikmeter im Impaktor gefunden werden. Dieses wurde auch für ^{129}I beobachtet. Die ^{129}I -Sammelmenge pro Kubikmeter war während der Messungen auf Föhr gegenüber der Messung in Herrenhausen um Faktor 3 erhöht. Die Auswertung der Impaktorscheiben war bei der Messung Herrenhausen aufgrund der geringen Sammelmengen für ^{127}I nicht möglich. Zur Klärung dieses Sachverhaltes sollte deshalb eine erneute Sammlung, die eine vollständige Auswertung des Impaktors erlaubt, im Binnenland vorgenommen werden.

Die oben aufgetragenen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse geben aufgrund der unterschiedlichen ^{129}I - und ^{127}I -Penetration nicht die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse des anorganischen und organischen Iods wieder. Erst durch die Penetrationskorrektur der Sammelmengen ergeben sich aussagekräftige $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse. Ausgehend vom Abfall der Iod-Gehalte in den selektiven Filtern wird eine logarithmische Anpassung vorgenommen und auf weitere Filter soweit extrapoliert, bis sich eine Analytmenge von annähernd 100 % ergibt. In der folgenden Grafik ist die Ausgleichsrechnung dargestellt. Die ausgefüllten Symbole stellen die real gesammelten Iod-Gehalte mit der dazugehörigen Messunsicherheit dar. Die offenen Symbole kennzeichnen berechnete Iod-Gehalte nachfolgender „imaginärer“ Filter. Die Fehlerbalken entsprechen der analytischen Messunsicherheit der gemessenen Analytgehalte und der entsprechenden Konzentrationsabweichungen, die sich aus den Residuenanalyse der Regression für die imaginären Filter ergibt.

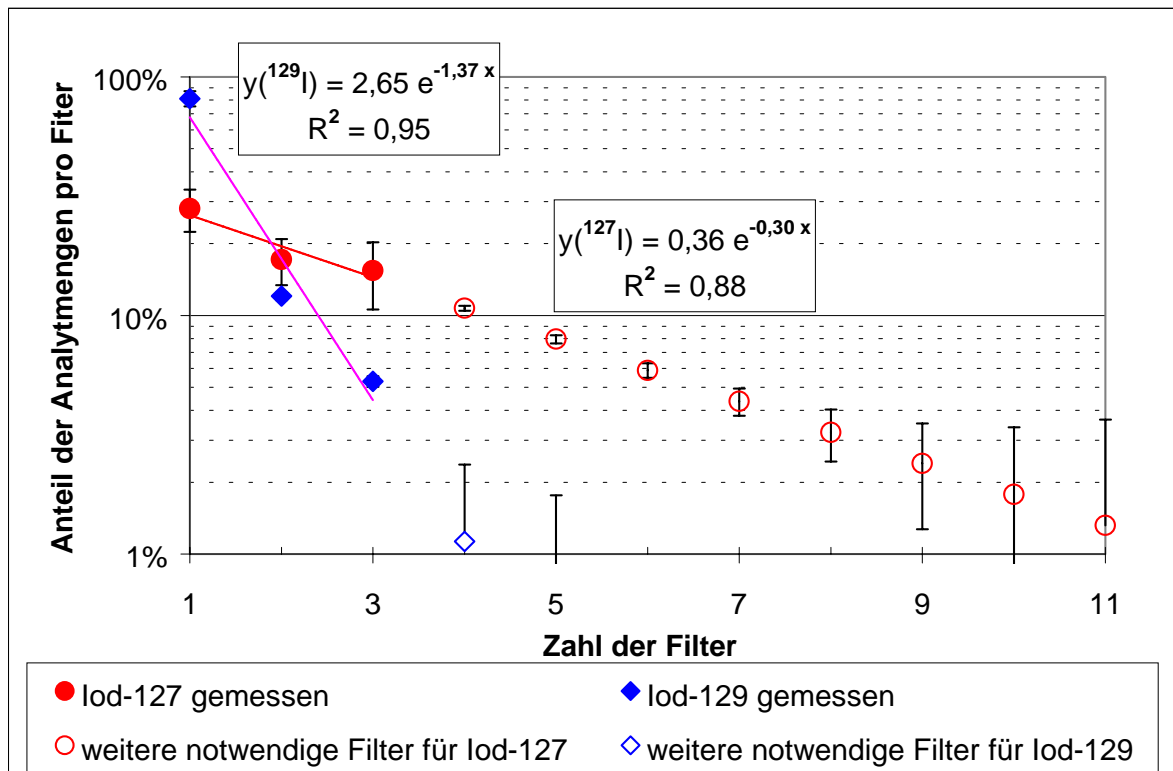


Bild 8.2-6: Penetrationskorrektur der selektiven Filter Föhr

Die Summe der Gehalte der virtuellen Filter werden nun der anorganischen Iod-Fraktion zugerechnet und von der organischen Iod-Fraktion subtrahiert. Es resultiert folgendes Ergebnis für die Messung Föhr:

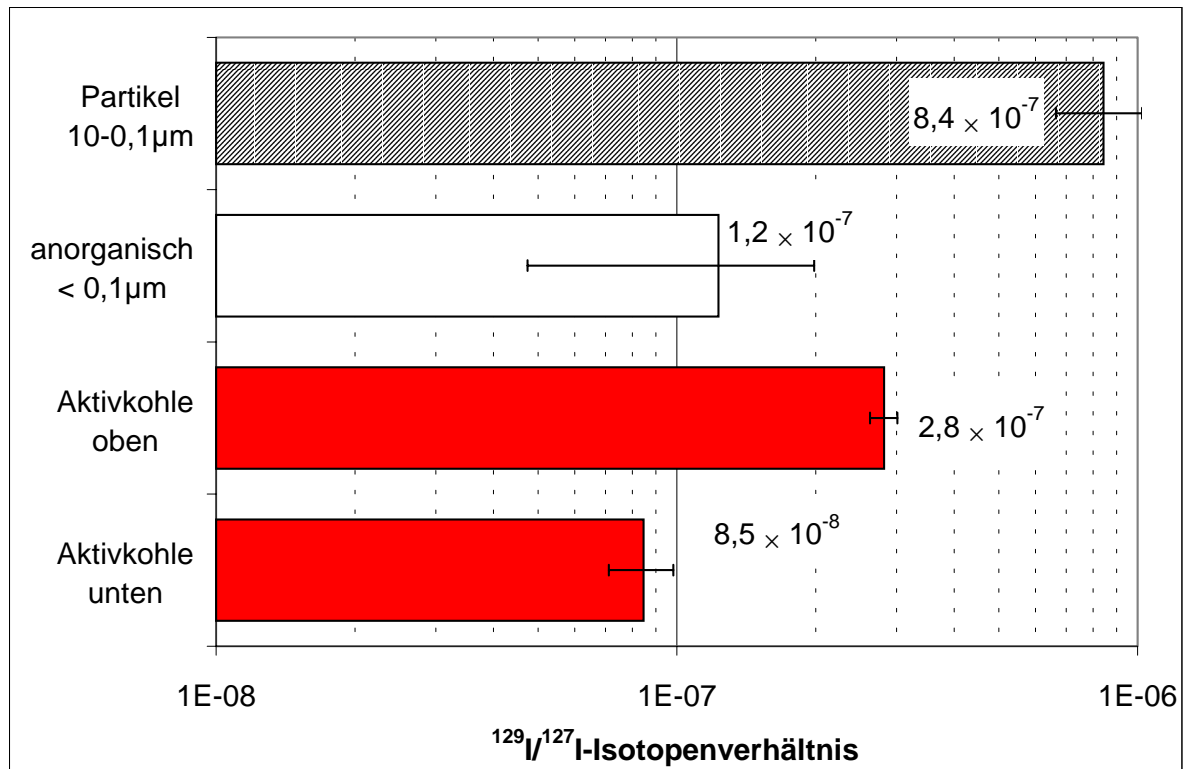


Bild 8.2-7: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse nach Korrektur der Penetration der selektiven Filter

Die gemessenen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse zeigen, dass der anthropogene ^{129}I -Anteil in den Partikeln der Größe 10 µm bis 0,1 µm höher liegt, als in den Partikeln die kleiner als 0,1 µm sind. Es ist somit zwingend, sich eingehender mit der Impaktormessung zu beschäftigen. Dies wird im Kapitel 8.2.7.2 (Seite 112) und Kapitel 12.3 (Seite 238) geschehen. Die Beurteilung des anthropogenen ^{129}I -Anteils in der organischen Sammelpfase ist schwierig. Die Grafik zeigt, dass eine unterschiedliche Penetration der Iod-Isotope auch durch die Aktivkohleeinheiten stattgefunden hat. Auch hier ist die relative Penetration für ^{127}I stärker ausgefallen.

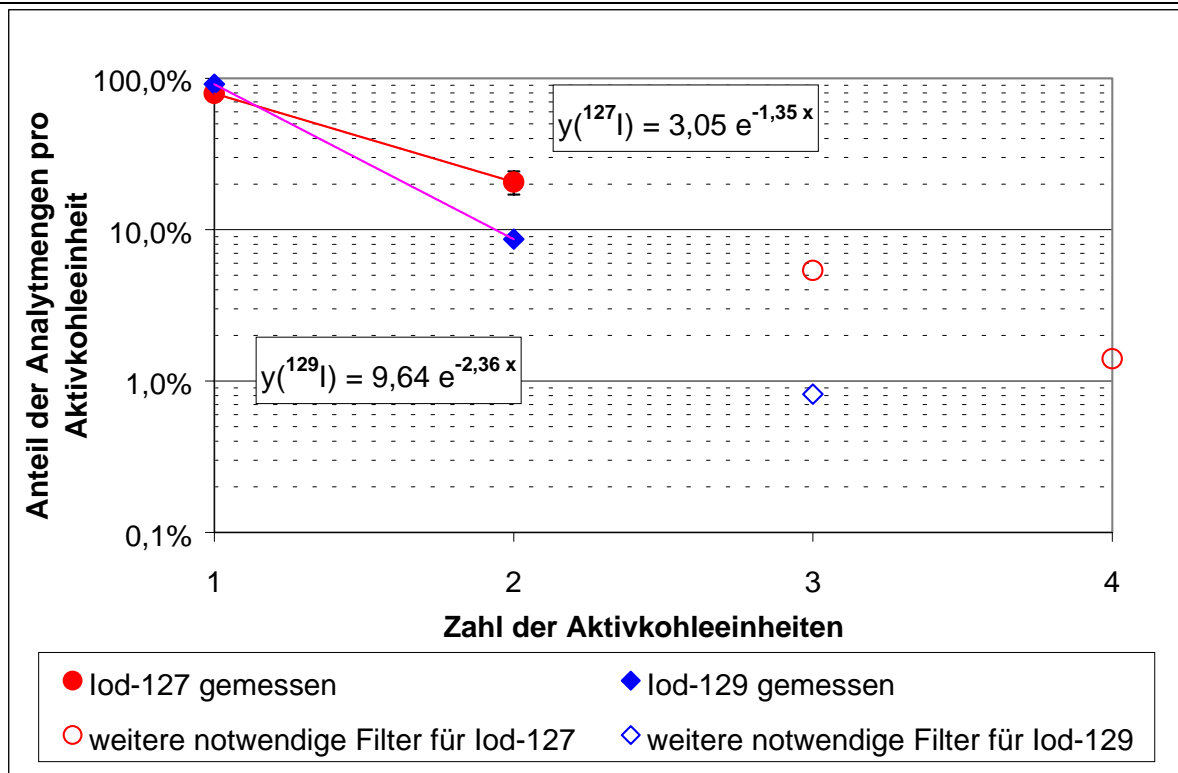


Bild 8.2-8: Penetrationskorrektur der Aktivkohleeinheiten Föhr

Das endgültig korrigierte Ergebnis zeigt Abweichungen der anthropogenen ¹²⁹I-Anteile auf, die deutlich oberhalb der Messunsicherheiten liegen und der Interpretation bedürfen.

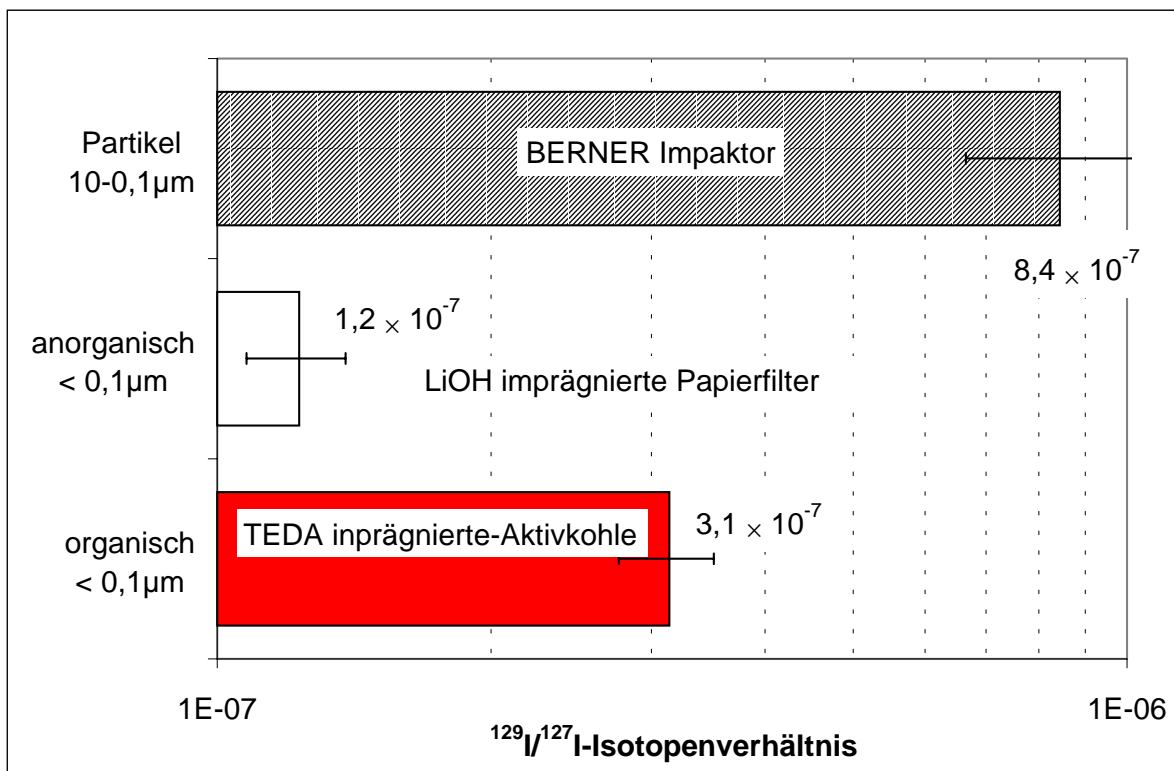


Bild 8.2-9: Isotopenverhältnisse nach Penetrationkorrektur aller Daten der Messung Föhr

8.2.7 Diskussion der Ergebnisse

8.2.7.1 Vergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse

Aufgrund der Ergebnisse von WERSHOFEN [123], YOSHIDA et al. [124] und BIRCH et al. [125] wurde ein wesentlich höherer anthropogener ^{129}I -Anteil in der organischen Sammelphase erwartet. Statt dessen überraschte der hohe ^{129}I -Anteil im Sammelgut des Impaktors in der Messung Föhr.

Ein Vergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in der Luft mit vierteljährlich ermittelten Regendaten, die seit 1997 auf der Nordseeinsel Norderney gesammelt wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis im Sammelgut des Impaktors.

Tab. 8.2-9: Vergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Regen und Aerosol > 0,1 μm

Impaktor Messung Föhr	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis
2002	$(8,4 \pm 1,8) \times 10^{-7}$
Regen Norderney (maximale Werte)	
1997	$(9,5 \pm 2,6) \times 10^{-7}$
1998	$(10,7 \pm 2,4) \times 10^{-7}$
1999	$(8,8 \pm 1,8) \times 10^{-7}$
2000	$(11,6 \pm 1,8) \times 10^{-7}$
2001	$(5,4 \pm 1,5) \times 10^{-7}$

Die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der anorganischen und organischen Sammelphasen liegen dagegen deutlich unterhalb der minimalen Werte des Regens auf Norderney.

Tab. 8.2-10: Vergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Regen und Aerosol < 0,1 μm

anorganisches Iod Messung Föhr	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis
2002	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-7}$
organisches Iod Messung Föhr	
2002	$(3,1 \pm 0,4) \times 10^{-7}$
Regen Norderney (minimale Werte)	
1997	$(6,0 \pm 1,3) \times 10^{-7}$
1998	$(7,1 \pm 1,5) \times 10^{-7}$
1999	$(8,8 \pm 1,8) \times 10^{-7}$
2000	$(5,4 \pm 1,5) \times 10^{-7}$
2001	$(4,6 \pm 0,2) \times 10^{-7}$

Aus dem Vergleich der Tabelle 8.2-9 mit Tabelle 8.2-10 wird ersichtlich, dass nur die Partikel größer als 0,1 μm die hohen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Regen speisen können. Dieses Ergebnis ist nicht aufgrund der Sammlung von Aerosolen in Form von Niederschlägen entstanden. Während der gesamten Messdauer gab es auf Föhr keinen nennenswerten Niederschlag. Die Wetterdaten finden sich im Anhang Kapitel A. 12.3, Seite 346ff..

Die Messung auf Föhr ist somit ein Beleg für den ^{129}I -Austausch zwischen Gasphase und Partikelphase. Erstaunlich ist jedoch, dass offensichtlich die Gasphase auch aus der Partikelphase gespeist wird. Das zeigt der Vergleich der Messung Föhr mit der Messung Herrenhausen. Geringe ^{129}I -Sammelmengen im Filtersystem nach dem Impaktor wurden in Verbindung mit hohen Partikeldichten in der Luft und hohen ^{129}I -Sammelmengen im Impaktor gemessen (Föhr), während hohe ^{129}I -Sammelmengen im Filtersystem nach dem Impaktor mit geringen ^{129}I -Sammelmengen im Impaktor gemessen wurden (Herrenhausen). Betrachtet man die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in der Nordsee, so kann dieses Verhalten damit erklärt werden, dass ein ^{129}I -Eintrag aus dem Meerwasser über das lokale Aerosol Seaspray stattgefunden hat (Messung Föhr).

Tab. 8.2-11: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in der Nordsee

Nordsee Wasser Ort	Datum	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis	Quelle
Vejers	Juni 1999	$(1,41 \pm 0,31) \times 10^{-6}$	[30]
Spieka	Juli 1999	$(1,53 \pm 0,33) \times 10^{-6}$	[30]
	Januar 2000	$(1,54 \pm 0,60) \times 10^{-6}$	[30]
Insel Amrum Wattseite Meerseite	Juli 2000	$(1,82 \pm 0,32) \times 10^{-6}$ $(2,71 \pm 0,58) \times 10^{-6}$	diese Arbeit
Neßmersiel	Dezember 2001	$(0,92 \pm 0,11) \times 10^{-6}$	diese Arbeit
Neßmersiel	März 2002	$(1,18 \pm 0,14) \times 10^{-6}$	diese Arbeit
Insel Amrum Wattseite Meerseite	April 2002	$(1,55 \pm 0,19) \times 10^{-6}$ $(0,99 \pm 0,11) \times 10^{-6}$	diese Arbeit

Ob ein lokales Aerosol, dass notwendigerweise aus größeren Partikel besteht als das global verteilte Aerosol (vgl. Kapitel 8.2.2, Seite 91), bei der Messung Föhr aufgetreten ist, lässt sich über die Auswertung der Aerosolgrößenverteilung innerhalb des Impaktors erkennen.

8.2.7.2 Aerosolgrößenverteilung/Aerosolquellen

Ein Vergleich der Größenverteilung eines maritimen atlantischen Aerosols mit der gemessenen Größenverteilung auf der Nordseeinsel Föhr zeigt eine gute Übereinstimmung der Zusammensetzung. Damit ist eine Quellenzuordnung der gesammelten Aerosolfraktionen möglich.

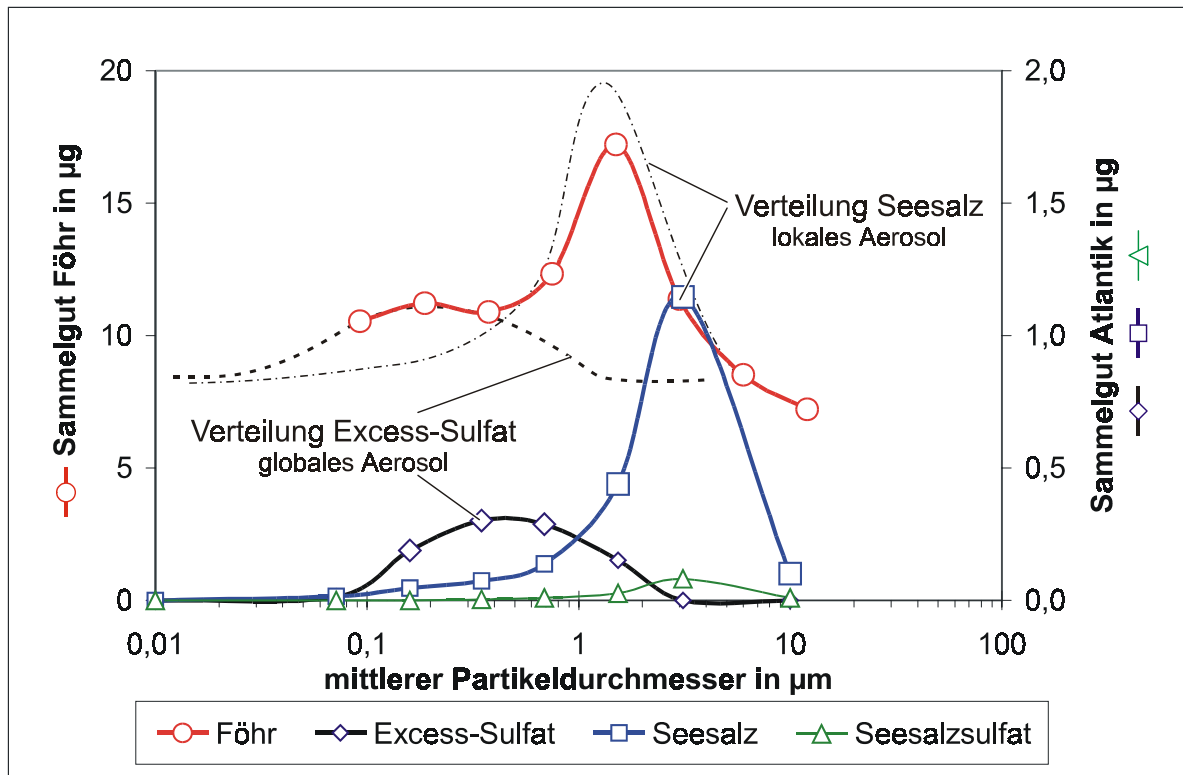


Bild 8.2-10: Quellenzuordnung der auf Föhr gesammelten Aerosole durch Vergleich mit der Aerosolgrößenverteilung und Quellenzuordnung über dem Atlantik gesammelter Aerosole [120] [130] (gestrichelte Linien: 1:1 Projektion der atlantischen Aerosolgrößenverteilung)

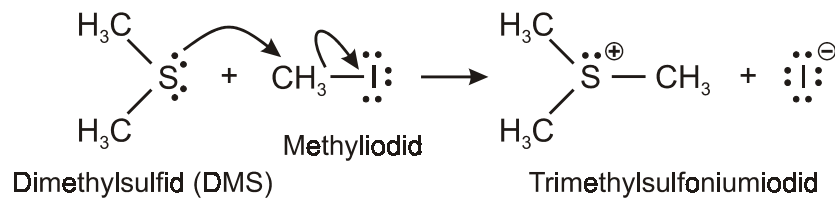
Sowohl in der Größenverteilung des Excess-Sulfates (Überschusssulfat vgl. Seite 113) als auch in der Größenverteilung des Seesalzes, ist ein Maximum zu erkennen. Der Verlauf der auf Föhr gemessenen Aerosolgrößenverteilung zeigt entsprechende Maxima auf, die als Excess-Sulfat und Seesalz gewertet werden können.

Die Unterschiede der Sammelmenen der im Bild 8.2-10 wiedergegebenen Größenverteilungen ist vor allem die Folge von unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten auf See. Die Entwicklung von Seaspray hängt wesentlich von der Windgeschwindigkeit ab, wobei mit zunehmender Entfernung zur See die Seaspray-Partikeldichte stark abnimmt [120] [130], so dass die Entfernung des Aerosolsammlers zum Meer zu abweichenden Sammelmenen führt. Wesentlicher sind Einflüsse, die sich aus den unterschiedlichen Abscheidewahrscheinlichkeiten der Impaktoren ergeben (siehe Kapitel 12.3.3, Seite 241). Darüber hinaus ist die Bezugsgröße Luftfeuchtigkeit während der gravimetrischen Bestimmung der Sammelmenen relevant (vgl. [130] und Kapitel 12.3.5.3, Seite 247).

Excess-Sulfat gehört zu den sekundären Aerosolen, die nach dem Seaspray die zweitgrößte Quelle für das maritime Aerosol darstellen (siehe Bild 8.2-2, Seite 92 und Bild 8.2-10). Das Excess-Sulfat entsteht aus biogenen Schwefelverbindungen, wie Schwefelwasserstoff,

Dimethylsulfid und Schwefeldioxid. Quantitativ überwiegt Dimethylsulfid, das in großen Mengen aus den Meer in die Stratosphäre eingetragen wird. Durch Oxidation der biogenen Schwefelverbindungen entstehen Schwefelsäureaerosole. Das resultierende Aerosol – Excess-Sulfat – ist ubiquitär vorhanden und bestehen aus flüssigen kleinen Teilchen, die Wasser aufnehmen können und somit eine breite Größenverteilung aufweisen. Aufgrund der geringen Größe beträgt die Lebensdauer bis zu zwei Jahre. Damit ist das Excess-Sulfat nicht der lokalen Quelle Meer zuzuordnen [120] [131].

Aus Tabelle 6.2-3 (Seite 65) geht hervor, dass Schwefelverbindungen sowohl weiche Nukleophile als auch weiche Elektrophile bilden können, die in der Lage sind, mit Iod zu reagieren. Besonders das starke Nukleophil Dimethylsulfid kann Iodalkane (Iod-VOHC) unter Ausbildung von Sulfoniumionen angreifen. Es ist somit zu erwarten, dass im Excess-Sulfat Iod in Form von Trimethylsulfoniumiodid und anderen Alkyl-Dimethylsulfoniumiodid-Derivaten vorliegt.



Aufgrund der geringen Größe der Excess-Sulfat-Aerosole und der gemessenen Aerosolgrößenverteilung muss angenommen werden, dass nicht unerhebliche Mengen des sekundären Aerosols in die Filterapparatur nach dem Impaktor eingetragen wurden. Demgegenüber ist der Anteil des Seesalzes, der in die selektiven Filter eingetragen werden konnte, als gering einzustufen. Die Hauptmenge des Seesalzes ist schon in der zweiten bis vierten Impaktorstufe abgeschieden worden, so dass die folgenden drei Stufen – bis auf einen geringen Rest – das verbleibende Seesalz abgeschieden haben. Für das Excess-Sulfat gilt das nicht. Hier liegt das Maximum vor der letzten Impaktorstufe. Da das Seesalz aufgrund der Größe eine geringe atmosphärische Lebensdauer aufweist, ist dieser Teil des Aerosols der Quelle Meer zuzurechnen.

Es hat somit eine quellenspezifische Selektion der Aerosole im Impaktor stattgefunden. Das Iod aus dem Meer wird größtenteils im Impaktor abgeschieden, während das globale Iod mit wesentlichen Anteilen in den selektiv wirksamen Filtern eingetragen wird. Damit erfüllt diese Messung die Vorgaben aus Kapitel 8.2.2 (Seite 91).

8.2.7.3 Beurteilung der Penetration

Das Filtersystem unterscheidet nicht zwischen ^{129}I und ^{127}I . Isotopieeffekte sind nicht relevant. Aufgrund der identischen Eintragszeit der Iod-Isotope bestehen keine Unterschiede im Sorptionsverhalten. Unterschiede in den absoluten Mengen der Iod-Isotope sind nicht von Bedeutung, da keine Vorbelegung mit Iod in der Filterapparatur besteht.

Die ^{127}I -Penetration im Vergleich zur ^{129}I -Penetration fällt durch die selektiven Filter und Aktivkohleeinheiten für ^{127}I höher aus. Dieses liegt ursächlich in chemisch unterschiedlichen Iod-Spezies, die aufgrund des Impaktors eine quellenspezifische Trennung erfahren und im folgenden Filterteil eine weitere Verschiebung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse zur Folge hatten. Flüssige Aerosolpartikel – wie das Excess-Sulfat – erfahren aufgrund der Kapillarkräfte im Faserfilter eine höhere Penetration als die festen Partikel des Seesalzes. Dennoch ergibt sich auch für Excess-Sulfat-Iod eine endliche Abscheidewahrscheinlichkeit durch die Bildung von Sulfat-Agglomeraten, durch chemische Umsetzung im Filtersystem mit basischen Aerosolen und durch Bildung von Ammoniumverbindungen.

Eine stärkere ^{127}I -Penetration gegenüber ^{129}I ist auch von WERSHOFEN [123] beobachtet wurden. Das Abweichen der ^{129}I - und ^{127}I -Penetration wurde als Folge der unterschiedlichen Mengen an ^{127}I und ^{129}I gewertet. Dies ist nur dann ein zulässiger Schluss, wenn aufgrund der Unterschreitung der Nachweisgrenzen eine Penetration nicht ermittelt werden konnte. Dies war jedoch nicht der Fall. Bemerkenswert an der Arbeit von WERSHOFEN [123] war die Beobachtung, dass die ^{127}I -Penetration mit steigender Luftfeuchtigkeit zunahm. Ab einer Luftfeuchtigkeit von über 80 % sollte der Filter nicht mehr betrieben werden, da aufgrund der ^{127}I -Penetration eine sichere ^{127}I -Erfassung nicht mehr als möglich erschien. Statt einer Penetrationskorrektur nahm WERSHOFEN jedoch nur eine „Fehlerabschätzung“ vor. Die angegebenen Fehler zeigen deutlich, dass die ^{129}I -Penetration wesentlich geringer ausgefallen ist. Leider wurden die dazugehörigen Luftfeuchtigkeiten nicht dokumentiert.

Tab. 8.2-12: Von WERSHOFEN geschätzte Fehler der Aerosolfractionen durch Penetration entstanden [123]

	maximaler relativer Fehler durch Penetration verursacht			
	¹²⁹ I		¹²⁷ I	
Fraktion:	anorganisch	organisch	anorganisch	organisch
Analysen Nr.:	%	%	%	%
1	–	–	–	–
2	55	–	17	–
3	–	–	50	–
4	–	–	–	–
5	13	14	25	20
6	11	–	–	53
7	–	–	–	26
8	16	–	24	9
9	27	9	10	31
10	–	–	13	43

Tab. 8.2-13: Von WERSHOFEN geschätzte Fehler abweichend von der normalen Messunsicherheit durch Penetration entstanden [123]

	maximaler relativer Fehler des Gesamtgehaltes	
	¹²⁹ I	¹²⁷ I
Analysen Nr.:	%	%
1	–	–
2	–	–
3	–	–
4	–	42
5	–	10
6	–	36
7	–	16
8	–	–
9	–	23
10	–	25

Aufgrund des fehlenden Impaktors konnte WERSHOFEN [123] weder die Zusammensetzung des Aerosols, noch deren Quelle bewerten. Die Abscheidung der größeren Aerosole erfolgte aufgrund der guten Verfügbarkeit von 0,4 µm Nucleopore-Membranen. Legt man in die Aerosolgrößenverteilung die Nucleopore-Membran als Abscheidungsgrenze, so erkennt man, dass die Grenze zwischen den Maxima der Seesalzteilchen und dem Excess-Sulfat liegt.

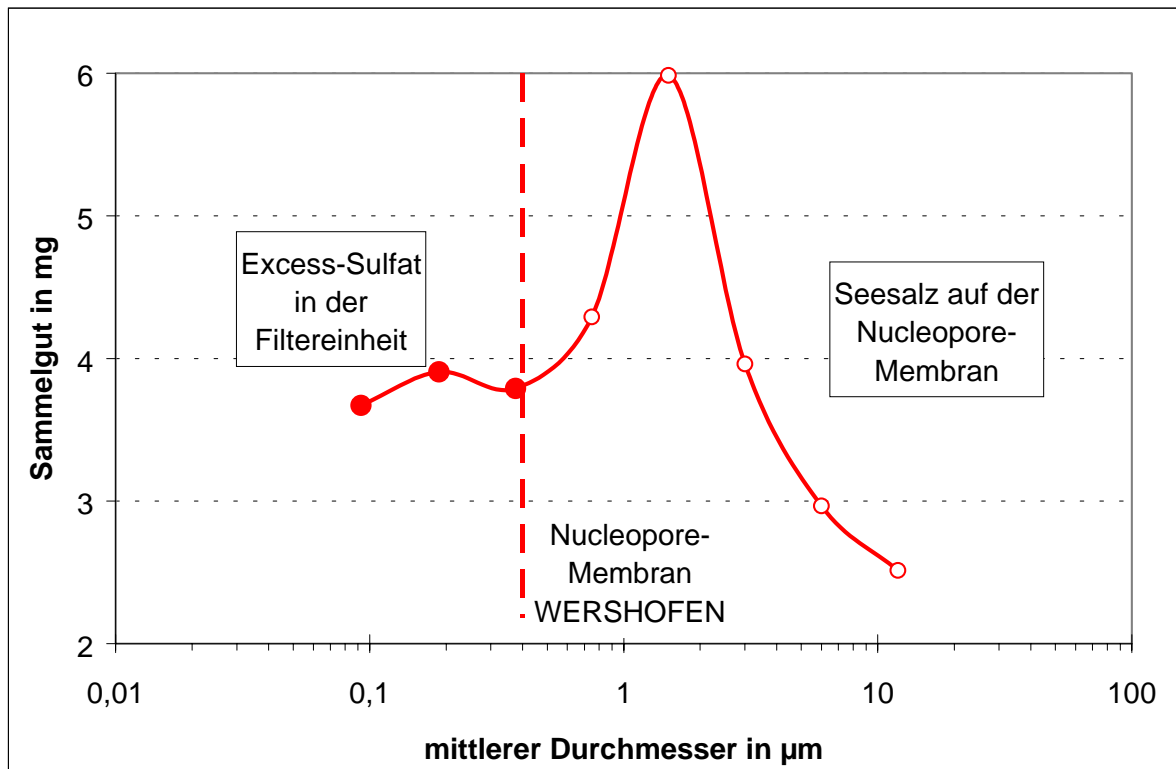


Bild 8.2-11: Excess-Sulfat-Fraktionierung mittels Impaktor oder Nucleopore-Membran

Da das Excess-Sulfat ubiquitär vorliegt, ist es auch von WERSHOFEN [123] im selektiven Filter mit einem typischen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis erfasst worden. Geht man davon aus, dass ab einer Entfernung von 10 km zur Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe (WAK) ein Einfluss der WAK- ^{129}I -Emissionen nicht mehr messbar waren, sollte sich hauptsächlich das Excess-Sulfat in den Messungen widerspiegeln.

Vergleicht man die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse um die WAK mit denen auf Föhr, zeigt sich eine gute Übereinstimmung ab einer WAK-Entfernung größer 5 km. Nur die hohen Messunsicherheiten der WAK-Messungen schränken die Aussage ein, so dass nicht eindeutig auf Excess-Sulfat geschlossen werden kann. Die nicht aufgezeigten Fehlerbalken in der Grafik entsprechen Fehlern größer als 100 % und können nicht dargestellt werden. Die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der Partikel größer als 1 µm in den WAK-Messungen sind

aufgrund der schlechten Abscheidewahrscheinlichkeiten nicht zu bewerten (Kapitel 8.2.3.2, Seite 96).

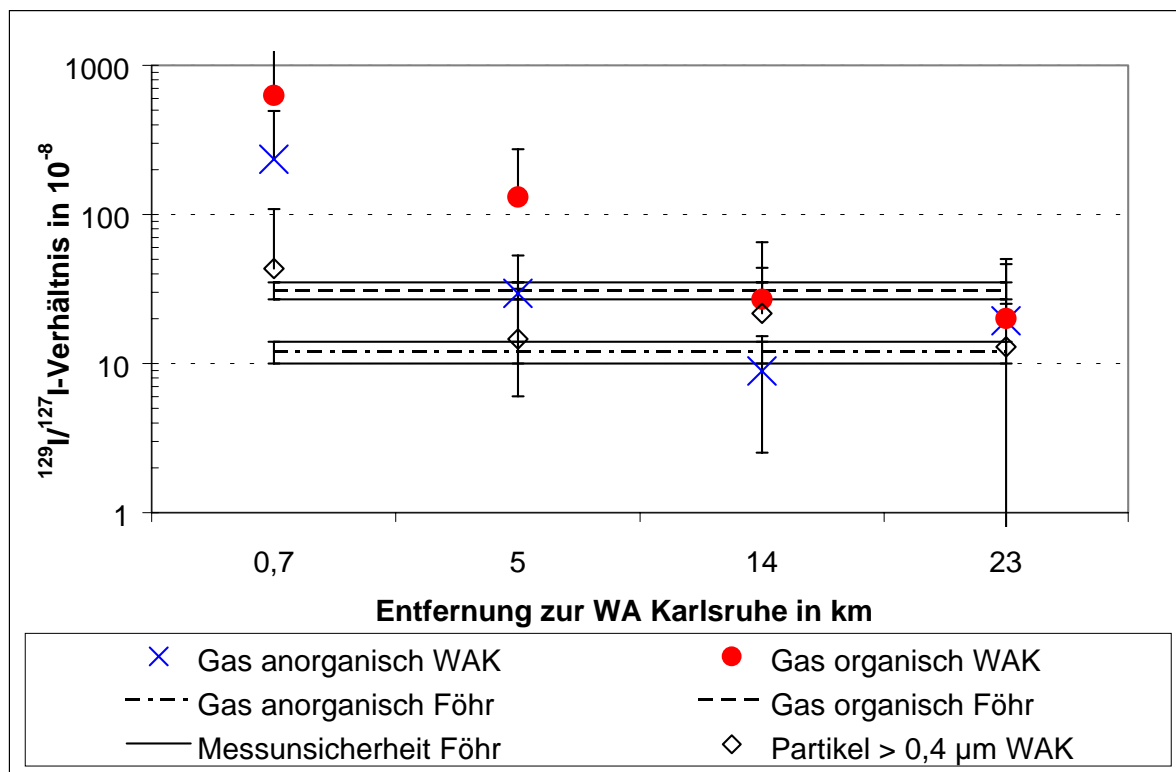


Bild 8.2-12: Vergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in der Umgebung der WA Karlsruhe [123] mit denen auf der Nordseeinsel Föhr

Die Messungen von WERSHOFEN [123] zeigen, dass das Verfahren auch auf typisch städtische Aerosolzusammensetzungen angewandt werden kann, wenn die Nucleopore-Membran durch einen Impaktor ersetzt wird und die Penetration durch Berechnung korrigiert wird. Durch den Ersatz der Radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) durch AMS- und ICP-MS-Messungen würde die Messunsicherheit soweit reduziert, dass selbst die wenig unterschiedlichen Daten von WERSHOFEN [123] eine ausreichende Signifikanz zur Beurteilung der Unterschiede hätten.

8.2.7.4 Beurteilung der chemischen Selektivität des Filtersystems dieser Arbeit

Die Aufteilung der in das Filtersystem eintretenden Iod-Spezies in anorganisch und organisch ist nicht quantitativ erfolgt. Dennoch hat eine Aufspaltung von chemisch unterschiedlichen Iod-Spezies stattgefunden. Dies ist an der Veränderung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in den selektiven Filtern und den Aktivkohleeinheiten zu erkennen. Wäre eine vollständige Aufspaltung der Iod-Spezies in anorganisch und organisch erfolgt, hätte man in den Aktivkohleeinheiten zueinander ähnliche $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse

finden müssen. Die abweichenden $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse innerhalb der anorganischen und organischen Filterfraktion sind das Ergebnis einer überlagerten Abscheidung von flüssigen und gasförmigen Aerosolen.

Aufgrund des unvermeidbaren Transportes von Luftfeuchtigkeit durch die Filterapparatur (16 ml m^{-3} bei 20°C und 90 % Luftfeuchtigkeit) konnten vor allem flüssige Aerosole verlagert werden. Die damit verbundene Iod-Penetration führte auch in den imprägnierten Aktivkohleeinheiten zu unterschiedlichen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen (siehe Bild 8.2-7, Seite 108 und Bild 8.2-9, Seite 109). Die Unterschiede der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse zwischen der Aktivkohle und der Einheit der selektiven Filtern, sind nicht mit der Penetration zu erklären. Die Selektion zwischen anorganischem und organischem Iod war somit dominierend für die gemessenen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in der Filterapparatur ohne Impaktor.

Da das Excess-Sulfat vermutlich über die Luftfeuchtigkeit im Filtersystem verlagert wird, tritt der Penetrationsprozess unabhängig vom Sammelstandort auf. Excess-Sulfat ist global verteilt und erfährt nur über die unterschiedliche Aufnahme an Wasser abweichende Größenverteilungen. Somit ist ein relativer Vergleich der als organisch und anorganisch charakterisierten Iod-Spezies zwischen unterschiedlichen Standorten – trotz Penetration – möglich. Bedingung ist, dass ein Großteil des Excess-Sulfates im Impaktor verbleibt, da dann der Einfluss der Luftfeuchtigkeit geringer ausfällt.

8.3 Der ^{129}I -Austausch zwischen Atmosphäre und Hydrosphäre

Die Auswertung der Aerosolsammlung auf der Nordseeinsel Föhr zeigt, dass der Einfluss des Meeres dort auf den ^{129}I -Gehalt in der Luft gravierend ist. Das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis im Regen ist nicht über das global verteilte Excess-Sulfat zu erklären. Erst das höhere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis in der Partikelphase größer als $0,1 \mu\text{m}$ – der Messung Föhr – lässt die beobachteten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Regen plausibel erscheinen. Eine globale ^{129}I -Verteilung über Iod-VOHC erscheint aufgrund der geringen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in der Aktivkohle als wenig wahrscheinlich, auch wenn man die gasförmigen Emissionen der WAAs berücksichtigt. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass das Wechselspiel zwischen Partikeln und Gasen über mehreren Lebenszyklen zur weiträumigen ^{129}I -Verteilung in Europa beiträgt. Hierfür sprechen die nur geringfügigen Unterschiede der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse von Niederschlägen im Binnenland, Mittelgebirge und der Nordsee, die aus folgender Grafik entnommen werden können.

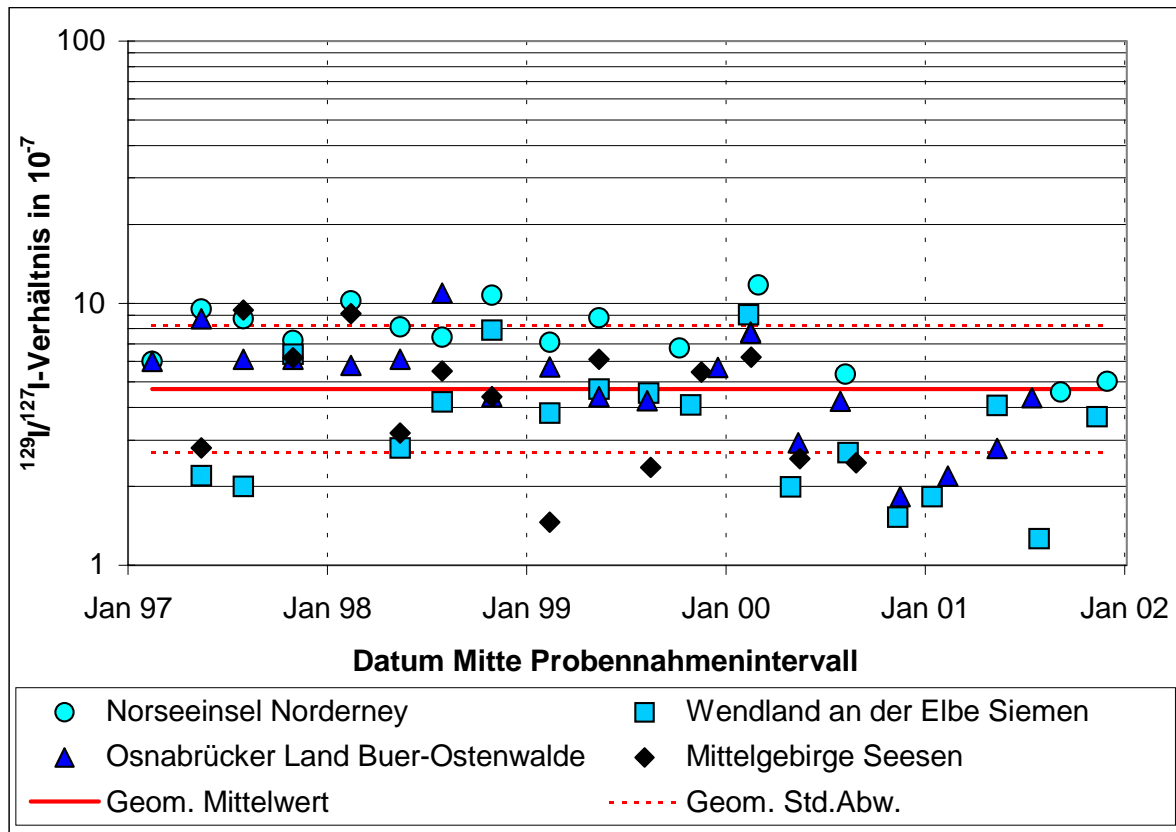


Bild 8.3-1: Zeitreihen der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Freilandniederschlag mit zunehmender Entfernung zum Meer [11] [30] (Einzelheiten siehe Kapitel 10.4, Seite 197)

An der Nordsee (Regen auf Norderney) ist jedoch ein signifikanter Einfluss des Seasprays auf die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse zu erkennen.

Der Einfluss der Seesalz-Partikel auf das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis und die Luftfeuchtigkeit nehmen mit zunehmender Entfernung vom Meer ab. Es kommt verstärkt zum Abtrocknen flüssiger und fester Aerosole. Die Folge ist, dass weniger Aerosole sedimentieren können und damit weniger aerosolgebundenes Iod der Luft verloren geht. Damit erhöht sich gleichzeitig der gasförmige Iod-Anteil, weil die Partikel-Gas-Wechselwirkungen zurückgehen. Das wiederum erlaubt einen weitreichenderen Transport von ^{129}I und ^{127}I , so dass mit zunehmender Entfernung von lokalen ^{129}I -Quellen, die Unterschiede in den $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen geringer werden.

Am Meer und im Binnenland ergeben sich unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Partikel- und Gasphase. Während am Meer Partikel größer als $1\ \mu\text{m}$ die ^{129}I -Verteilung dominieren, sind es im Binnenland gasförmige und kleine Aerosole mit Durchmessern unter $1\ \mu\text{m}$ (vgl. Bild 8.2-3, Seite 93). Darüber hinaus bleibt die wesentliche ^{129}I -Quelle das Seesalz, da ein Austrocknen von Aerosolen zu einer Remobilisierung von gasförmigem Iod führen kann. Wäre das nicht der Fall, müssten die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in gasförmigen

gen Aerosolen am Meer geringer als im Binnenland ausfallen. Messungen von der Nordsee bis zum Alpenraum mit der hier beschriebenen Filterapparatur sollten die hier entwickelten Thesen belegen können, soweit die Messungen innerhalb typischer und damit unterschiedlicher Aerosolgrößenverteilungen durchgeführt werden. Dieses wird eingehend im Ausblick diskutiert.

8.4 Die Pedosphäre

In der Pedosphäre tritt sowohl ^{129}I -Akkumulation als auch ^{129}I -Verteilung auf. Durch den Kontakt mit dem Boden werden die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse von Oberflächenwässern, Grundwässern und Pflanzen stark beeinflusst. Darüber hinaus besteht durch das Landschaftsbild und die unterschiedliche Landnutzung ein Einfluss auf Wolken- und Niederschlagsbildung [132]. Die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der Umweltkompartimenten, die im Kontakt mit dem Boden sind, lassen eine hohe Variabilität erkennen und sind zwischen zwei und sieben Größenordnungen gegenüber dem gemessenen prä nuklearen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis erhöht (vgl. Kapitel 5, Seite 42).

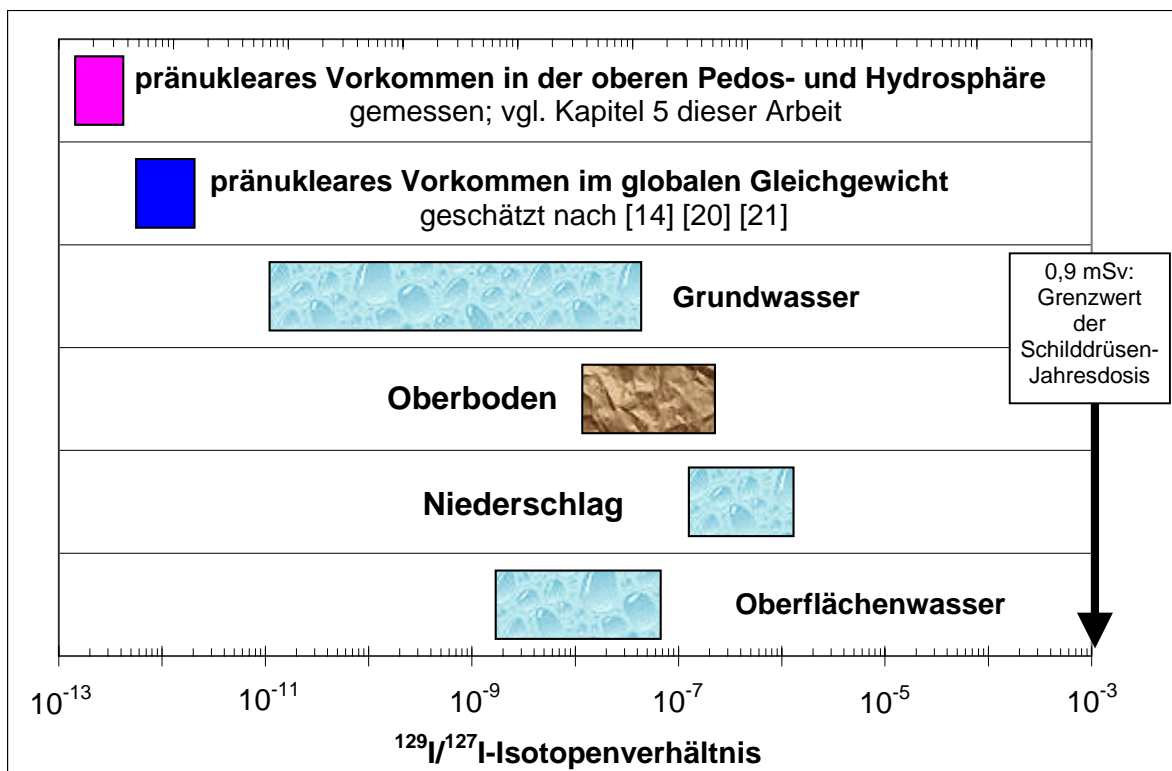


Bild 8.4-1: Niedersächsische $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der Pedosphäre im Vergleich zum prä nuklearen Verhältnis

Zur Erklärung der im Bild 8.4-1 gezeigten hohen Variabilität der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse bedarf es eines grundlegenden Verständnisses der Verlagerung von Nukliden im Boden. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich eingehend mit den wesentlichen

Wissensgebieten, die ein solches Verständnis ermöglichen. Ziel ist es, ^{129}I -Quellen und ^{129}I -Senken in der Pedosphäre zu erkennen. Hierdurch lassen sich Vorhersagen über die weitere Entwicklung der zunehmenden Kontamination durch ^{129}I treffen. Eine radiologische Relevanz ergibt sich nach der Strahlenschutzverordnung jedoch erst, wenn die Nahrung für das Kleinkind ein $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis von ca. 1×10^{-3} erreicht. Erst dann kann der Grenzwert der Schilddrüsen-Jahresdosis für das Kleinkind erreicht werden [11].

8.4.1 Allgemeines zur Verlagerung von Nukliden im Boden

Migration ist die Folge von Transport-, Austausch- und Umwandlungsprozessen. Transportprozesse sind grundsätzlich von der Hydrologie des Bodens abhängig. Erfasst man den Fluss von ein- und austretendem Wasser in einem Boden, so kann die Migration eines Wasserinhaltsstoffes im Boden dennoch nicht hinreichend beschrieben werden. Der Grund hierfür ist, dass – anders als in einem chromatographischen System – der Anteil an frei fließendem Fluid nicht konstant ist. Die unterschiedliche morphologische und mineralogische Zusammensetzung des Bodens führt zu einer hydrodynamischen Dispersion. Damit wird das in den Boden eintretende und austretende Wasser richtungs- und zeitabhängig in Fluidphasen unterschiedlicher Mobilität aufgespalten. Eine unüberschaubare, inhomogene Verweilzeitverteilung von Boden- und Wasserinhaltsstoffen ist die unmittelbare Folge. Chemische oder physikalische Umsetzungen sind aufgrund von Diffusions-, Kontakt- und Reaktionszeiten mitbetroffen. Dazu kommt erschwerend, dass neben der Infiltration von Wasser (Sickerwasserbildung) auch der entgegengesetzte Fluss durch Evaporation und Transpiration erfolgt. Lineare, unidirektionale oder bidirektionale Kompartimentmodelle [133] [134] führen deshalb bestenfalls innerhalb eines Horizontes zu brauchbaren Ergebnissen. Ohne die Berücksichtigung einer Vielzahl von Parametern ist eine Modellierung der Migration nicht möglich. Über die Komplexität der Parameterermittlung und der Methodik der mathematischen Modellbildung zur Beschreibung der Migration geben LUCKNER und SCHESTAKOW [133] einen umfassenden Überblick.

Aufgrund der hohen Anzahl der einfließenden Größen ist man darauf angewiesen Modellvorstellungen zu entwickeln, die auf charakteristische phänomenologische Beobachtungen und Messungen zurückgreifen. Bestimmungen von Mobilitätsfaktoren (K_d -Werte) berücksichtigen weder die thermodynamische Gleichgewichtslage zwischen Adsorption und Desorption noch die entsprechende Kinetik. Dazu sind die „Gleichgewichtseinstellzeiten“ meist zu kurz und die „Auslaugungslösungen“ nicht realistisch genug. Co-Adsorptionen werden ebenso wenig berücksichtigt, wie der Einfluss der Bodenentnahme und -behandlung

auf die Gleichgewichtslage. K_d -Werte sind nicht standardisiert und können deshalb nur selten miteinander verglichen werden. Das K_d -Konzept stellt somit kein geeignetes Modell dar, um „Migrations-Parameter“ zusammenzufassen. Der Stand des Wissens zur Sorptionsmodellierung für die Bewertung der Radionuklidmigration unter Berücksichtigung des K_d -Konzepts ist von Koß [135] beschrieben worden und belegt, dass dieses Konzept dennoch eine breite Anwendung erfährt.

Erst die plausible Erklärung gemessener Gehalte von Bodeninhaltsstoffen im Tiefenverlauf natürlicher Böden unter Berücksichtigung bodenkundlicher Besonderheiten ermöglicht einen substanziellen Erkenntnisgewinn über die Migration. Das lässt sich nur dann realisieren, wenn zwei Nuklide eines Elementes mit deutlich unterschiedlichen Mengen und Eintragszeiträumen auf natürliche Art und Weise über einen längeren Zeitraum in den Boden eingetragen wurden. Das ist für ^{129}I und ^{127}I der Fall.

8.4.2 Eignung von Iod-Isotopen zur Erforschung der Migration

Iod kommt mit Ausnahme von besonderen Einlagerungen nicht in der festen Erdkruste – dem Gestein – vor. Im Boden (verwittertes Gestein) ist Iod bis zu einigen mg g^{-1} zu finden. Mit zunehmender Tiefe nimmt der Gehalt jedoch ab. Damit ist die Quelle für Iod im Boden die trockene und nasse Deposition. Die globalen Kompartimentmodelle für stabiles Iod bestätigen dies [11] [30]. Iod kann damit grundsätzlich zur Untersuchung von durch Niederschläge in den Boden eingetragenen wasserlöslichen Nuklide und deren Migration herangezogen werden.

Aufgrund der langen ^{129}I -Halbwertszeit und der sicheren Analyse mittels AMS ist die Erfassung von anthropogenen ^{129}I bis in Bodentiefen von über 4 m möglich. Der anthropogene ^{129}I -Eintrag ergibt sich aus der Abweichung des intrinsischen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses vom prä nuklearen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis und aus der ^{127}I -Konzentration. Das natürlich gebildete und in den Boden eingetragene ^{129}I wird durch das prä nukleare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis wiedergegeben und ist somit quantitativ bedeutungslos für Migrationsaussagen (vgl. Kapitel 5.5, Seite 52).

Der Zeitraum für den anthropogenen Eintrag von ^{129}I begann Mitte der 1940er Jahre mit dem Manhattan-Projekt und dauert bis zum heutigen Tag an (siehe Kapitel 2.1, Seite 9). Der Eintrag von ^{127}I erfolgte – bei den untersuchten niedersächsischen Böden – seit dem Abschmelzen der Eismassen der letzten Eiszeit (Älteres Dryas des Weichsel-Spätglazials). Seitdem haben sich die Bodengroßlandschaften der Geestplatten und Endmoränen in Niedersachsen gebildet [136]. Berücksichtigt man, dass nach der letzten Eiszeit die niedersächsischen

Böden unter Frost standen und somit nur begrenzt Iod aufnehmen konnten, ist ein Eintragszeitraum von ca. 14.000 Jahren anzunehmen. Über quantitative Abweichungen der Gehalte für ^{127}I und ^{129}I im Tiefenverlauf eines Bodens können somit zeitliche Verläufe der Migration qualitativ beschrieben werden.

Kommt es zu spezifischen Iod-Bindungen im Boden ist die beobachtete Migration nur eingeschränkt auf andere Spurenstoffe übertragbar.

YOSHIDA et al. [137] untersuchten das Potenzial von neun Bodeneigenschaften, die einen positiven Einfluss auf eine spezifische Iod-Bindung haben sollten an 68 japanischen Böden. Folgende Bodeneigenschaften wurden auf ihre Funktion als Bindungsparameter in den Bodengruppen A bis I untersucht:

pH:	pH-Wert; H_3O^+ -Konzentration in $-\log(\text{mol l}^{-1})$
Fe:	Eisen-Gehalt in mmol kg^{-1}
KAK:	Kationenaustauschkapazität in meq kg^{-1}
Al:	Aluminium-Gehalt in mmol kg^{-1}
„FeO“:	Eisenoxid-Gehalt in mmol kg^{-1}
TN:	totaler Stickstoff-Gehalt in mmol kg^{-1}
TOC:	totaler, organischer Kohlenstoff-Gehalt in mmol kg^{-1}
„AlO“:	Aluminiumoxid-Gehalt in mmol kg^{-1}
AAK:	Anionenaustauschkapazität in meq kg^{-1}

- A ein Torfboden mit starker Anreicherung organischer Substanz (Dystric Histosol)
- B zwei Böden aus vulkanischen Aschen (grobkörnig) (Vitric Andosols)
- C 20 dunkle Böden aus vulkanischen Aschen mit schwarzem mullartigen Horizont (Andosol)
- D fünf unfruchtbare Böden mit starkem Wassereinfluss (Dystric Gleysols)
- E drei humusreiche, verlehnte und verbraunte Waldböden (Humic Cambisols)
- G 14 unfruchtbare Auen- und Küstenböden mit geringer Profildifferenzierung (Dystric Fluvisols)
- F zehn Böden mit niedriger Basensättigung und geringer KAK (Haplic Acrisols)
- H zehn unbestimmte Böden
- I drei sandige Böden mit grober Textur (Arensols)

Neben der Analyse der Bindungsparameter wurden ^{125}I iodid- und ^{125}I odat-Feststoff-Flüssigverteilungen zwischen destilliertem Wasser und den Böden vorgenommen. Aus den ^{125}I -Verteilungen wurden Mobilitätsfaktoren folgendermaßen ermittelt:

$$K_{ds} = \frac{\left([^{125}\text{I}]_{t=0} - [^{125}\text{I}]_{t=14d} \right) \cdot V}{[^{125}\text{I}]_{t=14d} \cdot M} \quad \text{Gl. 23}$$

K_{ds} : Durch Sorbtion ermittelte K_d - Werte in l kg^{-1}

$[^{125}\text{I}]_{t=0}$: Ausgangskonzentration an radioaktivem Iod oder Iodat

$[^{125}\text{I}]_{t=14d}$: Konzentration an radioaktivem Iod oder Iodat nach Fest - Flüssig - Verteilung

V : Volumen der flüssigen Phase in l

M : Masse des trockenen Bodens in kg

Die ermittelten K_d -Werte sind an dieser Stelle als Mobilitätsfaktoren zu bezeichnen, da sie nur den Übergang von der flüssigen Phase in die feste Phase darstellen. Erst wenn die Fest-Flüssig-Verteilung durch Adsorption, der Fest-Flüssig-Verteilung durch Desorption entspricht, genügen die K_d -Werte dem K_d -Konzept [135]. YOSHIDA et al. [137] führten jedoch nur Adsorptions-Experimente durch. Dennoch könnten, aufgrund der relativ langen Verteilungszeiten von 14 Tagen, die ermittelten K_d -Werte zur Bewertung von Sorptionen herangezogen werden.

YOSHIDA et al. [137] berechneten und verglichen die Abweichungen linearer Korrelationskoeffizienten zwischen den Bindungsparametern und den ermittelten K_d -Faktoren von eins. Diese Methode ist aufgrund der unterschiedlichen Anzahl vergleichbarer Böden nur begrenzt aussagekräftig. So ist nur ein Boden (A) mit extrem hohem TOC-Gehalt untersucht worden. Eine gute Korrelation der TOC-Gehalte mit den K_d -Faktoren wird somit aufgrund eines Wertes unwahrscheinlich. Andere extreme Werte für Aluminium und Aluminiumoxid finden sich in den zwei untersuchten Böden B wieder. Dennoch zeigt die Korrelationsanalyse einige Auffälligkeiten zwischen Iodid und Iodat im Adsorptions-Experiment auf.

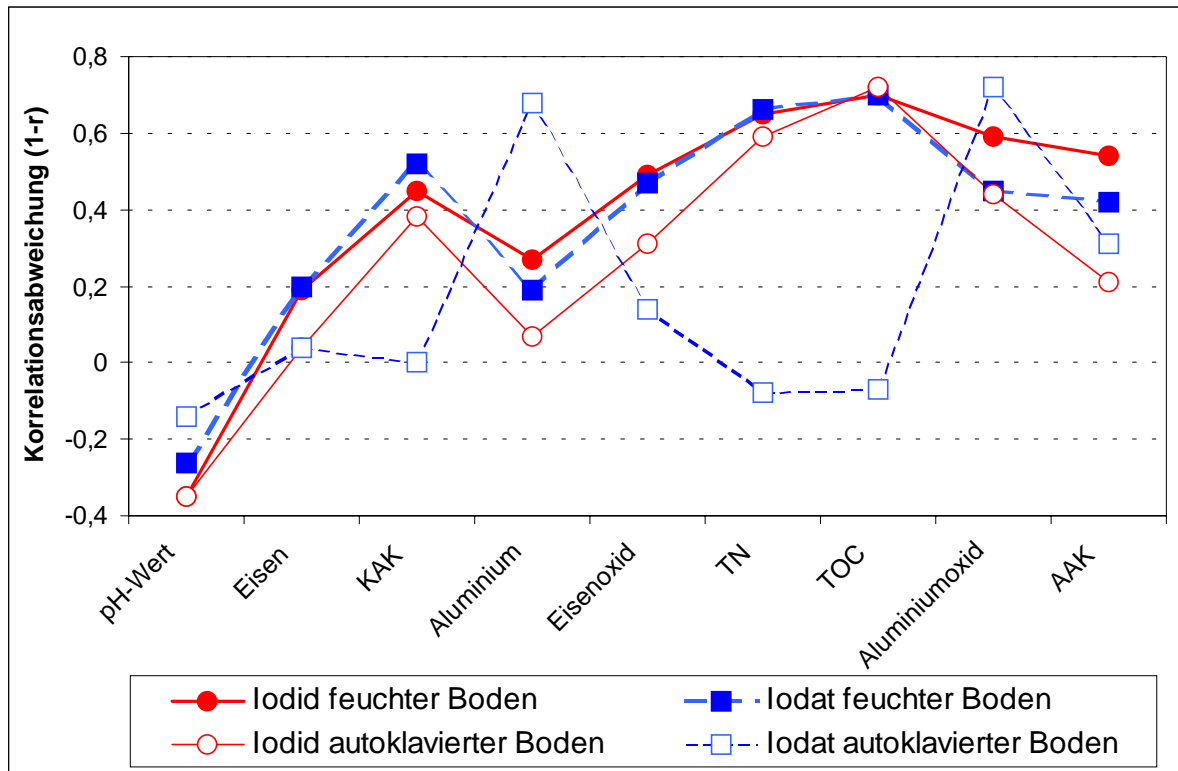


Bild 8.4-2: Korrelationsanalyse zwischen Bindungsparametern und K_d -Faktoren aus 68 japanischen Böden
 r = Multipler Korrelationskoeffizient

Aufgrund des Abtötens von Bakterien durch Autoklavieren konnten gute Korrelationen der K_d -Faktoren für Iodat mit der Kationenaustauschkapazität, den Eisen-Gehalten, den Stickstoff-Gehalten und den totalen organischen Kohlenstoff-Gehalten erzielt werden. Hieraus lassen sich aber keine eindeutigen Schlüsse ziehen, da das Autoklavieren einen massiven Eingriff in die Chemie und die makroskopische und mikroskopische Textur des Bodens bedeutet (70 Minuten bei 121°C im geschlossenen Gefäß). Darüber hinaus muss bezweifelt werden, dass das Iodat nach 14 Tagen im Boden noch als Iodat vorliegt. Ursache ist, dass der pH-Wert im Boden durch den Feststoff bestimmt wird. Der pH-Wert aber legt die Stabilität von Iodid und Iodat im Boden fest, so dass es zur gegenseitigen Umsetzung kommt. In der Regel sollte sich Iodid bilden, dies wird im Kapitel 8.4.3 (Seite 131) behandelt. Wenn das Autoklavieren dazu geführt hätte, dass der Boden – durch Änderung des Redox-Potenziales – nicht mehr in der Lage gewesen wäre, Iodat in Iodid zu überführen, ließen sich die extrem abweichenden Korrelationen erklären. Lediglich beim Experiment – Iodat und Autoklavieren – war es wahrscheinlich, dass Iod nur als Iodat im Boden vorlag.

Das Autoklavieren zeigt dennoch Änderungen der Korrelationskoeffizienten, die der Größenordnung der Abweichungen zwischen dem Korrelationskoeffizienten der Bindungs-

parameter entspricht. Damit ist eine spezifische Iod-Bindung zu verneinen, die über den Einfluss der Bodentextur, wie sie im Kapitel 8.4.7 (Seite 156) beschrieben ist, hinausgeht.

Normiert man die einzelnen Bindungsparameter und die Iodid- K_d -Faktoren vom kleinsten bis zum größten Wert in dem Bereich null bis eins, so lassen sich die Abweichungen der Bindungsparameter zu den K_d -Werten im Verlauf der Böden aufzeigen. Die dazu benötigten relativen K_d -Werte und relativen Bindungsparameter, die durch die Normierung entstehen, berechnen sich wie folgt:

$$K_{d_{\text{relativ}}} = \frac{(K_{d_i} - K_{d_{\text{min}}})}{K_{d_{\text{max}}}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 24}$$

In der folgenden Grafik sind die Böden mit abnehmenden K_d -Faktoren von links nach rechts dargestellt.

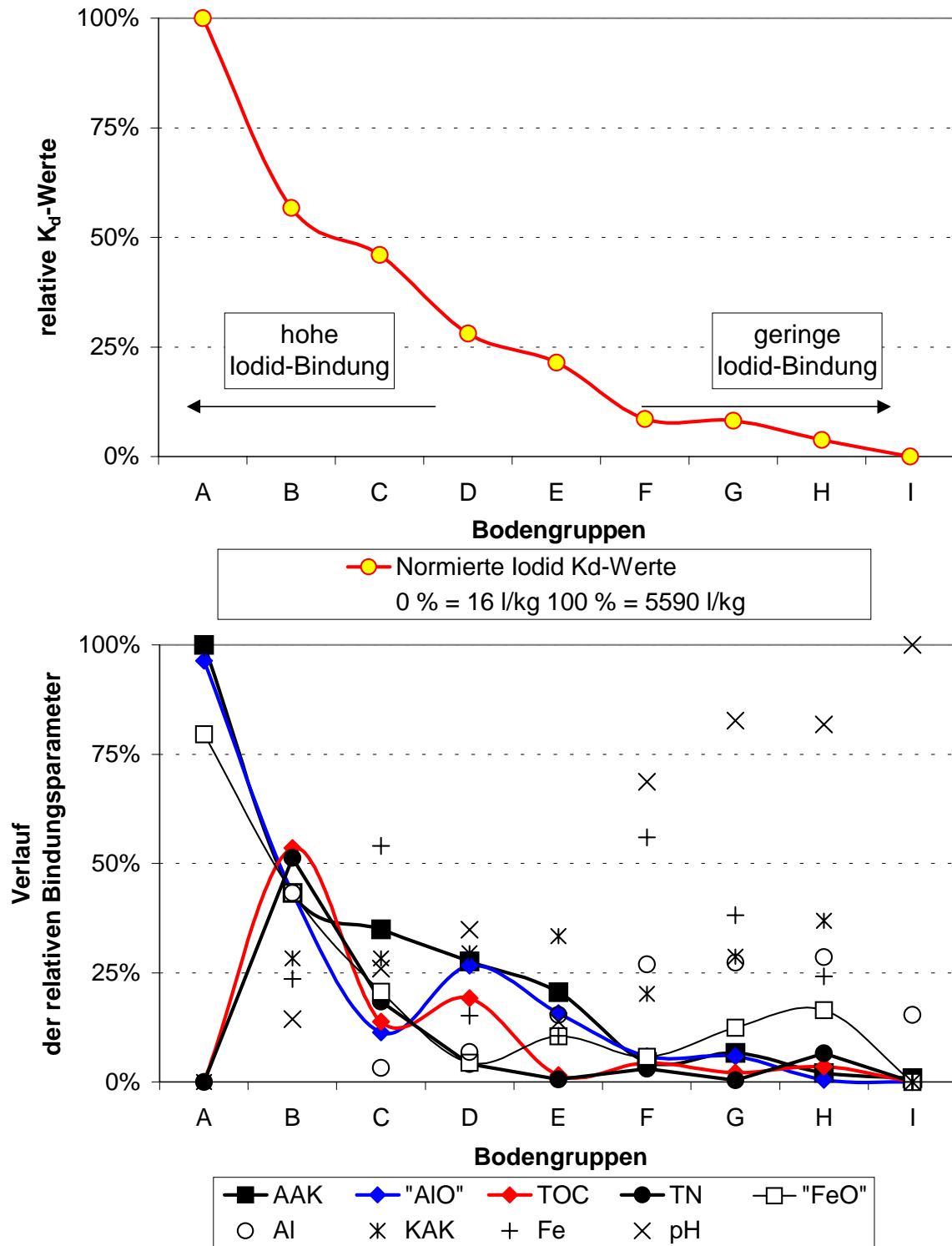


Bild 8.4-3: Verlauf der relativen Bindungsparameter und der relativen K_d -Faktoren innerhalb von Bodengruppen, die von A bis I nach fallender Iod-Mobilität sortiert sind

Die Grafik zeigt, dass es nur im Bereich kleiner K_d -Faktoren für die Bindungsparameter Anionenaustauschkapazität (AAK), Aluminiumoxidgehalt („AIO“), totaler organischer Kohlenstoffgehalt (TOC) und totaler Stickstoffgehalt (TN) eine gute Übereinstimmung mit

dem Verlauf der K_d -Faktoren besteht. Diese Korrelation ist aber nicht maßgeblich, da ja hier keine größere Bindung auftritt. Die hier entwickelte Korrelation entspricht nicht der von YOSHIDA et al., die oben bereits diskutiert wurde.

Es ist zu erklären, warum der Verlauf der K_d -Werte im Wesentlichen äquivalent zum Verlauf der Abweichungen zwischen K_d -Werten und Anionenaustauschkapazitäten ist (vgl. Bild 8.4-3). Die Anionenaustauschkapazität steigt mit der Anzahl an austauschbaren Anionen an und ist somit einer zunehmenden Iod-Bindung, welche durch zunehmende K_d -Werte beschrieben werden soll, entgegengerichtet. Damit muss bei zunehmenden Iodid- K_d -Werten die Anionenaustauschkapazität (AAK) abnehmen und die Differenz zwischen beiden Parametern wird größer.

Die AAK zeigt, dass ein Austausch zwischen ^{129}I und ^{127}I möglich ist, welcher der Verteilung zwischen Feststoff und Flüssigkeit entspricht. Damit sind spezifische Bindungen nur dort anzunehmen, wo die Abweichungen der Bindungsparameter vom Verlauf der K_d -Werte geringer ausfallen, als das für die AAK der Fall ist. Dies ist nur bei den Bodengruppen A ($n = 1$), C ($n = 20$), D ($n = 5$) und E ($n = 3$) zu beobachten. Die Bodengruppe C repräsentiert ein Drittel der hier diskutierten Böden. Der TOC-Gehalt der C Böden ist mit 70 g kg^{-1} der zweithöchste in dieser Untersuchung, so dass hier eine spezifische Bindung aufgrund des TOC-Gehaltes angenommen werden kann. Nur die Bodengruppe A besitzt einen höheren TOC-Gehalt von 213 g kg^{-1} . Alle anderen Bodengruppen erreichen TOC-Gehalte zwischen 3 g kg^{-1} und 51 g kg^{-1} . Berechnet man die mittleren Abweichungen zwischen Bindungsparametern und Iodid- K_d -Werten aller Böden mit der dazugehörigen Standardabweichung, entsprechend Gleichung 25 für den Bindungsparameter Anionenaustauschkapazität (AAK),

$$\Delta(AAK_{\text{relativ}}, K_{d\text{relativ}}) = \left| \left(\frac{(AAK_i - AAK_{\min})}{AAK_{\max}} \cdot 100 \right) - \left(\frac{(K_{d_i} - K_{d\min})}{K_{d\max}} \cdot 100 \right) \right| \quad \text{Gl. 25}$$

so ergibt sich folgendes Bild:

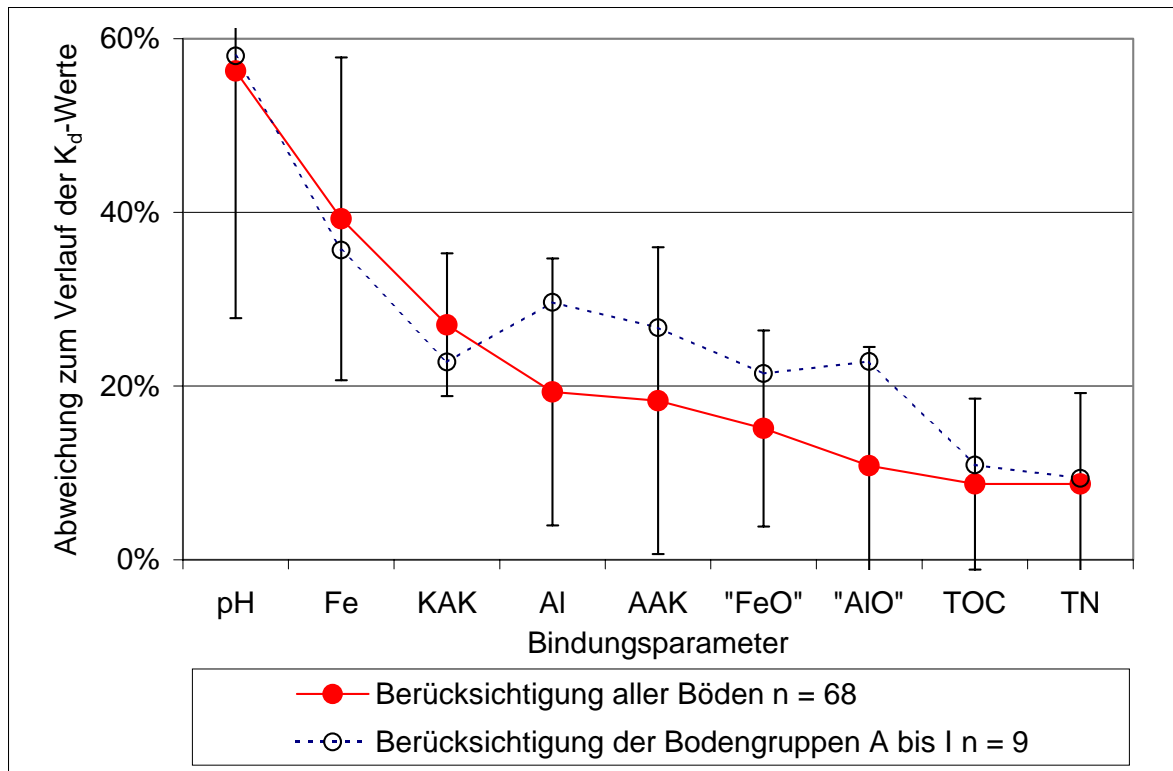


Bild 8.4-4: Veränderungen der Bindungsparameter- K_d -Werte-Korrelation beim Übergang Einzelwerte ($n = 68$) \leftrightarrow Mittelwerte ($n = 9$)

Aus dem Bild 8.4-4 ist zu entnehmen, dass die Abweichungen der Bodenparameter zum Verlauf der K_d -Werte einen anderen Gang aufweisen, wenn man die Bindungsparameter aller Böden ($n = 68$) als Grundgesamtheit betrachtet und nicht nur die Mittelwerte der Bindungsparameter je Bodengruppe ($n = 9$), wie es von YOSHIDA et al. durchgeführt wurde. Berücksichtigt man diesen Unterschied als Unsicherheit der unzureichenden statistischen Erfassung, kann man bestenfalls zwischen Bindungsparametern mit Abweichungen von unter und über 30 % unterscheiden. Das heißt, dass ein Einfluss auf die Iod-Bindungen im Boden durch TOC, N und „AlO“ besteht. Dieser Einfluss ist aber nicht signifikant verschieden von dem Einfluss der Anionenaustauschkapazität. Die AAK deutet auf eine unspezifische Iod-Bindung hin, die durch iodkonkurrierende Anionen aufgehoben werden kann. Auf der Grundlage der Untersuchung von YOSHIDA et al. sind somit spezifische Iod-Bindungen in Böden zu verneinen [137].

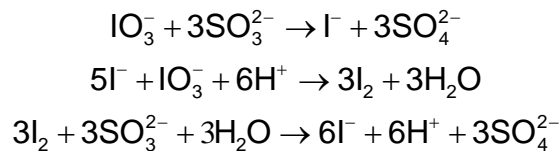
Auf dem K_d -Konzept beruhende Untersuchungen an technischen und natürlichen Tonmineralien deuten ebenfalls nicht auf spezifische Iod-Bindungen hin. Erst der Einsatz von HDPy^+ ermöglicht eine nennenswerte Sorption an Tonmineralien [138] [139]. Hiervon bleiben unterschiedliche Sorptionsraten durch unterschiedliche Bodentexturen unberührt.

Das K_d -Konzept kann nur eine Verteilung zwischen zwei Phasen darstellen. Die Migration entspricht jedoch einem Effekt, der aus der Verteilung zweier Phasen und der relativen Bewegung dieser Phasen zueinander entsteht. Es ist somit unmöglich, auf der Grundlage des K_d -Konzeptes Aussagen über die Iod-Migration zu machen.

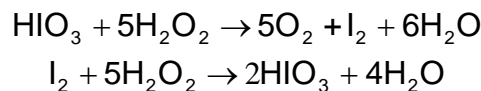
8.4.3 Die Stabilität einzelner Iod-Spezies im Boden

Um eine chemische oder physikalische Bindung von Iod am Boden beurteilen zu können ist es wichtig zu wissen, in welcher chemischen Form das Iod vorliegen kann. Die Kinetik bei der gegenseitigen Umsetzung von $I_2 \leftrightarrow$ Iodat \leftrightarrow Iodid ist nicht limitierend. Dies zeigte schon im Jahre 1885 H. LANDOLT mit seinen LANDOLTschen Zeitreaktionen und W. C. BRAY 1921 mit periodisch oszillierenden Reaktionen.

aus LANDOLTschen Zeitreaktionen:



periodische Reaktion von W. C. BRAY:



Entscheidend ist die thermodynamische Stabilität, die über den pH-Wert und das Redoxpotenzial im Boden bestimmt wird.

Trägt man das Redoxpotenzial in Volt über dem pH-Wert auf so ergeben sich Bereiche, in denen bestimmte chemische Iod-Spezies thermodynamisch stabil sind. Diese Auftragung wird als Eh/pH- oder POURBAIX-Diagramm bezeichnet und bezieht sich in der Regel auf Wasser unter Normalbedingungen ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C.}$, $p = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$).

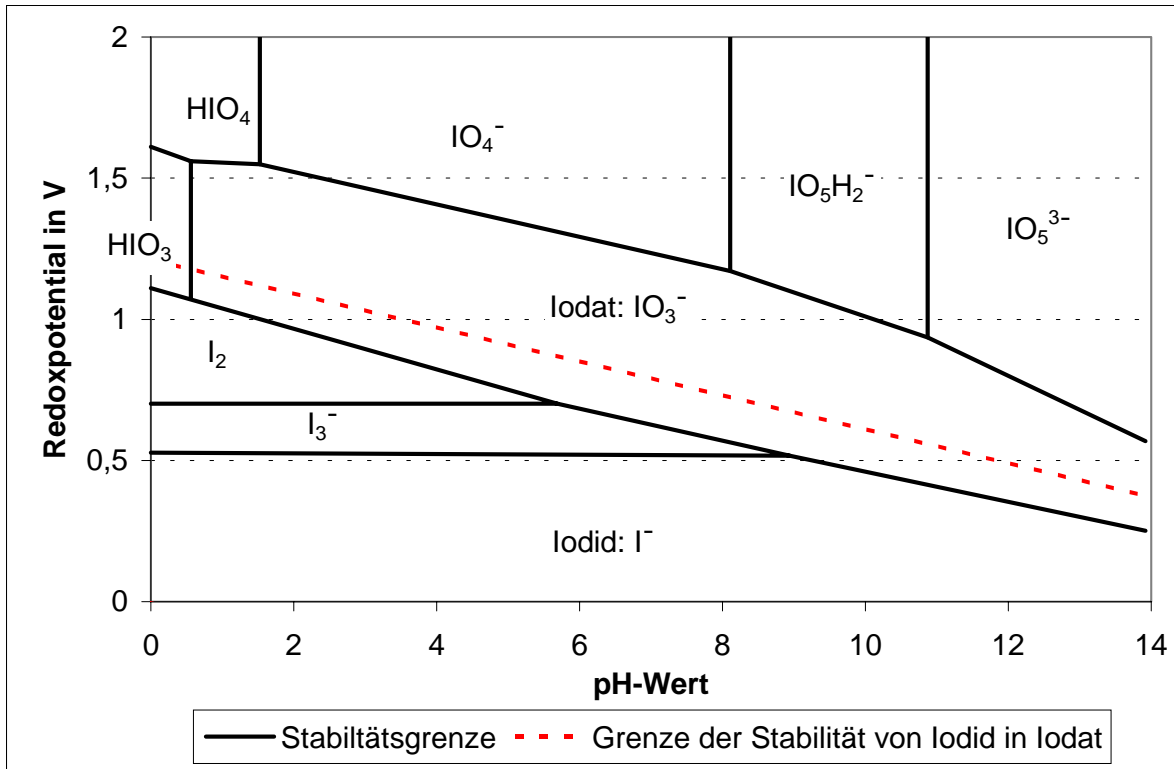


Bild 8.4-5: POURBAIX-Diagramm für Iod (T = 25 °C, p = 10⁵ Pa) [140]

In niedersächsischen Böden ist mit einer mittleren Bodentemperatur von 10 °C zu rechnen. Damit stellt sich die Frage, inwieweit die Temperaturdifferenz zu den Normalbedingungen (25 °C) sich auf das Redoxpotential und den pH-Wert auswirkt. Für das Redoxpotential gilt die NERNSTsche Gleichung:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi_J a_J^{\nu_J} \quad \text{Gl. 26}$$

E und E^0 : elektromotorische Kraft (EMK) und elektrochemisches Standardpotential

F : FARADAY -Konstante

z : Zahl der übertragenen Elektronen

a_J : chemische Aktivität der Substanz J ; $a_J \propto$ Konzentration

ν_J : stöchiometrischer Koeffizient

Danach sollte die elektromotorische Kraft (EMK = E) proportional zur Temperatur abnehmen. Das ist aber ein Trugschluss, da die Standard-EMK = E^0 ebenfalls temperaturabhängig ist. Es gilt:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -zFE^0 \\ &= \Delta H^0 - T\Delta S^0\end{aligned}\quad \text{Gl. 27}$$

$$E^0 = -\frac{1}{zF}(\Delta H^0 - T\Delta S^0) \quad \text{Gl. 28}$$

ΔG^0 : Standardwert der molaren freien Enthalpie einer Reaktion : Freie Gibbsenergie

ΔH^0 : Standardwert der molaren Enthalpie einer Reaktion

ΔS^0 : Standardwert der molaren Entropie einer Reaktion

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie (Gleichung 29) bei konstantem Druck (p), so erhält man Gleichung 30 als Ergebnis für die Temperaturabhängigkeit der EMK:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad \text{und} \quad \Delta G = -zFE \quad \text{Gl. 29}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{zF} \cdot \Delta S \quad \text{Gl. 30}$$

Es ist zu erkennen, dass die EMK mit Abnahme der Temperatur zu- oder abnehmen kann, je nachdem, ob die Reaktionsentropie ($\Delta_r S$) negativ oder positiv ist. Sind die Standard-Entropien (S^0) der Edukte und Produkte (J) bekannt, lässt sich die Änderung der EMK pro Kelvin mit der oben angegebenen Formel berechnen.

Es gilt:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= \sum_J \nu_J S_J^0; \quad 0 = \sum_J \nu_J J; \quad \nu_{\text{Edukte}} < 0, \nu_{\text{Produkte}} > 0 \\ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{zF} \cdot \Delta_r S^0\end{aligned}\quad \text{Gl. 31}$$

Streng genommen müssen alle an der Redoxreaktion beteiligten Stoffe mit ihren Entropien in die Berechnung eingehen. Näherungsweise können die Reaktionen als Halbzellenreaktionen berechnet werden, wobei die zur Oxidation notwendige Anzahl der Elektronen z entspricht.

Tab. 8.4-1: Berechnung der Abhängigkeit der EMK von der Temperatur [141]

Reaktion	ΔS	$z = e$	$1/zF$	ΔE in mV K^{-1}
$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2(\text{gas}) + 2\text{e}^-$	-34,1	2	$5,18 \times 10^{-6}$	-0,18
$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2(\text{fest}) + 2\text{e}^-$	110,5	2	$5,18 \times 10^{-6}$	0,57
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	222,6	6	$1,73 \times 10^{-6}$	0,39

Mit:

Verbindung (aquatisiert)	$\text{I}_2(\text{gas})$	$\text{I}_2(\text{fest})$	H^+	I^-	IO_3^-	H_2O
S^0 in kJ mol^{-1}	260,7	116,1	0,0	113,3	118,4	75,9

Die Berechnung zeigt, dass der Temperatureinfluss auf die Lage der Iod-Stabilitäten im Boden unerheblich ist. Die Redoxpotenziale erfahren durch die Temperaturabsenkung von 15 °C im Boden nur eine Abweichung von 4 % (- 0,002 mV bis 0,004 mV).

Die Abhängigkeit des pH-Wertes von der Temperatur ist über die Änderung der Gleichgewichtskonstante K_w der Autoprotolyse gegeben. Für 25 °C beträgt $K_w = 1,008 \times 10^{-14}$, woraus sich eine pH-Wert-Skalierung von 0 bis 14 ergibt. Bei 10 °C beträgt $K_w = 2,918 \times 10^{-15}$, so dass sich eine Skalierung von 0 bis 14,53 ergibt [142]. In einem POURBAIX-Diagramm bezüglich 10 °C Bodentemperatur verschieben sich die pH-Werte um 4 % zu höheren Werten. Für die im Boden zu erwartenden Redoxpotenziale und pH-Werte ergibt sich folgendes POURBAIX-Diagramm:

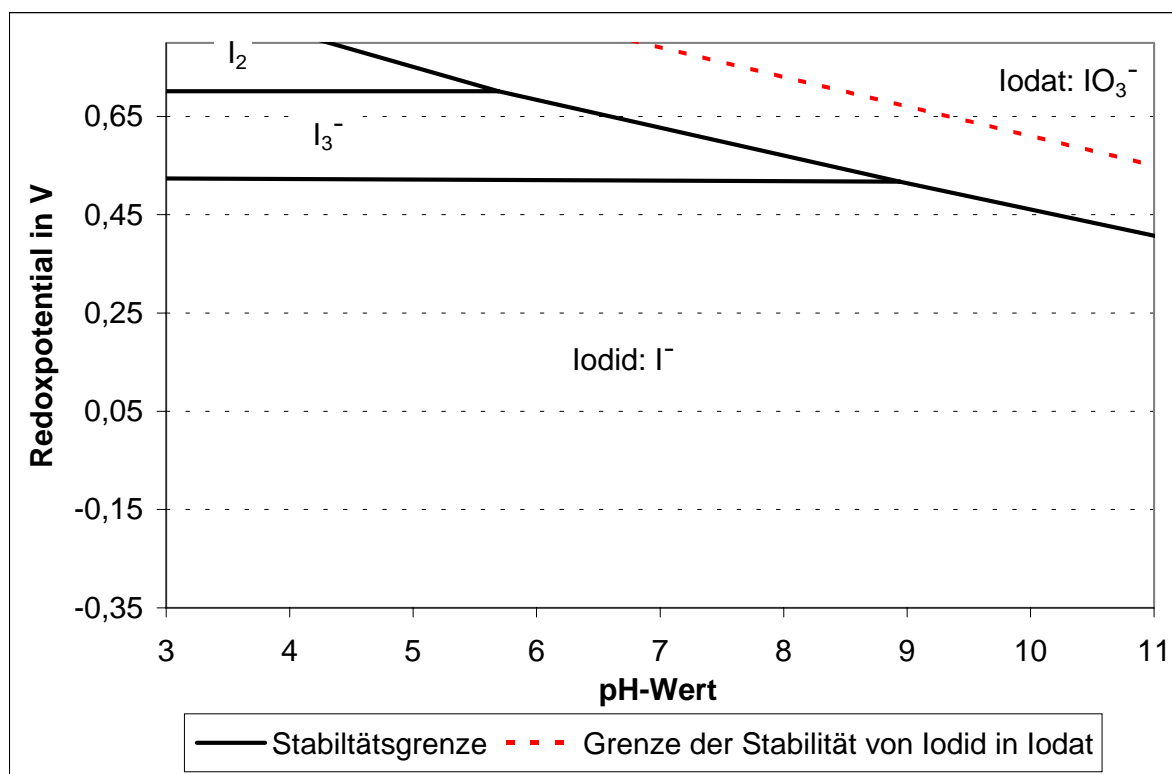


Bild 8.4-6: POURBAIX-Diagramm für Iod in Böden ($T = 10\text{ °C}$, $p = 10^5\text{ Pa}$); berechnet aus [140]

Das Redoxpotential im Boden hängt vom Sauerstoffangebot und dem pH-Wert ab. Je stärker der Boden wassergesättigt und alkalisch ist, desto negativer wird das Redoxpotential. Je saurer und besser belüftet der Boden ist, desto positiver ist das Redoxpotential. Das Redoxpotential liegt in Böden zwischen $-0,35\text{ V}$ und $+0,8\text{ V}$ und kann im Jahresgang Potenzialänderungen von $0,1\text{ V}$ bis $0,8\text{ V}$ erfahren (Wassersättigung, natürliche Bodenversauerung). Der pH-Bereich in Böden liegt zwischen 3 und 11. Böden mit einem pH-Wert kleiner als 4,9 gelten als stark sauer, während Böden mit einem pH-Wert von größer als 9,1 als stark alkalisch zu bezeichnen sind [143].

Aus dem Diagramm lässt sich erkennen, dass vor allem Iodid im Boden zu erwarten ist. In nicht wassergesättigten, sauren Böden kann ($\text{pH} < 6$) gasförmiges Iod entstehen, welches in weniger sauren und oxidierenden Böden als Polyanion zurückgehalten wird. Die Bildung von Iodat ist nur in der wassergesättigten Bodenzone zu erwarten, bei gleichzeitig hohem Redoxpotential, was nur in sauren Böden zu erwarten ist. Da das Iodat bevorzugt unter alkalischen Bedingungen entsteht, ist die Wahrscheinlichkeit für die Umsetzung von Iodid zu Iodat gering. Umsetzungen an der Bodenmatrix bleiben dennoch möglich, sollten aber im Bodenwasser wiederum zum Iodid führen.

8.4.4 Grundlagen der Migration

Um ein möglichst zutreffendes Modell der Migration zu erhalten ist es notwendig, grundlegende Mechanismen zu diskutieren. Es ist zweckmäßig, zwischen stofflichen Einflüssen am Bodenkörper und der Bewegung des in den Boden eingetragenen Bodenwassers zu unterscheiden (Transportphänomene).

Zu den Transportphänomenen zählen:

- Die Hydrologie
- Die hydrodynamische Dispersion
- Infiltration, Evapotranspiration und kapillare Aufstiegshöhe.

Zu den stofflichen Einflüssen zählen:

- Thermodynamik der Sorption
- Kinetik der Sorption
- Spezifische und unspezifische Sorption.

Unter Berücksichtigung der Transportphänomene und stofflichen Einflüssen, ergeben sich Vorhersagen über die Verteilungen von Radionukliden (Spurenstoffen) und den in höheren Konzentrationen vorliegenden stabilen Isotopen aus folgenden Punkten:

- Mechanismen der Akkumulation im Boden
- Unterschiedliche Akkumulation zwischen Spurenstoffen und vergleichbaren Nukliden höherer Konzentrationen
- Diskrepanz zwischen Eintrag und Gehalt im Boden
- Bewertung von Bodeneigenschaften und/oder optimalen Wahl von Böden zur Beprobung.

Im Folgenden werden die bisher genannten Punkte theoretisch abgehandelt.

8.4.4.1 Die Hydrologie

Die Hydrologie gibt Auskunft über Eintrag und Austrag von Wasser in und aus dem Boden. Eine Bilanzierung absoluter Wasserströme ist möglich. Die hydrologische Situation der Bundesrepublik Deutschland im langjährigen Mittel zeigt nachstehende Abbildung.

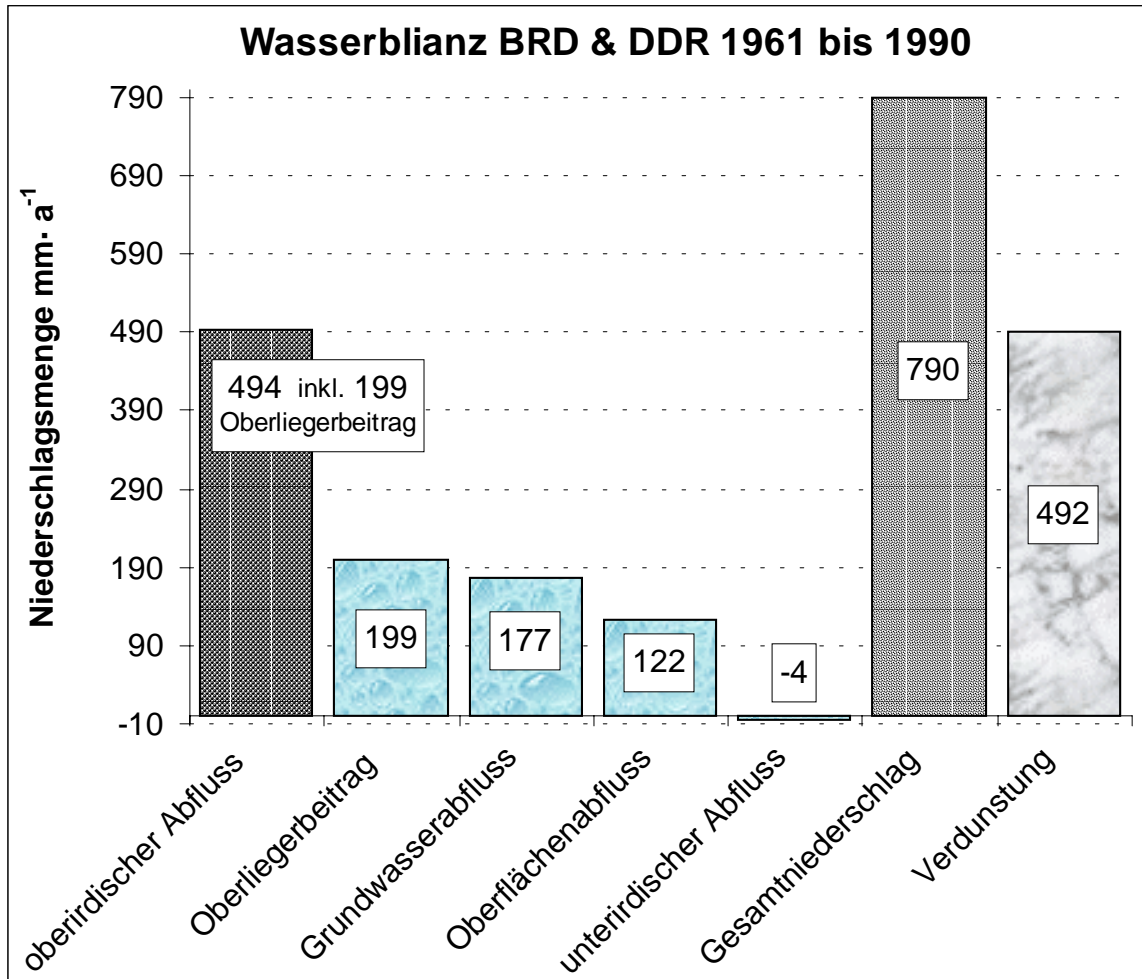


Bild 8.4-7: Abfluss und Wasserbilanz der Bundesrepublik Deutschland und der Deutschen Demokratischen Republik von 1961 bis 1990 [144] [145]

Aus Bild 8.4-7 geht hervor, dass der Gesamtniederschlag einen hohen Verdunstungsanteil beinhaltet (62 %), welcher in etwa der Summe der oberirdischen Abflüsse inklusive Oberliegerbeiträgen entspricht. Oberliegerbeiträge resultieren aus Abflüssen von Industrie, Haushalten, Grubenwässern und der Landwirtschaft, die nicht direkt aus Niederschlägen gespeist wurden. Die Daten geben wieder, dass nur 22 % des Niederschlagswassers über den Unterboden abfließt (Grundwasserabfluss). Rechnet man Oberflächenabfluss und Grundwasserabfluss zusammen, verbleiben nur 37 % des Gesamtniederschlages für längere Zeit im Boden. Die Verdunstung und der oberirdische Abfluss sind somit dominierend für die

Verteilung von Niederschlags- und Bodeneinhaltsstoffen. Eine Bilanzierung des Eintrages der Niederschlagsinhaltsstoffe in Ober- und Unterboden ist mit der Hydrologie allein unmöglich, da die Kontaktzeiten und Konzentrationsgradienten des Wassers entscheidend sind. Einen einheitlichen Fluss von oberirdischen und unterirdischen Wasseranteilen gibt es nicht, so dass ein stofflicher Austausch zwischen den Wasseranteilen – inklusive der Verdunstungsanteile – nur schwer zu bilanzieren ist. Neben den Bodeneigenschaften führt der Jahresgang der klimatischen Bedingungen zu abweichenden Anteilen an hydrologischen Strömen, wie es im Kapitel 8.4.4.3 (Seite 141) dargestellt wird. Der Einfluss der Bodeneigenschaften lässt sich über das Modell der hydrodynamischen Dispersion beschreiben.

8.4.4.2 *Die hydrodynamische Dispersion*

Aufgrund der nicht homogenen Verteilungen von Fluid und fester Phase ist die Erfassung der räumlichen und zeitlichen Stoffausbreitung über das Fluid nur näherungsweise möglich, wenn die Strömungsverhältnisse und die Verteilung der relevanten Nuklide im Fluid bekannt sind. Die hydrodynamische Dispersion ist ein Ansatz zur Beschreibung des inhomogenen Ab- und Zuflusses von Wasser im Boden. Die hydrodynamische Dispersion führt zu verschiedenen Intensitäten der Wasserbindung am Bodenkörper und damit zu unterschiedlichen Fluidphasen und Verweilzeitverhalten im Boden. Das Fluid (gesamtes Wasser) ist in Bodenwasser (feste Bindung am Bodenkörper), Grund- und Stauwasser (geringe Wechselwirkung mit dem Bodenkörper) und Sickerwasser (frei abfließendes Wasser) zu unterteilen. Darüber hinaus ist ein Teil des Wassers im Oberboden in der Bodenluft als „Luftfeuchtigkeit“ gebunden. Die Bodenluft ist in der Regel wassergesättigt, so dass die Bodentemperatur entscheidend für den Anteil der gasförmigen Fluidphase am Gesamtwasser ist.

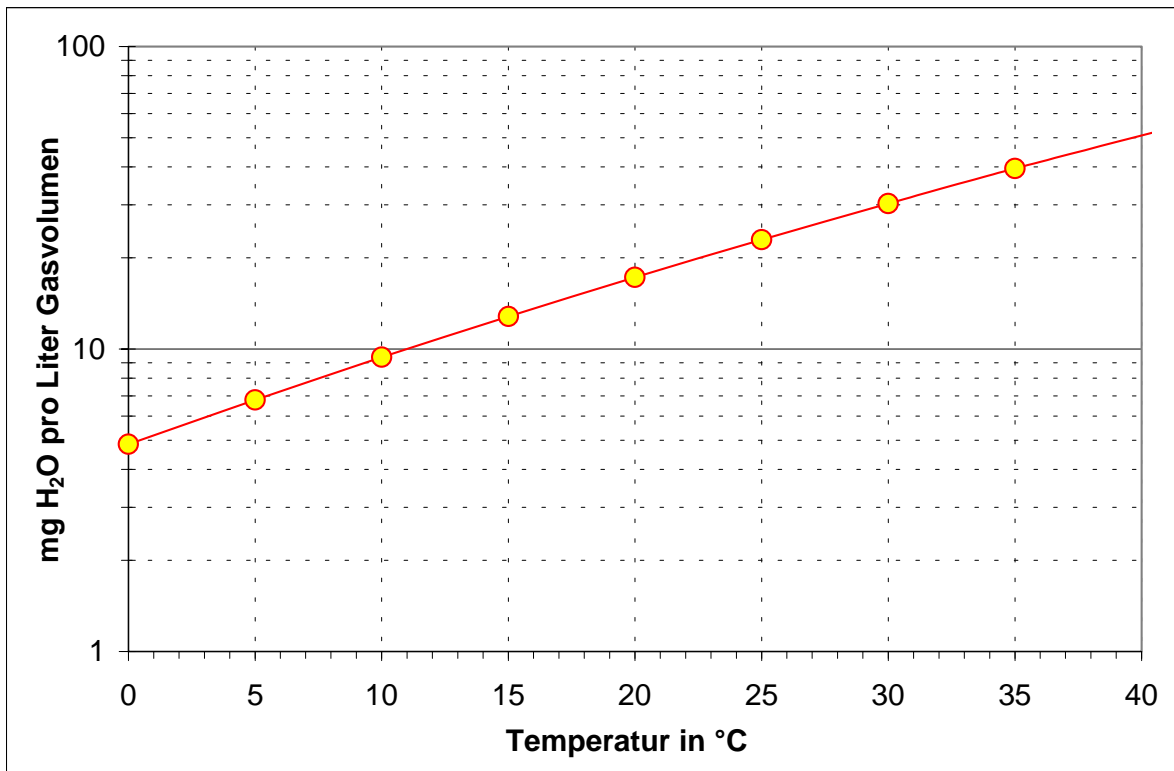


Bild 8.4-8: Abhängigkeit der Wassersättigung in Luft von der Temperatur
(berechnet aus [146])

Der Stoffaustausch zwischen den einzelnen Fluidphasen und der Gasphase resultiert aus diffusiven und konvektiven Vermischungen. Die hydrodynamische Dispersion verursacht eine unregelmäßige Stoffausbreitung im Boden und beinhaltet sowohl die molekulare Diffusion, als auch die mechanische, Korngerüst bedingte Dispersion (Textur des Bodens) [147]. Durch Änderungen der Bodentextur verändert sich die Fließgeschwindigkeit und das Verhältnis von Bodenkörperoberfläche zu frei abfließendem Wasser und Bodenwasser. Damit ändern sich alle Parameter, die zu einer Sorption und Migration von Bodenwasserinhaltsstoffen am Bodenkörper führen. Wesentlich ist, dass die hydrodynamische Dispersion in wasser-gesättigten Bodenzonen anders verläuft als in der nicht gesättigten Bodenzone. Die Folge sind unterschiedliche Migrationsmechanismen im Ober- und Unterboden. Entscheidend ist die unterschiedliche Film- und Kapillarkondensation, die von der Temperatur und dem Kontaktwinkel zwischen der kondensierten Fluidphase, der Feststoffoberfläche und der Bodenluft abhängt. Es gilt die KELVIN-Gleichung:

$$r_p = -\frac{2\sigma V_m \cos\theta}{RT \ln(p/p_0)} \quad \text{Gl. 32}$$

r_p : Radius der kleinsten noch gefüllten Pore

σ : Oberflächenspannung der kondensierten Phase

V_m : molares Volumen der kondensierten Phase

θ : Kontaktwinkel zwischen kondensierter Phase, gasförmiger Phase und Feststoffoberfläche

p : Partialdruck

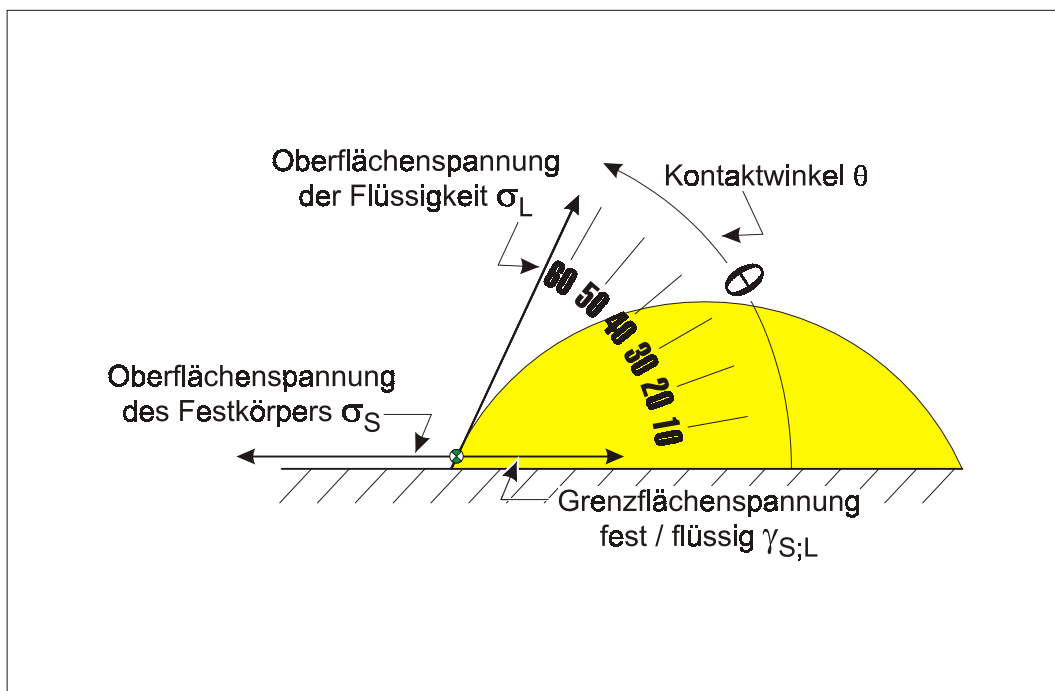


Bild 8.4-9: Kräftevektoren der Oberflächen- und Grenzflächenspannung

Mit zunehmender Bodentiefe werden immer größere Poren mit Fluid gefüllt, so dass sich der Anteil des frei durchfließenden Sickerwassers verringert und der Anteil, welcher an und aus den Kapillaren abfließt, sich erhöht. Im Oberboden ändern sich die konvektiven und diffusiven Stofftransportanteile mit der Änderung der Wassersättigung und Temperatur (Niederschlagsereignisse, Temperaturschwankungen etc.). Im Unterboden spielen Kapillaren eine untergeordnete Rolle. Da die gasförmige Fluidphase fehlt, verliert die KELVIN-Gleichung ihre Bedeutung. Die Kapillaren werden unabhängig von ihrer Größe gefüllt und bestimmen mit zunehmender Tiefe im Boden immer weniger die mikroskopischen Fluideigenschaften. Es resultiert ein stationärer Fluss, der im Oberboden auszuschließen ist. Dennoch gibt es auch im Unterboden Unterschiede in der Intensität der Wasserbindung an der Bodenmatrix. Im Unterboden kommt es zu einem mehr oder weniger wirksamen Verlust der

Fließeigenschaften bestimmter Wasseranteile. Ein Teil des gebundenen Wassers kann somit als Totwasser aufgefasst werden, welches nicht mehr in der Lage ist, zum konvektiven Stofftransport beizutragen. Hohe Totwasseranteile sind bei tonreichen Böden mit Kittgefüge zu beobachten. Das Totwasser stellt ein Analogon zum Kapillarwasser im Oberboden dar. Es verhindert die Migration von wasserlöslichen Bodeninhaltsstoffen als Diffusionsbarriere.

8.4.4.3 *Infiltration, Evapotranspiration und kapillarer Aufstieg*

Die Stärke der Wasserbindung kann mit der Saugspannung, welche zum Entfernen des Wassers aus den Boden notwendig ist, definiert werden. Die Saugspannung ist gleich dem Matrixpotenzial, welches alle auf das Wasser einwirkenden Effekte der Matrix berücksichtigt. Da das Matrixpotenzial dem Gravitationspotenzial (geodätisches Potenzial; positiv) entgegenwirkt, ist das Matrixpotenzial als negative Größe definiert. Das Gravitationspotenzial fördert die Tiefenverlagerung, das Matrixpotenzial die Immobilisierung. Der Gleichgewichtszustand zwischen Matrix- und Gravitationspotenzial beschreibt das hydraulische Potenzial des Bodens. Ist der Betrag des hydraulischen Potenzials positiv kommt es zur Infiltration, ist er negativ erfolgt der Wasserfluss entgegen der Schwerkraft.

Das Matrixpotenzial beinhaltet das sogenannte Kapillarpotenzial, das zur Beschreibung des kapillaren Aufstieges – von Wasser – durch Transpiration und Evaporation von Bedeutung ist. Transpiration beschreibt den Übergang des Wassers von der flüssigen in die gasförmige Phase an den Grenzflächen der Pflanze [148]. Hier sind vor allem der Sog im Wurzelraum und die zur Verdampfung zur Verfügung stehende Pflanzenoberfläche von Bedeutung. Evaporation ist die Verdunstung von Wasser unmittelbar von Wasserflächen, von unbewachsenen Erdoberflächen oder von benetzten Pflanzenteilen [149]. Beide Mechanismen zusammen werden als Evapotranspiration angesprochen, wobei der Einfluss der Transpiration in der Regel überwiegt.

In der wassergesättigten Bodenzone ist ausschließlich das Kapillarpotenzial für die Ausbildung von Diffusionsgrenzschichten entscheidend. In der nicht wassergesättigten Bodenzone ist zusätzlich ein Gaspotenzial (piezometrisches Potenzial) gegeben. Das Gaspotenzial hat einen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Infiltration im Oberboden. Das osmotische Potenzial berücksichtigt zusätzlich inhomogene Salzgehalte im Boden. Erst die Kombination von Teilpotenzialen ermöglicht die Ermittlung eines angenäherten Gesamtpotenzials, welches als Wasserpotenzial bezeichnet wird. Das Wasserpotenzial (negativ bzw. die Wasserspannung positiv) soll darüber hinaus die Pflanzenverfügbarkeit von

Bodenwasser richtig widerspiegeln. Folgendes Bild gibt die Änderung der Wasserspannung mit der morphologischen Zusammensetzung im Boden wieder:

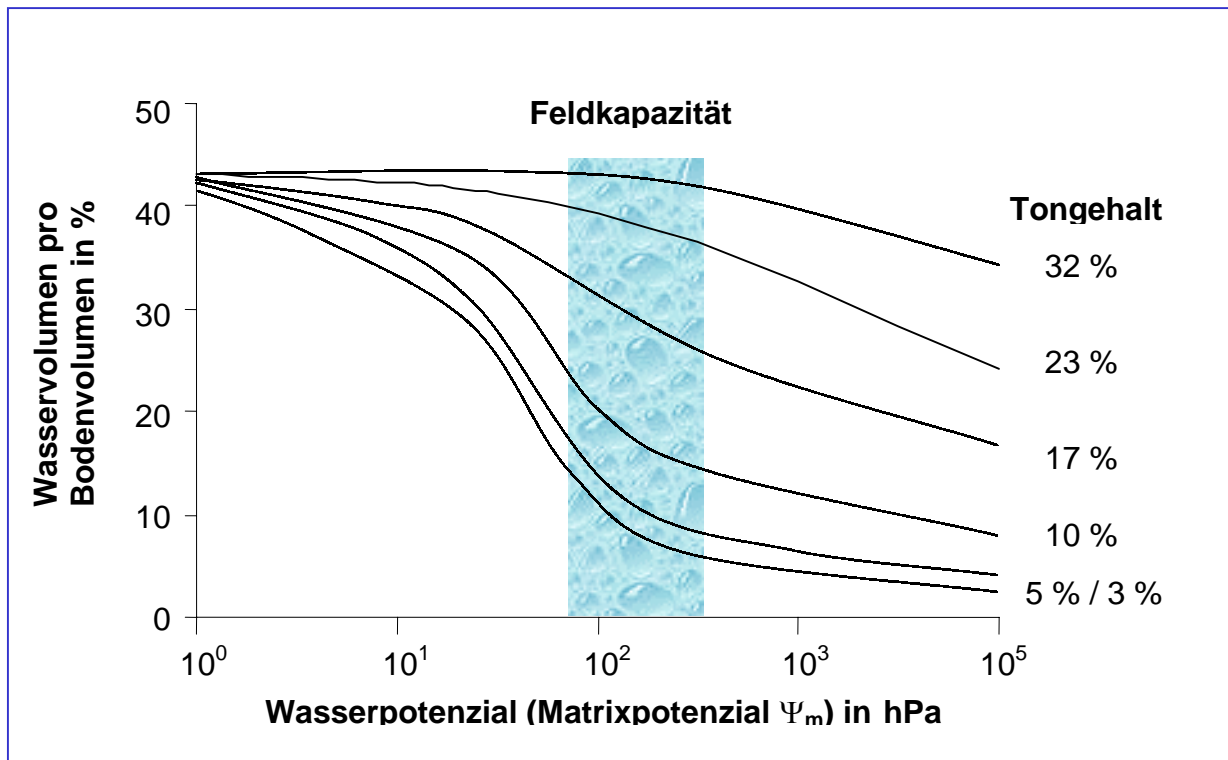


Bild 8.4-10: Zusammenhang zwischen morphologischer Zusammensetzung des Bodens und dem Wassergehalt im Oberboden [143]

Es ist zu erkennen, dass sich bei gleichem Wasserpotenzial der Wassergehalt mit Zunahme der kleinsten Fraktion an verwittertem Gestein (Ton < Schluff < Lehm < Sand) überproportional erhöht (vgl. Kapitel 8.4.7, Seite 156). Der mit Feldkapazität gekennzeichnete Bereich entspricht dem Matrixpotenzial, welches typischerweise in realen Böden gefunden wird. In diesem wichtigen Bereich wirkt sich eine Veränderung des Matrixpotenzials, je nach Tongehalt, sehr unterschiedlich auf den Wassergehalt aus. Die Infiltrationsraten nach Niederschlagsereignissen, die einer Störung der Potenzialgleichgewichte gleichkommen, variieren je nach der Morphologie der Böden unterschiedlich stark. Dies entspricht dem Ergebnis der Überlegungen zur hydraulischen Dispersion.

Wird das Potenzialgleichgewicht gestört, indem z.B. Wasser an der Oberfläche verdunstet, so sinkt das hydraulische Potenzial, da das Gravitationspotenzial sich nicht ändert. Es kommt in der nicht wassergesättigten Bodenzone zu einem Wasserfluss von unten nach oben. Die Auftragung der maximal zu erwartenden Aufstiegshöhe über der Aufstiegsrate (mm Wassersäule pro Tag) für Böden unterschiedlicher Morphologien zeigt sowohl die Stärke des

Flusses, als auch den Tiefenbereich, aus dem der Fluss gespeist wird, an. Der Tiefenbereich, der den aufwärts gerichteten Fluss speist, ist die kapillare Aufstiegshöhe.

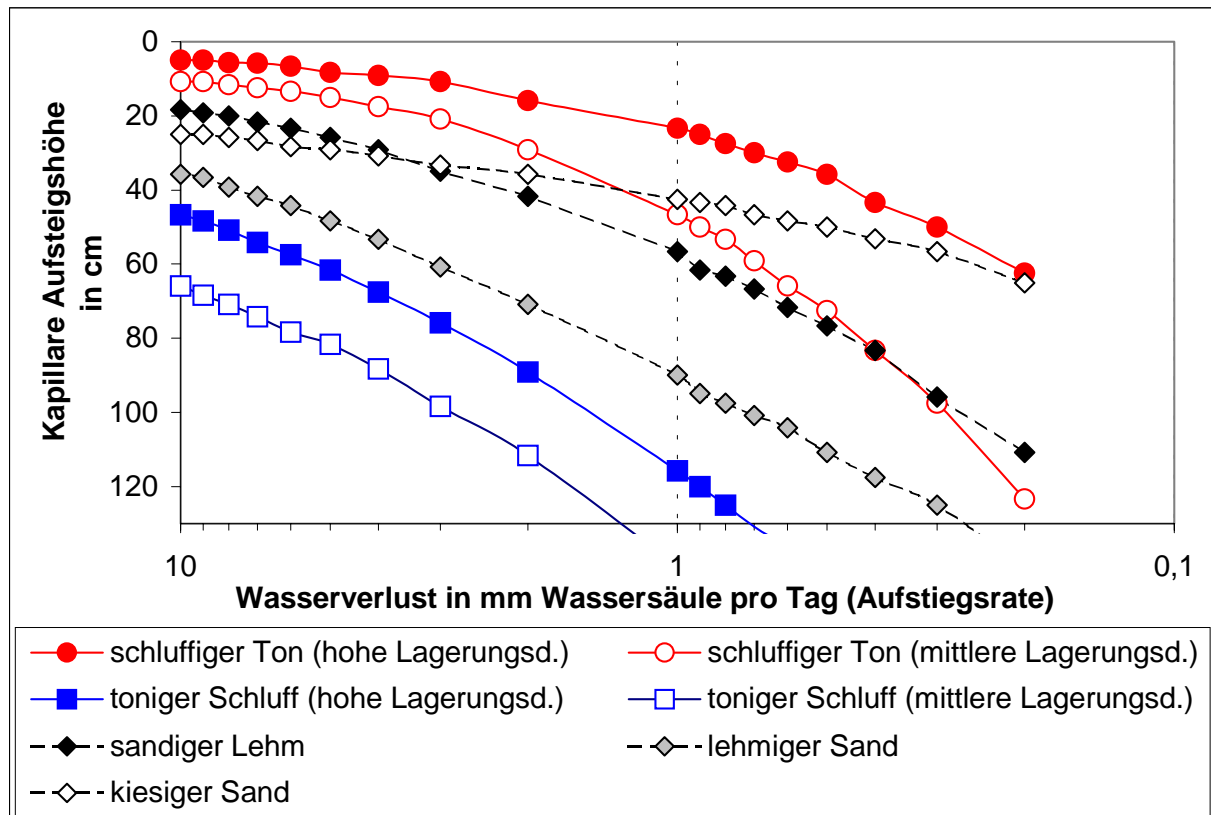


Bild 8.4-11: Beziehung zwischen kapillarer Aufstiegshöhe und Aufstiegsrate verschiedener Böden bei optimal nutzbarer Wasserkapazität im Wurzelraum (nWK= 70 %) [150]

Je geringer das Porenvolumen im Boden ist (Sand > Schluff > Ton), desto höher ist die Aufstiegsrate und desto kleiner ist die kapillare Aufstiegshöhe. Ist das Porenvolumen aufgrund einer höheren Lagerungsdichte geringer, führt das ebenfalls zu einer Zunahme der Aufstiegsrate und einer Abnahme der kapillaren Aufstiegshöhe.

Für die Akkumulation, die nur innerhalb der kapillaren Aufstiegshöhe stattfinden kann, bedeutet dies, dass der Tiefenbereich der Akkumulation von wasserlöslichen Bodeninhaltsstoffen mit größer werdendem Porenraumvolumen zunimmt, aber die Effektivität aufgrund des geringeren aufwärts gerichteten Wasserflusses kleiner ausfällt.

Dies gilt allerdings nur dann, wenn vergleichbare Wurzeln vorliegen. Ist der Boden nur im Oberboden durchwurzelt, wird über die Transpiration ein Großteil der Niederschlagsmengen aus dem Oberboden entfernt. Der Anteil des in den Unterboden infiltrierten Wassers wird dann minimal. Es resultiert ein „kurzgeschlossener“ Wasserkreislauf im Oberboden, der eine Migration in den Unterboden verhindert. Liegen die für die Transpiration verantwortlichen Wurzeln in der wassergesättigten Bodenzone (Unterboden), ist der Anteil des in den

Unterboden infiltrierten Regenwassers größer, da ein Wasserkreislauf im Oberboden von der weniger wirksamen Evaporation dominiert wird. Es resultiert eine geringere Akkumulation und eine höhere Migration in tieferen Bodenschichten.

Der Einfluss der klimatischen Verhältnisse auf die Akkumulation und Migration ist ebenfalls nicht zu vernachlässigen. Hier spielt vor allem das Evapo-Transpirationspotenzial im Verhältnis zu den Niederschlagsmengen eine entscheidende Rolle.

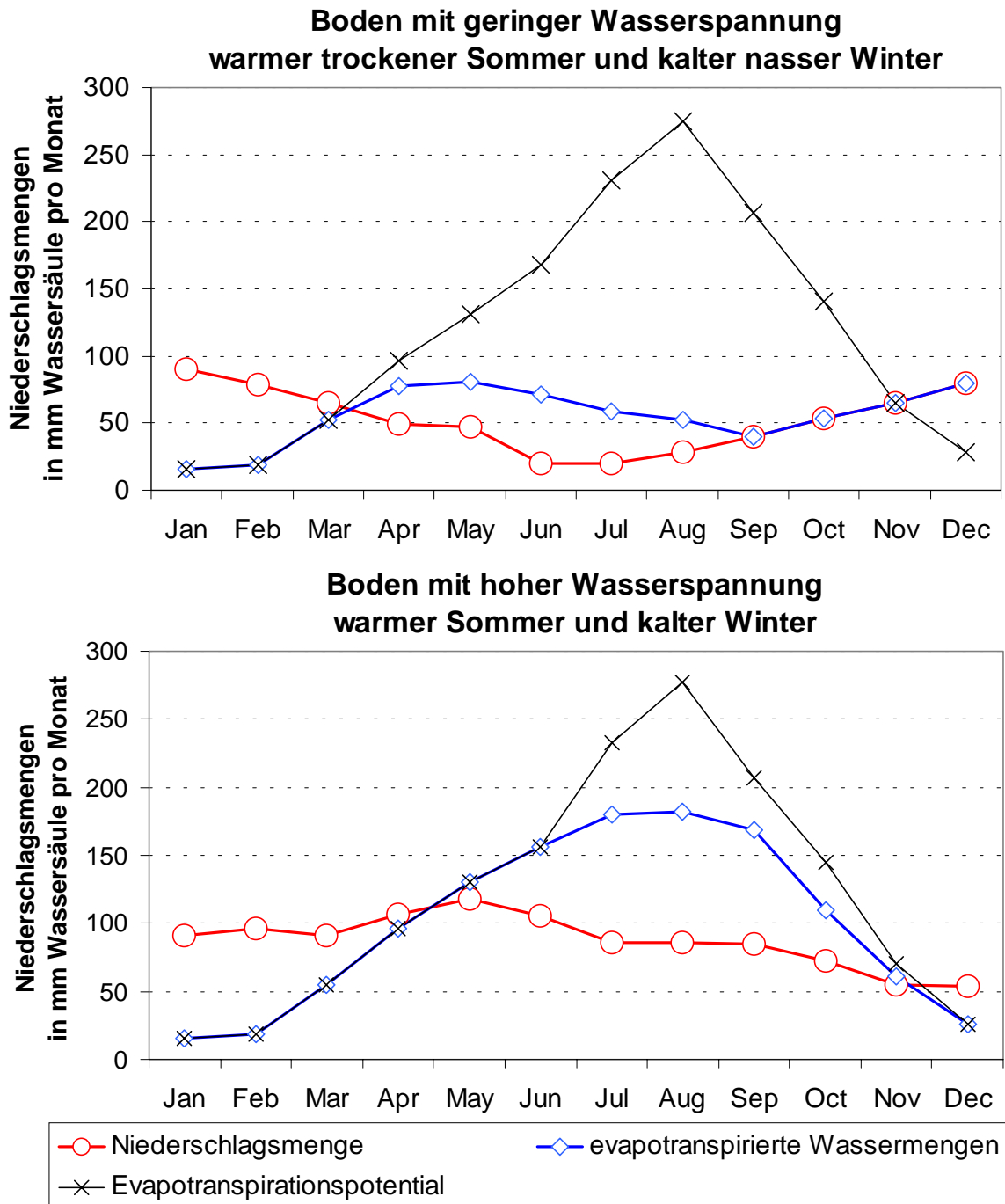


Bild 8.4-12: Jahrgang der Evapotranspiration und Infiltration bei unterschiedlichen Böden und klimatischen Bedingungen [151]

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Bewegung des Fluids im Boden eine Verlagerung von Bodenwasserinhaltsstoffen in die Tiefe und aus der Tiefe – in Abhängigkeit von der Durchwurzelung – ermöglicht. Dies ist der Fall im Bereich der kapillaren Aufstiegshöhe. Bei gleicher Durchwurzelung ist dennoch die Bewegung der Fluidphasen nicht identisch und somit auch nicht die Verlagerung von Bodenwasserinhaltsstoffen. Zur Beurteilung der Migration ist neben den Fluidströmen, auch die Wechselwirkung der zu betrachtenden Stoffe mit dem Bodenkörper zu beschreiben. Auch hier ist der Einfluss innerhalb der kapillaren Aufstiegshöhe und innerhalb der wasserungesättigten Bodenzone am größten und kann über Sorptionsmechanismen beschrieben werden.

8.4.4.4 *Thermodynamik der Sorption*

Die Immobilisierung von in den Boden infiltrierten Nukliden kann über unterschiedliche Bindungs- und Sorptionsmechanismen erfolgen. Bei der Bildung des Adsorbates (Adsorptionskomplex) aus dem Adsorbens (adsorptionsaktiver Feststoff) und dem Adsorptiv (adsorbierender Stoff) wird – negative Adsorptionsentropie vorausgesetzt – Energie frei. Der Energieverlust stellt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit dar, inwieweit ein Prozess zu einem thermodynamisch stabilen und damit bevorzugten Produkt führt. Liegt der Energieverlust des Systems unter 50 kJ mol^{-1} , so handelt es sich um eine unspezifische Sorption, die auf Dipolkräfte, Dispersionskräfte und Induktionskräfte (VAN DER WAALSchen Wechselwirkungen) zurückzuführen ist. Dieser Prozess wird im Allgemeinen als Physisorption bezeichnet. Liegt der Energieverlust über 60 kJ mol^{-1} , so sind die VAN DER WAALSchen Wechselwirkungen besser im Adsorbat ausgerichtet, so dass eine spezifischere Sorption entsteht, die bis zur Ausbildung von chemischen Bindungen führen kann. Diese Art der Sorption wird als Chemiesorption bezeichnet. Der Übergang zwischen Physi- und Chemiesorption ist fließend [90]. Bei der Physisorption ist der Energieverlust so gering, dass das Adsorbat diese Energie durch Strahlungswärme, Verdampfungsenthalpien, Kondensationswärme und/oder Adsorptionen in der nächsten Nachbarschaft wieder aufnehmen kann. Damit bleibt eine Desorption wahrscheinlich. Die Physisorption ist in der Regel ein reversibler Prozess. Bei der Chemiesorption ist die Reversibilität stärker eingeschränkt, hier muss mehr Energie für die Rückreaktion bereitgestellt werden als für die Physisorption. Chemische Umsetzungen in der Umgebung oder am Adsorbat können jedoch ebenfalls zu einer Desorption führen.

Die Bildung von Haft- und Kapillarwasser kann als unspezifische Adsorption der dort anzutreffenden Stoffe gelten, da zur Desorption das Energieäquivalent der Kondensationswärme aufgebracht werden muss. Diese Art der Immobilisierung ist thermodynamisch die

instabilste. Dennoch trägt dieser Prozess – zu einem nicht unerheblichen Anteil – zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration im Boden bei. Dieser Vorgang spiegelt den notwendigen Austausch der Fluidphasen am Bodenkörper wider.

Im Boden werden Nuklide nicht zwangsweise über thermodynamisch stabile Zustände akkumuliert. Thermodynamisch instabile Gleichgewichte können ebenso als Form der Speicherung genutzt werden. Die Lage von Gleichgewichtszuständen (Thermodynamik) reicht nicht für die Beschreibung von Migrationsprozessen aus. Nur unter Einbeziehung der Dynamik von Sorptionsmechanismen (Kinetik) lässt sich die zeitliche und örtliche Relevanz von Adsorptionen als Beitrag zur Akkumulation abschätzen.

8.4.4.5 *Kinetik der Sorption*

Die Kenntnis der Adsorptionsgeschwindigkeiten ermöglicht es abzuschätzen, inwieweit die hydrodynamische Dispersion und die damit verbundenen Verweilzeitverteilungen des durchfließenden Bodenwassers zur Verlagerung oder Akkumulation von Bodenwasserinhaltsstoffen beitragen kann. Erst wenn die Dynamik der Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorption und Desorption zeitlich mit der Verweilzeit des Nuklides am Sorptionsplatz korrespondiert, kann es zu einer Adsorption aus der Fluidphase kommen. Der zeitliche Verlauf der Adsorption ist durch vier aufeinanderfolgende Teilschritte zu charakterisieren:

1. Der Transport des Adsorptivs aus der Fluidphase zu der Diffusionsgrenzschicht, die einem Grenzfilm entspricht.
2. Der Transport des Adsorptivs durch den Grenzfilm an die äußere Adsorbensoberfläche (Filmdiffusion; Haftwasserdiffusion).
3. Der Transport an die innere Adsorbensoberfläche (Korndiffusion) durch Diffusion in der Porenflüssigkeit (Porendiffusion; Kapillarwasserdiffusion) und/oder Diffusion im absorbierten Zustand entlang der inneren Oberfläche (Oberflächendiffusion).
4. Energetische Wechselwirkung im Adsorbat (Bildung von spezifischen und unspezifischen Bindungen).

Geschwindigkeitsbestimmend ist der am meisten diffusionskontrollierte Schritt im Adsorptionsmechanismus. Somit bestimmen das Haftwasser und das Kapillarwasser – als Diffusionsgrenzschicht – den zeitlichen Verlauf der Sorption und Desorption (Teilschritte 2. und 3.). Die Kinetik der Sorption ist somit unabhängig von der Qualität der Sorptionsplätze, aber abhängig von der Dicke der Diffusionsgrenzschichten. Mit zunehmender Wassersättigung verlaufen Sorptionen deshalb langsamer.

8.4.4.6 Spezifische und unspezifische Sorption

Trägt man den relativen Energiegehalt des Systems Adsorptiv/Adsorbens über den Fortschritt der Sorption auf, so ändert sich die Energie und die damit einher gehenden thermodynamischen Stabilitäten.

Für eine unspezifische Reaktion sieht das wie folgt aus:

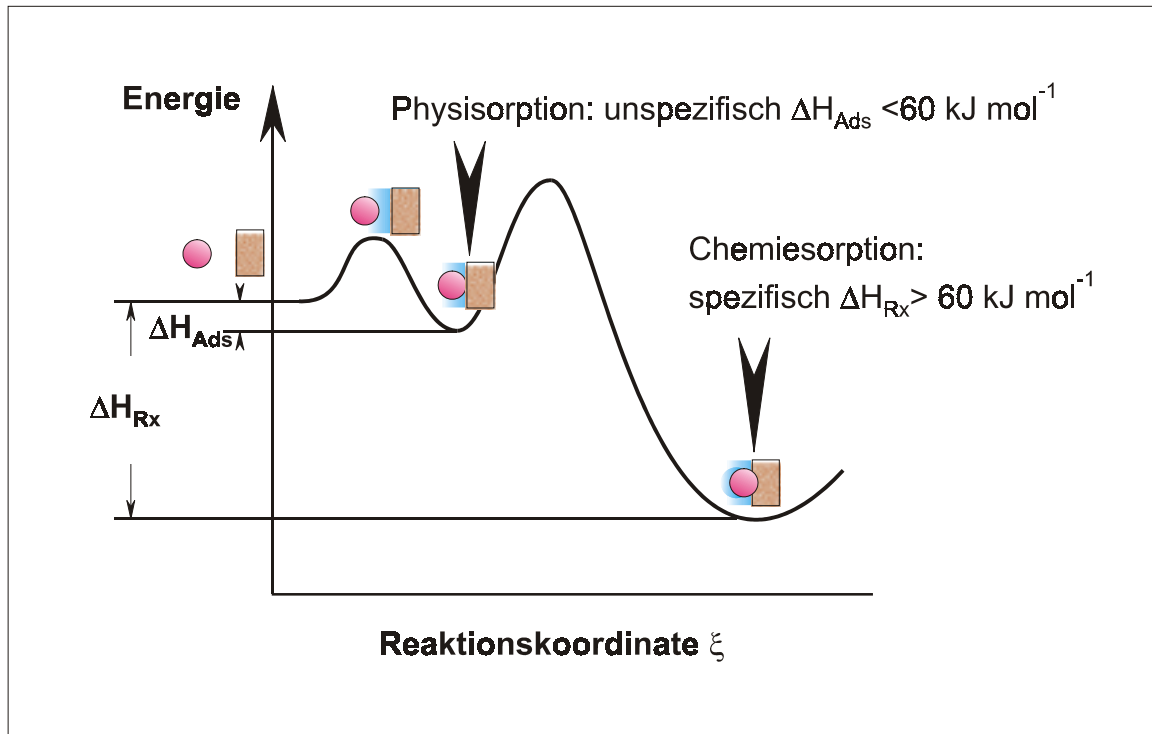


Bild 8.4-13: Energieschema im System Sorption/Desorption einer unspezifischen Sorption (Physisorption; ΔH_{Ads} : Adsorptive Enthalpie) im Vergleich zur spezifischen Chemisorption (ΔH_{Rx} : Reaktionsenthalpie)

Während der Annäherung des Adsorptivs an das Adsorbens muss Energie aufgebracht werden, um die Diffusionsgrenzschicht zu durchqueren, die mit der Bildung von Haft- und Kapillarwasser verbunden ist. Anschließend verliert das System durch Ausbildung der VAN DER WAALSchen Wechselwirkungen an Energie. An dieser Stelle wird der Adsorptiv/Adsorbens-Komplex (das Adsorbat) gebildet. Bei minimaler Energiezufuhr ist der Weg nach links auf der Reaktionskoordinate – die Desorption – möglich. Eine weiterführende Reaktion durch die Überwindung eines energiereicheren Übergangszustandes ist ebenso möglich und auf der rechten Seite der Reaktionskoordinate abgebildet.

Durch chemische und/oder biologische Umsetzungen kann der neue Chemisorptions-Komplex zerstört werden, so dass man wieder zum Anfang der Reaktionskoordinate gelangt. Das ist im Zusammenhang mit der ständig ablaufenden Mineralisierung von organischen

Adsorbenzien im Boden zu beachten. Es resultiert eine Reversibilität trotz thermodynamisch stabiler Chemiesorptionsprodukte.

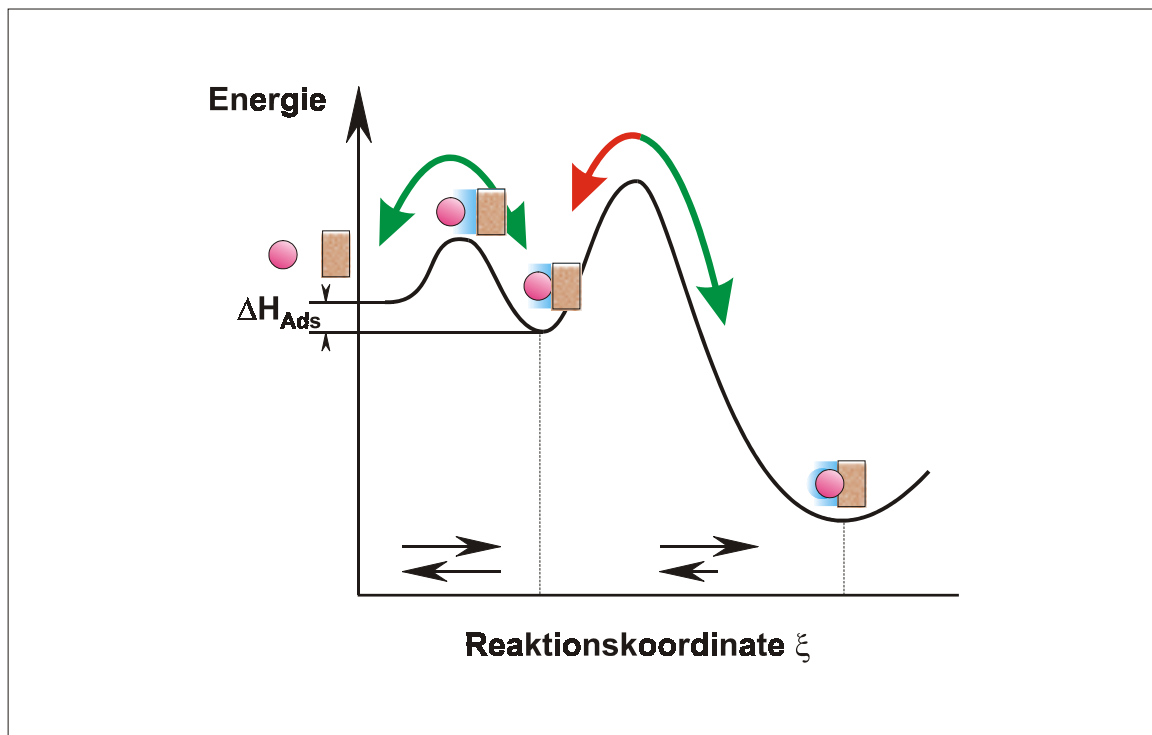


Bild 8.4-14: Reversibilität einer unspezifischen Sorption; Die Doppelpfeile entsprechen der Reaktionstendenz auf der Reaktionskoordinaten

Bei reversiblen Sorptionen wird das Gleichgewicht zwischen Sorption und Desorption von den absoluten Mengen an Adsorptiv und Adsorbat bestimmt. Die Gesamtmenge an Adsorptiv ist die Summe aller Stoffe, welche bei einer Desorption erneut sorbiert werden können. Wird nur eine Nuklidart oder eine Verbindung betrachtet, sind alle anderen sorbierbaren Stoffe Co-Adsorptive. Im Boden muss von einer Vielzahl an Co-Adsorptiven ausgegangen werden, da für fast alle Regenwasserinhaltsstoffe eine Akkumulation im Boden zu beobachten ist. Je stabiler das Adsorbat ist, umso weniger Co-Adsorptive müssen berücksichtigt werden, da mit der thermodynamischen Stabilität eine stoffspezifischere Sorption erfolgt. Über die chemischen und hydrodynamischen Eigenschaften kann die Zahl der zu berücksichtigenden Co-Adsorptive eingegrenzt werden.

Die Bildung von Adsorbaten mit Co-Adsorptiven ist nur in einem bestimmten Teil der Reaktionskoordinate möglich. Je spezifischer die Sorptionen werden, umso weniger Co-Adsorptive konkurrieren um die – durch Desorption – frei werdenden Sorptionsplätze. Die entsprechende Reaktionskoordinate sieht wie folgt aus:

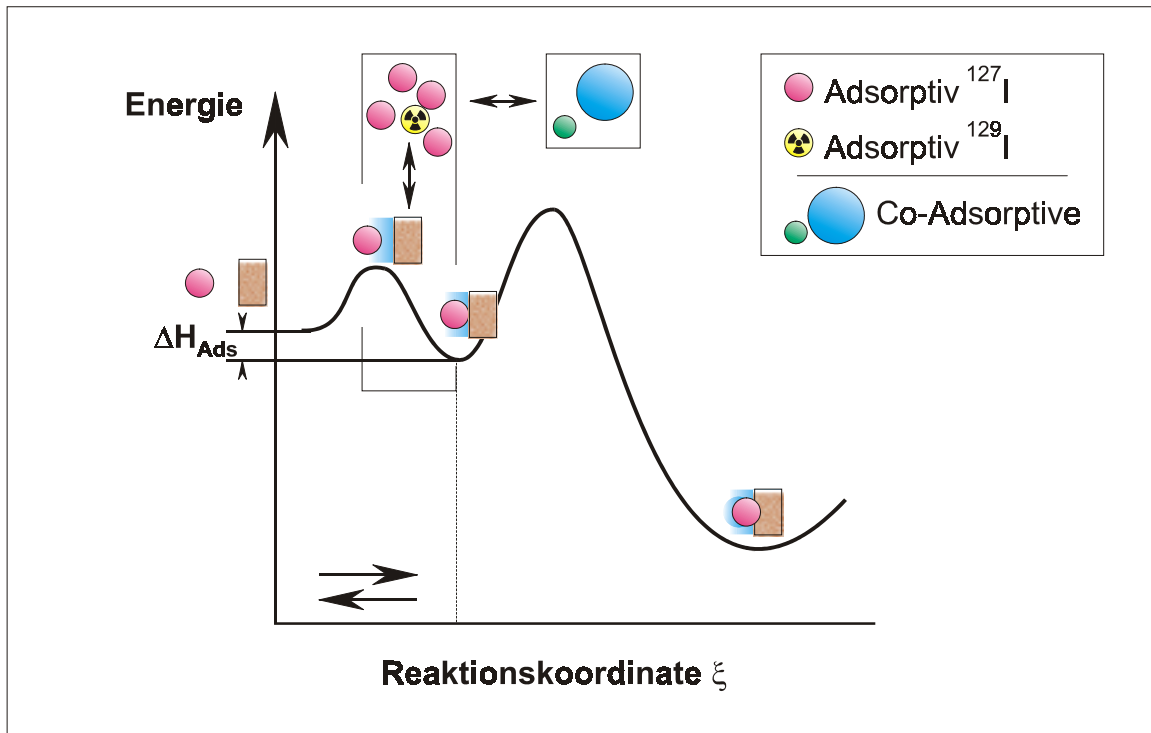


Bild 8.4-15: Konkurrenz zwischen quantitativ und qualitativ unterschiedlichen Adsorptiven innerhalb einer unspezifischen Sorption

Unspezifische Sorptionen treten im Boden dort auf, wo das Haft- und Kapillarwasser als Adsorbat bildender Teil angesehen werden kann. Das ist dort der Fall, wo der Austausch zu anderen Fluidphasen stark eingeschränkt ist, z.B. in nicht wassergesättigten Bodenhorizonten und den mit den wassergesättigten Bodenhorizonten in Verbindung stehenden Übergangs- und Transportzonen. Hier wirkt die Evapotranspiration zusätzlich gegen eine Tiefenverlagerung an, so dass der stoffliche, örtliche Austausch – im Mittel – keine eindeutige Richtung haben muss. Hier kann ein konstanter Gehalt an Adsorptiv den Eindruck eines sorptiven Speichers ergeben. In den wassergesättigten Horizonten kommt es in Bereichen mit hohem Tonanteil (und/oder evtl. Kittgefüge) zu nennenswerten Wasseranteilen, die so an die Bodenmatrix gebunden sind, dass der Fluss eingeschränkt ist. Hier kann es ebenfalls zu unspezifischen Sorptionen kommen. Die Dynamik der unspezifischen Sorption lässt Änderungen in Stunden, Tagen oder Wochen zu und ist von der Hydrologie abhängig.

Spezifische Sorptionen sind überall dort zu erwarten, wo chemische Wechselwirkungen auftreten können. Damit ergibt sich ein anderer Verlauf der Reaktionskoordinate.

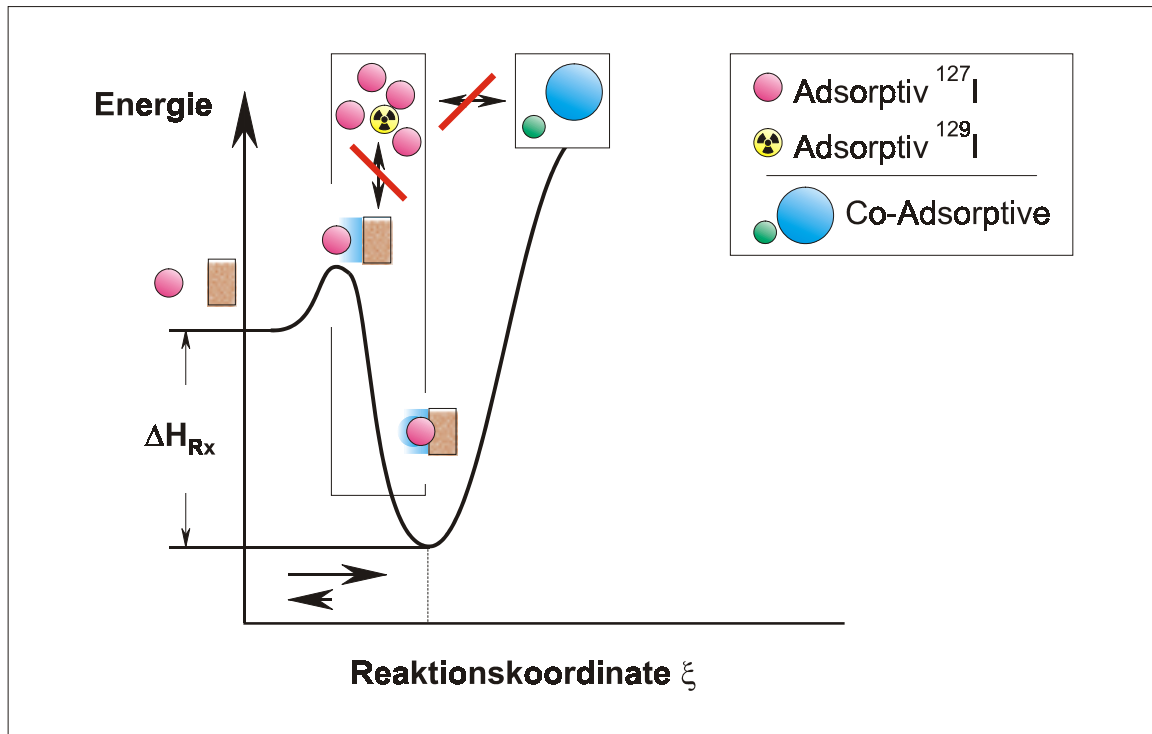


Bild 8.4-16: Verlust der Konkurrenz zwischen quantitativ und qualitativ unterschiedlichen Adsorptiven innerhalb der spezifischen Sorption

Wo im und am Boden befindliche Stoffe als Adsorptive und/oder als Reaktionspartner auftreten, sind spezifische Sorptionen zu erwarten. Für Iod sind das vor allem organische Komplexe, wie z.B. Huminstoffe. Diese Stoffe besitzen eine hohe Anzahl an unspezifisch wirksamen Funktionsgruppen, die zu einer Chemiesorption führen können (siehe Kapitel 6.2.2, Seite 68). Durch die ständige Umsetzung dieser Stoffe, welche letztendlich zur Mineralisierung des Bodens führt, ergibt sich eine reversible Bindung trotz thermodynamisch stabiler Sorption.

Iod-Sorptionen an mineralischen Strukturen – z.B. an Metalloxiden – zählen thermodynamisch zu Chemiesorptionen mit hohem irreversiblen Charakter. Diese Art der Bindung ist vor allem im Unterboden – in den mineralisierten Bodenhorizonten – zu finden. Hier sind die Redoxeigenschaften in der Regel konstant, so dass Irreversibilität vorherrscht. Im Oberboden ist das in der Regel nicht der Fall. Durch die Akkumulation im Oberboden ist die Konzentration an Adsorptiven höher als im Unterboden. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass die thermodynamisch stabilen Bindungsplätze noch unbesetzt sind, gering. Die Folge ist, dass im Unterboden weniger unspezifische Sorptionsplätze vorhanden sind als im Oberboden. Das hat direkte Auswirkungen auf die Akkumulation von Nukliden im Boden.

8.4.5 Die Akkumulation von Nukliden im Boden

Eine Anreicherung von Niederschlagsinhaltsstoffen am und im Bodenkörper ist eine Folge von diffusiven Prozessen, die mit der Bildung von Haft- und Kapillarwasser als geschwindigkeitsbestimmende Diffusionsbarriere einher geht. Der konvektive Fluss des Bodenwassers hat nur einen mittelbaren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Sorptionen. Je höher der konvektive Anteil ist, desto geringer wird die Stärke der Diffusionsgrenzschicht und umso schneller kann die Diffusionsgrenzschicht überwunden werden.

Die Diffusion ist an einen Konzentrationsgradienten gebunden, der die Richtung des Transportes von der höheren zur geringen Konzentration bestimmt. Während eines Niederschlagsereignisses sind die Konzentrationen im abfließenden Regen-/Sickerwasser – für die meisten anorganischen Stoffe – geringer als im Bodenwasser, welches das Haft- und Kapillarwasser darstellt. Der Grund liegt in der bereits im Boden/Bodenwasser akkumulierten Menge an hydrodynamisch und adsorptiv gleichwertigen Ionen. Während des Niederschlages ist aufgrund des Konzentrationsgradienten eine Akkumulation nicht möglich. Es überwiegt die Verlagerung in tiefere Bodenschichten. Das Bodenwasser, bestehend aus Kapillar- und Haftwasser, stellt im diesem Fall eine Diffusionsbarriere dar, welche die Migration akkumulierter Bodeninhaltsstoffe in tiefere Bodenschichten über das abfließende Regen-/Sickerwasser begrenzt.

Die Migration ist umso stärker, je höher der Anteil an konvektiver Vermischung von Sicker- und Bodenwasser ist und je länger der Boden aufgrund des Niederschlages wassergesättigt ist. Je geringer der Sickerwasserabfluss bei gleicher Wassersättigung ist, umso stärker bestimmt die langsame Diffusion – zwischen den Fluidphasen – die Migration von Bodeninhaltsstoffen. Im Zeitraum der Wassersättigung kann – über Diffusion – eine Verteilung von bereits am Bodenkörper sorbierten Stoffen im gesamten Fluid stattfinden. An dieser Stelle verwundert es nicht, dass die Beweglichkeit von Iod im Boden mit zunehmender Wassersättigung (z.B. in Reisfeldern) zunimmt [152] [153] [154].

Trockenheit führt hingegen zu einem Verlust an vertikaler Beweglichkeit. Der Grund liegt in der Abnahme der Stärke der Haft- und Kapillarwasserschicht, die zu einer verstärkten Bodenwasserbindung führt. Durch Evaporation und Transpiration entweicht Wasser über die Bodenluft und die Wurzeln aus dem Boden. Dieser Wasserverlust wird über das Haft- und Kapillarwasser – ständig bis zur Sättigung der Bodenluft – ausgeglichen. Damit entsteht ein hydrodynamisches Potenzial, das eine Aufwärtsbewegung des Wassers an der Oberflächenstruktur der Bodenmatrix und in den Kapillaren ermöglicht. Sind die betrachteten Stoffe nicht flüchtig, kommt es notwendigerweise zu einer Akkumulation im Bodenwasser. Eine Aufkon-

zentrierung findet somit hauptsächlich in der wasserungesättigten Bodenzone statt. Nur hier verlässt Wasser – entgegen der Infiltrationsrichtung – den Boden. Dies ist eine notwendige Bedingung; das heißt, nur über die Bildung von Haft- und Kapillarwasser bei Anwesenheit von Bodenluft ist eine Akkumulation und der Ausgleich von Konzentrationsänderungen, durch Störungen, wie besondere Wetterperioden und Bodenbearbeitungen, möglich.

Es ist unmöglich die gesamte Menge der in den Niederschlägen enthaltenen wasserlöslichen Stoffe im Boden zurückzuhalten. Es wird immer – abhängig von der hydrodynamischen Dispersion und Evapotranspiration – einen Anteil an Stoffen geben, welche aufgrund der unzureichenden Verweilzeit für Sorptionen am Boden den Probenraum verlassen.

Das über Film- und Kapillarkondensation am Bodenkörper als Haft- und Kapillarwasser gebundene Fluid kann mit einer wandernden Diffusionsgrenzschicht verglichen werden. Während Niederschlagsereignissen verhindert sie die Auswaschung von Nukliden in tiefere Regionen und ermöglicht den Transport der Nuklide gegen die Infiltrationsrichtung bei Trockenheit. Die Diffusionsgrenzschicht bestimmt darüber hinaus die Sorption am Bodenkörper. Damit erfüllt das Haft- und Kapillarwasser im Oberboden die Funktion eines Puffers und Speichers zwischen dem Bodenkörper und dem frei abfließenden Sickerwasser.

Es ist festzuhalten, dass allein über die Sorption von Wasser am Bodenkörper eine Immobilisierung von in den Boden eingetragenen Stoffen möglich ist. Die Ausbildung von Diffusionsgrenzschichten über Haft- und Kapillarwasser entspricht einer begrenzten, unspezifischen Immobilisierung von Bodeneinhaltsstoffen.

8.4.5.1 Unterschiede der ^{129}I - und ^{127}I -Sorption bzw. Akkumulation

Aufgrund der absoluten Mengen an bereits im Boden vorhandenem ^{127}I ist der ^{127}I -Anteil, der sich so verhält, wie die geringen Mengen ^{129}I , analytisch nicht zu fassen. Das heißt, dass sich alle folgenden Betrachtungen auf die Migration der gesamten im Boden vorhandenen Mengen der Isotope ^{127}I und ^{129}I beziehen. Es kann nicht zwischen mobilem und immobilisiertem Iod unterschieden werden. Einzig die gesamte Menge an Iod im und am Boden wurde bestimmt. Abweichende Migrationsraten sind kein Beleg für Isotopieeffekte, sondern die Folge von Gleichgewichtseinstellungen absoluter, um Adsorptionsplätze konkurrierender Massen. ^{129}I und ^{127}I verhalten sich physikalisch und chemisch absolut gleich. Unterschiede im Verhalten sind auf Wahrscheinlichkeiten von Adsorptionen, Desorptionen und Reaktionen zurückzuführen.

Die Wahrscheinlichkeit einer Sorption von ^{129}I steigt mit der Zunahme folgender Parameter:

- der Verweilzeit des Fluids
- der Konzentration im Fluid
- der Anzahl thermodynamisch instabiler Sorptionsplätze
- einem hohem Anteil an Haft- und Kapillarwasser
- einer hohen Evapo-Transpirationsrate.

Die Anzahl der thermodynamisch instabilen Sorptionsplätze führt dazu, dass bereits sorbiertes ^{127}I gegen ^{129}I ausgetauscht werden kann. Stabile Sorptionsplätze sind bereits durch das quantitativ überproportional vorhandene ^{127}I belegt und tragen nicht zur ^{129}I -Sorption mangels Desorptionen bei.

Die Wahrscheinlichkeit einer Sorption von ^{129}I steigt mit der Abnahme folgender Parameter:

- Zahl der Co-Adsorptive
- Wassersättigung
- Bodentiefe.

Für ^{127}I ist die Wahrscheinlichkeit der Sorption deutlich größer als für rezentes ^{129}I . Die Gesamtmenge und die längere Eintragszeit ermöglichen es, Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte zu nutzen, die längere Austauschintervalle und kleinere Austauschraten besitzen. In der folgenden Grafik ist die ^{129}I -/ ^{127}I -Verteilung bei thermodynamisch unterschiedlich stabilen Sorptionen als Folge der Überschneidung der Austauschintervalle mit dem Eintragszeitraum idealisiert abgebildet. ΔH_{B} steht für die Enthalpie einer chemischen Reaktion (B: Bildung). ΔH_{Ads} charakterisiert die Enthalpie reversibler Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte (Ads: Adsorption).

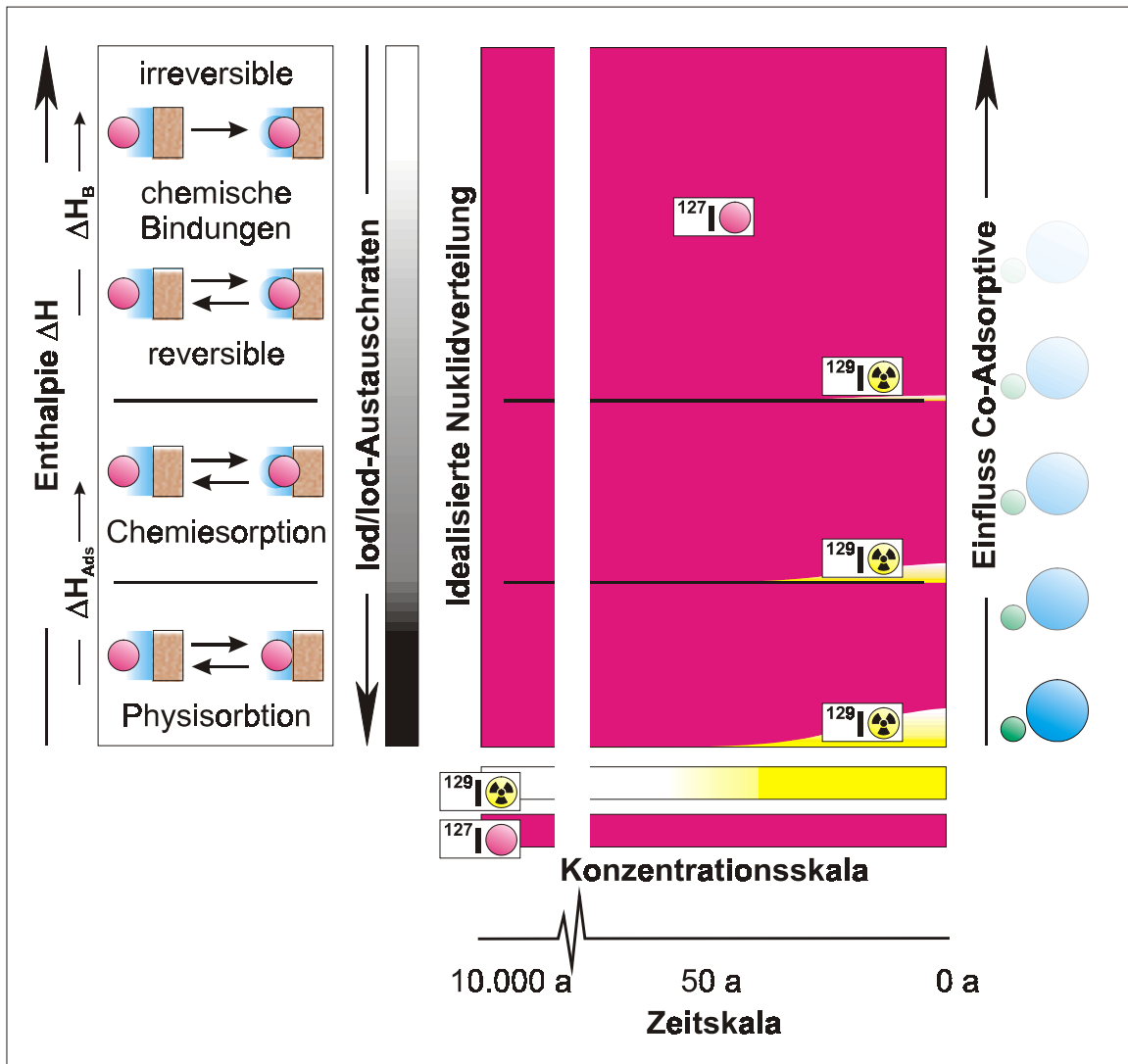


Bild 8.4-17: Idealisierte $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verteilung an den Sorptionsplätzen im Boden aufgrund konzentrations- und zeitabhängiger Sorptions-/Desorptions-Wahrscheinlichkeiten
A) Die nach der rechten Abszisse mit zunehmenden frei werdenden Sorptionsenergien (Adsorptionsenthalpie ΔH_{Ads} → Bindungsenthalpie ΔH_{B}) weniger deutlich gezeichneten Kugeln symbolisieren Co-Adsorptive, welche mit zunehmender Enthalpie weniger an den Sorptions-/Desorptionsmechanismen beteiligt sind.
B) Der ^{129}I -Eintragszeitraum ist gelb gekennzeichnet, wobei die Intensität der Farbe die Konzentration widerspiegelt.
C) ^{127}I ist in Magenta gehalten.

Insgesamt ist festzuhalten, dass in einem Boden der Verlauf der Gleichgewichtskonzentrationen für ^{127}I stetiger ist als für ^{129}I . Besonders deutlich muss dies am Übergang zwischen Ober- und Unterboden ausfallen, da hier ein Wechsel der Adsorptionsmechanismen stattfindet. Während im Oberboden schnelle reversible Mechanismen vorherrschen, sind es im Unterboden langsamere, irreversible Mechanismen, die nur vom ^{127}I zum Ausgleich der

Konzentrationen genutzt werden konnten. Damit sollte an der Grenze zwischen Ober- und Unterboden ein starker Abfall nur bei den ^{129}I -Gehalten auftreten. Ein durchgängig exponentieller Abfall ist nur für die ^{127}I -Gehalte zu erwarten.

8.4.6 Ermittlung von Depositionsdichten

Die durch Projektion der tiefenintegrierten Iod-(Aktivitäts-)Konzentrationen auf der Bodenoberfläche gewonnenen Flächenkonzentrationen (siehe Gleichung 33) sollten äquivalent zum Iod-Eintrag sein und damit Depositionsdichten darstellen.

$$A_F = \int_{d_{\max}}^{d_{\min}} C(d) \cdot \rho(d) dd \quad \text{Gl. 33}$$

A_F : tiefenintegrierte Iod - Flächen - (Aktivitäts-)Konzentrationen

C : Iod - (Aktivitäts-)Konzentration

d : Bodentiefe

ρ : Schüttdichte des lufttrockenen Bodens

Dies gilt unter der Voraussetzung, dass kein Iod-Verlust im Probenraum der Tiefenprofile aufgetreten ist. Aufgrund der ständigen Entwicklung der Böden ist die Annahme eines abgeschlossenen Systems nur für anthropogen eingetragenes ^{129}I zu rechtfertigen. Für ^{127}I ist ein erheblicher Verlust anzunehmen. Variationen der ^{127}I - und ^{129}I -Depositionsdichten – von Boden zu Boden – sind Anhaltspunkte für besondere Eigenschaften der Böden, welche einen geringeren oder höheren Verlust an Iod im Probenraum plausibel erscheinen lassen. Die Plausibilitätskontrolle ist über bodenkundliche Daten, unter Einbeziehung hydrologischer Betrachtungen, zu führen.

Nach den Ausführungen zur Akkumulation (siehe Kapitel 8.4.5, Seite 151) ist damit zu rechnen, dass mit zunehmender Tiefe ein immer größer werdender Anteil der dort vorliegenden Iod-Konzentrationen nicht mehr immobilisiert werden kann. Das macht sich besonders für das kurzzeitig eingetragene ^{129}I bemerkbar. Da die absoluten Gehalte im Boden in erster Näherung exponentiell abnehmen, ist dieser Anteil an der Gesamtmenge gering. Sind die erfassten Konzentrationen jedoch mobil, so werden sie ständig ausgetauscht. Damit hat jede Bodensäule ein mehr oder weniger kleines Loch, über das ständig eine Kleinmenge von eingetragenen Bodeneinhaltsstoffen entweichen wird.

Die integrale Erfassung der Kleinstmengen über den Eintragszeitraum könnte durchaus erhebliche Mengen des Eintrages ausmachen. Da nicht zwischen mobilen und immobilen Gehalten unterschieden werden kann, ist es sinnvoll, diesen Anteil über den Vergleich tiefenintegrierter Iod-Flächen-(Aktivitäts-)Konzentrationen in unterschiedlichen Böden

abzuschätzen. Dazu ist es notwendig, mehrere, im Migrationsverhalten unterschiedliche, möglichst charakteristische Böden zu untersuchen.

8.4.7 Bodenkundliche Bewertung von Böden

Um allgemeingültige, übertragbare Ergebnisse zur Beurteilung der Migration in Böden zu erhalten ist es wichtig, eine optimale Auswahl der zu beprobenden Böden zu erzielen. Aufgrund der hier dargestellten Migrationseinflüsse ist es möglich, bodenkundlich erfassbare Eigenschaften zur Auswahl heranzuziehen. Dabei sollten die untersuchten Böden charakteristisch und untereinander verschieden sein. Als Eigenschaften müssen alle Parameter berücksichtigt werden, welche die Evapotranspiration und die hydrodynamische Dispersion beeinflussen.

Die Evapotranspiration wird vor allem über den Bewuchs und die Nutzung des Bodens beeinflusst. Darüber hinaus ist die Höhe der Wassersäule des Unterbodens entscheidend, die durch Stau- oder Grundwasser beeinflusste Bodenhorizonte zu erkennen ist. Die Beschaffenheit der Bodenmatrix lässt sich anhand der Größenfraktionen der verwitterten Bodenkruste charakterisieren (siehe Tabelle 8.4-2) und ist für die hydrodynamische Dispersion entscheidend.

Tab. 8.4-2: Korngrößenfraktionen zur Beschreibung der Bodenmatrix [155]

Einteilung der Korngrößenfraktionen			
Teilchendurchmesser in mm	Bezeichnung		
> 63	Steine		
63 – 2	Kies		
2 – 0,63	Grobsand		
0,63 – 0,2	Mittelsand		
0,2 – 0,063	Feinsand		
0,063 – 0,002	Schluff		
< 0,002	Ton	Feinerde: Sieb gut Rundlochsieb 2 mm	abschleimbarer Anteil

Da Bodenhorizonte nicht einheitlich aus Ton, Schluff etc. bestehen, ist die Kombination der einzelnen Fraktionen für die Charakterisierung von Bodenmaterial heranzuziehen.

Tab. 8.4-3: Bodenmatrixklassifizierung nach mikroskopischer Verteilung der Korngrößenfraktionen [156]

Einteilung der Böden nach WIEGNER				
Böden; Tonanteil < 15 %	Schluff + Ton	Schluff	Feinsand	Grobsand
lehmiger Grobsand	< 15			
lehmiger Feinsand	<15		> 40	< 45
grobsandiger Lehm	15 – 35		< 40	< 45
feinsandiger Lehm	15 – 35		> 40	< 45
Lehm	> 35	< 45		
schluffiger Lehm		> 45		
Böden; Tonanteil 15 – 25 %	Schluff + Ton	Schluff	Feinsand und Grobsand	
sandig-toniger Lehm	35 - < 45	< 20	< 55	
toniger Lehm	60 - < 80	< 45	< 35	
schluffiger-toniger Lehm	60 - < 80	> 45		
Böden; Tonanteil 25 – 45 %	Schluff + Ton	Schluff	Feinsand und Grobsand	
sandiger Ton	45 - < 65	< 20	> 55	
schluffiger Ton	70 - > 90	> 45		
leichter Ton	70 - < 90	< 45	< 55	
Böden; Tonanteil > 45 % Ton	Schluff + Ton	Schluff	Feinsand und Grobsand	
schwerer Ton				

Eine zweite Klassifizierung resultiert aus der markroskopischen Wirkung der mikroskopischen Verteilung der Partikel. Hier wird die Gefügemorphologie anhand der Herauslösbarkeit von einzelnen Körnern, Klumpen etc. beurteilt. Es ist zwischen Einzelkorngefüge, Kohärentgefüge und Aggregatgefüge zu unterscheiden.

Aus dem Einzelkorngefüge lassen sich weder kleinere noch größere Aggregate herauslösen. Im Kohärentgefüge werden Primärteilchen durch Kohäsionskräfte zusammengehalten und bilden eine ungegliederte Masse. Eine wesentliche Ursache für die Kohärenz von Böden ist die Kontraktion von Wassermenisken. Die Kohärenz findet sich auch in Sandböden und ist somit nicht allein eine Funktion der Größenfraktion. Besonders Podsole neigen zum Verkitten der Berührungsstellen der Einzelkörner durch Eisenoxide, Carbonate und organische Stoffe. Es entsteht ein Kittgefüge, das als Ortstein oder Raseneisenstein bezeichnet wird.

Aggregatgefüge liegen vor, wenn separate Körper, die sich deutlich von der Umgebung abgrenzen, herauslösbar sind. Die Form der Aggregate ist für bestimmte Bodenhorizonte und Bodenentwicklungen charakteristisch. Für die Migration ist die Klassifizierung aufgrund der unterschiedlichen hydrodynamischen Dispersion und der Sorption an kohärenten und anderen Bodenaggreraten wichtig.

Um übertragbare Aussagen über die Verteilung und den Transport von Iod in Böden zu erhalten war es notwendig, Böden mit auffälligen und typischen Eigenschaften zu untersuchen. Zu den klassifizierenden Eigenschaften zählte die Genese der Böden und deren Nutzung. Die morphologische und mineralogische Zusammensetzung und der Bewuchs wurden so weitgehend vor der Beprobung festgelegt.

Eine genaue bodenkundliche Charakterisierung lieferte anschließend genauere Daten über die Zusammensetzung, Hydrologie und Besonderheiten in allen untersuchten Bodenhorizonten. Um die Wirkung von aus der Umgebung zu- und abfließendem Wasser zu minimieren, wurden nur Böden ohne wesentliche Neigung beprobt.

8.4.8 Probenentnahme und Kurzvorstellung der untersuchten Böden

Die Probennahme erfolgte im Zusammenhang mit der Vorbereitung von Exkursionen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft im Jahre 1999 [156]. Ein Ziel der Exkursion war es, ein möglichst vielfältiges Bild des Bodenformenschatzes der Landes Niedersachsen bekanntzumachen. Hierdurch war es möglich, charakteristische Böden der Region Hannover und Niedersachsen zu beproben.

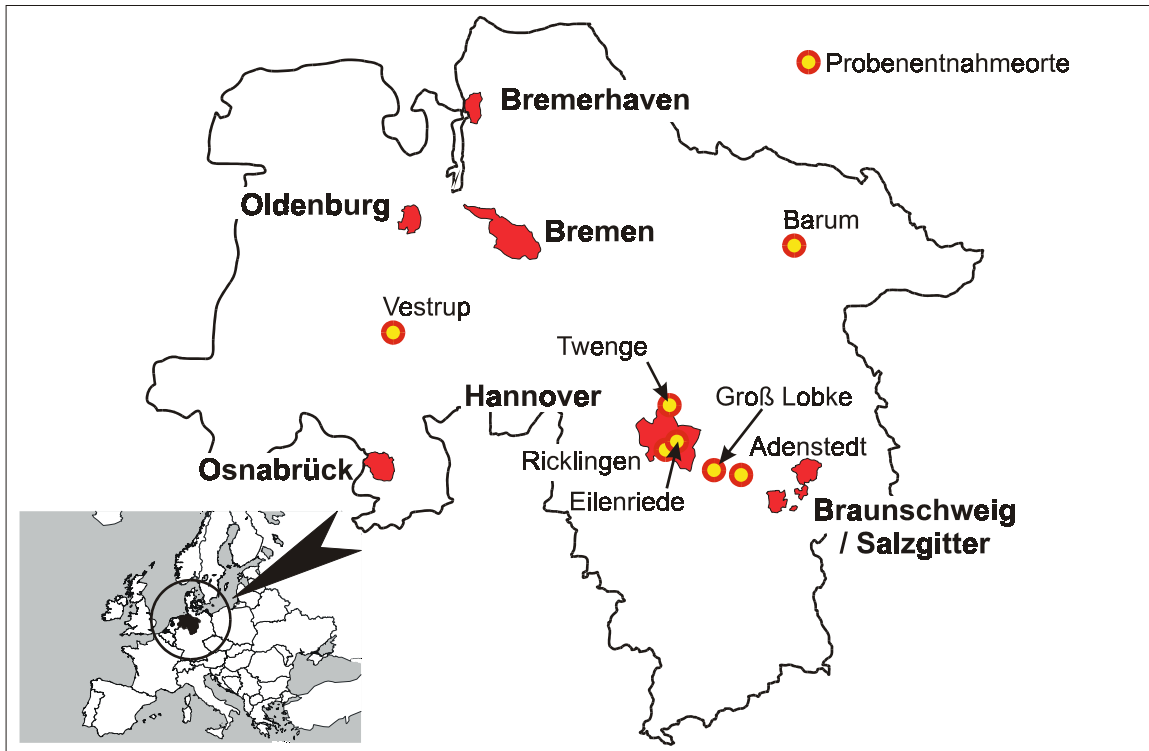


Bild 8.4-18: Probenentnahmeorte der niedersächsischen Böden

Die Probennahme erfolgte in begehbaren Profilgruben, die mittels Bagger ausgehoben wurden. Es wurde mindestens eine Probe von erkennbaren Boden-Horizonten an den gesäuberten Schnittkanten der Profilgruben über die gesamte Tiefe der Horizonte, bei gleichbleibender Probennahmefläche entnommen. Der Boden wurde in einem dunklen Raum luftgetrocknet, um anschließend zerkleinert und gesiebt (\varnothing 2 mm) zu werden. Zur Berechnung der Depositionsdichten wurden Schüttdichten der luftgetrockneten Proben ermittelt. Alle sonstigen Daten beziehen sich auf ofentrockene Böden (105°C).

Im Folgenden werden die Böden nur in soweit beschrieben, wie es zur Unterscheidung notwendig ist. Eingehendere Interpretationen der Böden erfolgen später im Kapitel 8.4.10.4, Seite 167.

- Böden mit geschlossener Bewuchsdecke:
 - **Weide Vestrup:** Bewirtschaftete Weide Vestrup mit einer nicht tief wurzelnden Bewuchsdecke. Der Boden besitzt trotz eines hohen Anteils an Sand, ein mit der Tiefe zunehmendes ausgeprägtes Kittgefüge.
 - **Eilenriede:** Stadtwald mit tief wurzelnder Bewuchsdecke und nicht tief wurzelndem Unterholz. Der stark saure Boden ist durch Stau- und/oder Grundwasser geprägt.
 - **Rasen Ricklingen:** Dieser Rasen (flachwurzelnd) ist für eine Erweiterung des Friedhofs vorgesehen und wurde bisher nicht bewirtschaftet.

- Böden ohne geschlossene Bewuchsdecke:
 - **Barum:** Der Gefügebau dieses Ackers ermöglicht einen schnellen vertikalen Abfluss von überschüssigem Niederschlagswasser. Hieraus resultiert eine Unterbrechung der Wasserleitfähigkeit zwischen Ober- und Unterboden, so dass sich eine hohe nutzbare Feldkapazität ergibt [143]. Feldkapazität meint die Pflanzenverfügbarkeit von im Boden gespeichertem Wasser.
 - **Twenge:** Dieser Acker wurde durch Auftragen von Grassoden, die zuvor als Stalleinstreu benutzt wurden, beeinflusst. Hieraus hat sich ein fast 40 cm mächtiger humoser Plaggenesch-Horizont gebildet. Die stark sauren Eigenschaften entsprechen dem des Waldstandortes. Der Boden ist bis 75 cm nicht durch Stau- oder Grundwasser beeinflusst.
 - **Adenstedt:** Dieser Acker ist ab 50 cm durch Stauwasser beeinflusst, was an den gelblichgrauen Eisen- und Manganfärbungen zu erkennen ist. Ab 40 cm finden sich schwarze organische Durchsetzungen aus Vegetationsbränden, was diesen Boden zur Besonderheit innerhalb dieser Untersuchung macht.
 - **Groß Lobke:** Die Besonderheit dieses Ackers ist der mächtige Wurmhumusboden, der tiefer reicht als die übliche Pflugschartiefe. Ansonsten entspricht dieser Boden in wesentlichen Merkmalen dem Acker Adenstedt. So haben beide Böden z.B. einen hohen pH-Wert von größer als sieben.

8.4.9 Ergebnisse der Bodenuntersuchung

Alle relevanten bodenkundlichen Parameter und Iod-Gehalte dieser Untersuchung finden sich in den Tabellen A. 8.4-3 bis A. 8.4-9, Seite 306ff.. Vorläufige Ergebnisse mit geringfügigen Abweichungen (^{127}I -Gehalte des Ackers Twenge, Unsicherheiten der Depositionsdichten) wurden im Rahmen eines Vortrages publiziert [157].

Die ^{129}I -Aktivitätskonzentrationen der beprobten Böden lagen zwischen 266 ± 12 nBq/g und 1413 ± 36 nBq/g an der Oberfläche und $3,51 \pm 0,14$ nBq/g bis $0,76 \pm 0,09$ nBq/g in den tiefsten beprobten Schichten. Die ^{127}I -Konzentrationen lagen im Bereich von 2473 ± 200 ng/g bis 5636 ± 139 ng/g an der Oberfläche und $1630 \pm 1,1$ ng/g bzw. 57 ± 57 ng/g in der Tiefe. Zur Erörterung ist es sinnvoll, die Daten in Form von $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen (Bild 8.4-19, Seite 161) und oberflächenprojizierten ^{127}I - und ^{129}I -Gehalten (Bild 8.4-20, Seite 162) darzustellen. Die Isotopenverhältnisse an den Oberflächen lagen zwischen 10^{-7} und 10^{-8} . Selbst bei maximaler Probentiefe wird das niedrigste bisher an einem prä nuklearen Boden gemessene $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von $(5,7 \pm 1,1) 10^{-12}$ [30] um mehr

als eine Größenordnung überschritten. Damit ist es gelungen, einen signifikanten anthropogenen ^{129}I -Eintrag bis in eine Bodentiefe von 250 cm nachzuweisen.

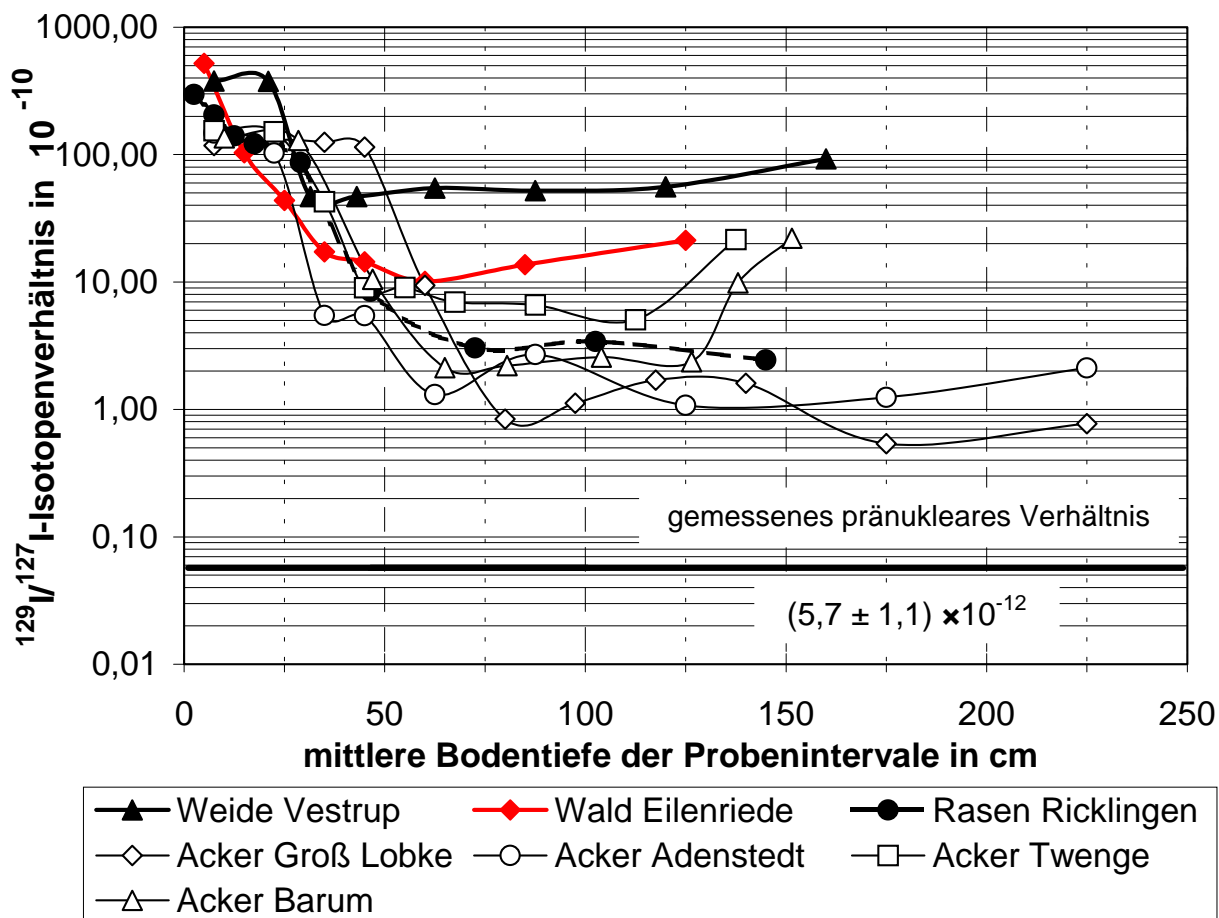


Bild 8.4-19: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der niedersächsischen Böden im Vergleich zum gemessenen prä nuklearen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis [30]

8.4.10 Diskussion der Ergebnisse

8.4.10.1 Diskussion der ^{129}I – und ^{127}I –Tiefenverläufe

Der Iod-Gehalt im Boden ist das Ergebnis des Eintrags aus nasser und trockener Deposition atmosphärischen Iods, das aus dem Meer stammt oder anthropogen über den Luft- und/oder Wasserkreislauf emittiert wird.

Aus den gegenläufigen instationären Phänomenen von Akkumulation und Migration folgt, dass die Verweilzeit von Iod im Oberboden ausreicht, um ^{127}I und ^{129}I in gleiche chemische Spezies zu überführen (vgl. Kap.8.4.5, Seite 151). Damit liegen identische physikochemische ^{127}I - und ^{129}I -Eigenschaften in den Bodenzonen vor. Der dynamische Prozess der Migration für beide Nuklide wird somit durch die Konzentrationsgradienten des gesamten Iods (^{127}I) bestimmt, die sich über Jahrtausende mit dem jetzigen Gleichgewicht

eingestellt haben. Dennoch ergeben sich für ^{129}I - und ^{127}I -Gehalte unterschiedliche Tiefenverläufe:

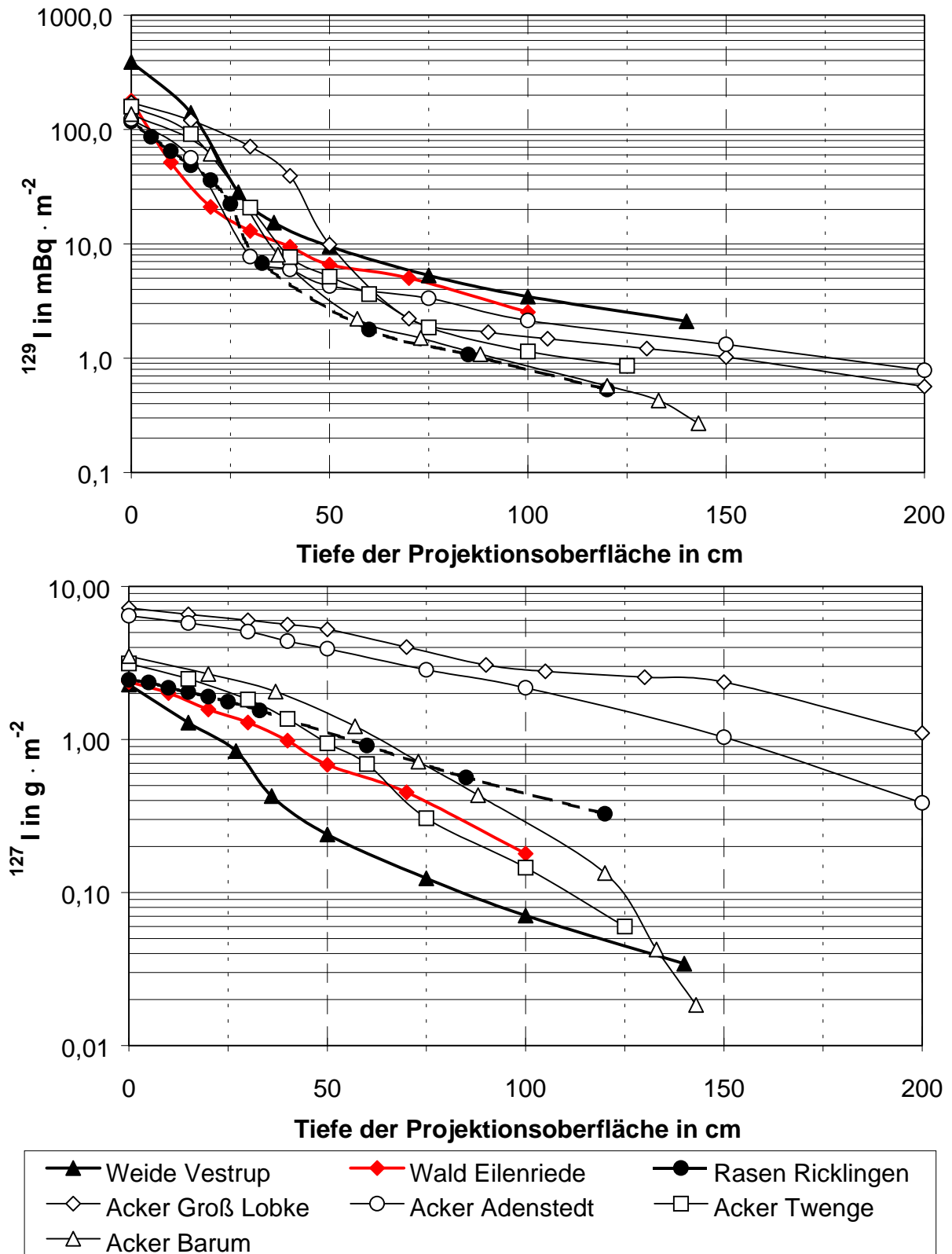


Bild 8.4-20: oberflächenprojizierte ^{129}I - und ^{127}I -Gehalte der niedersächsischen Böden im Tiefenverlauf

Aufgrund der an der Verteilung des Iod-Eintrages beteiligten Transportphänomene, ist ein exponentieller Abfall der ^{127}I - und ^{129}I -Konzentration über die gesamte Tiefe des Bodenkörpers zu erwarten. Die oberflächenprojizierten ^{127}I -Gehalte entsprechen dieser Erwartung weitgehend. Für ^{129}I beobachtet man hingegen exponentielle Verläufe unterschiedlicher e-Wertstiefen zwischen Ober- und Unterboden (Bild 8.4-20, Seite 162). Die e-Wertstiefe ist die Bodentiefe, in welcher der Iod-Gehalt um Faktor e (2,718...) abgenommen hat.

Die abweichende ^{127}I - und ^{129}I -Verteilung im Boden ist die Folge von unterschiedlichen Adsorptions/Desorptions-Gleichgewichtseinstellungen, wie sie im Kapitel 8.4.4.4 (Seite 145) bis Kapitel 8.4.4.6 (Seite 147) beschrieben wurden. Die Gleichgewichtseinstellung beinhaltet dynamische Prozesse, die innerhalb des Eintragszeitraumes zwischen Boden, Fluid und Nuklid ablaufen. Der Unterschied der Iod-Gehalte im Tiefenverlauf führt zu Konzentrationsgradienten, die als Gleichgewichtskonzentrationsgradienten zwischen Akkumulation und Migration bezeichnet werden. Ein Stofftransport bestimmender Gradient ergibt sich jedoch nur aus dem Iod-Gehalt, der zum Transport beiträgt. Die ermittelten Iod-Konzentrationen beinhalten jedoch auch einen nicht zu ermittelnden Iod-Anteil, der so stark sorbiert ist, dass er nicht mehr an dynamischen Prozessen beteiligt ist. Die in Bild 8.4-20, Seite 162) dargestellten Tiefenverläufe geben somit nur einen scheinbaren Verlauf der Migration wieder. Der Iod-Anteil, der nicht zum dynamischen Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht beiträgt, ist aufgrund der unterschiedlichen Eintragszeiträume für ^{127}I und ^{129}I verschieden. Alle Immobilierungsprozesse, die im Mittel zwischen 50 und 14000 Jahren Desorptionen zuließen, trugen zum Ausgleich der Konzentrationen des gesamten Iods (^{127}I) bei. Für ^{129}I waren nur Prozesse, die unterhalb von 50 Jahren reversibel abliefen, für den Iod-Transport relevant. Es resultieren somit unterschiedliche Tiefenverläufe der realen ^{127}I - und ^{129}I -Gehalte. Das länger eingetragene ^{127}I zeigt entsprechend weniger ausgeprägte Abweichungen der e-Wertstiefen im gesamten Tiefenverlauf.

Ein Abweichen der ^{127}I - und ^{129}I -Tiefenverläufe kann nun als Charakteristikum der Böden interpretiert werden. So zeichnen die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse den Übergang zwischen Ober- und Unterboden mit einem starken Abfall der Verhältnisse im Bereich 30 cm bis 70 cm Tiefe nach (Bild 8.4-19, Seite 161). Darüber hinaus ist eine ^{129}I -Immobilisierung nur dort möglich, wo ein Austausch zwischen gebundenem ^{127}I und freiem ^{129}I – innerhalb des Eintragszeitraumes – wahrscheinlich ist (siehe Kapitel 8.4.4.6, Seite 147). Auch dieses führt zu unterschiedlichen Iod-Verteilungen, die auf charakteristischen Bodenmerkmalen beruhen.

Aufgrund der längeren Verweilzeit und der höheren Konzentration von ^{127}I gegenüber ^{129}I ist eine bevorzugte Besetzung – thermodynamisch günstiger Sorptionsplätze – durch ^{127}I

zwingend. Bis auf neu-, umgebildete und verlagerte Sorptionsplätze, die zu einer irreversiblen Iod-Bindung führen, tragen irreversible Sorptionen nicht zur Immobilisierung von ^{129}I bei. Der relative Anteil an reversiblen Bindungen innerhalb des Eintragszeitraumes von ^{129}I ist somit für ^{129}I wesentlich höher, als für ^{127}I . Der Spurenstoff ^{129}I besitzt folglich eine höhere Mobilität im Vergleich zum im Boden enthaltenen Gesamtiod (^{127}I).

Die unterschiedlichen e-Wertstiefen im ^{129}I -Tiefenverlauf zwischen Ober- und Unterboden sind auf die unterschiedlich hohe Mobilität des Spurenstoffes zurück zu führen. Entscheidend ist die Reversibilität der möglichen Sorptionen. Die Reversibilität von Sorptionen korreliert mit der thermodynamischen Stabilität (siehe Kapitel 8.4.4.4, Seite 145). Die untere Grenze der Iod-Physisorption ist durch die atomare effektive Kohäsionsenergie von $7,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ [158] gegeben. Sie tritt bei Kohäsions- und Kondensationsprozessen an Phasengrenzschichten auf und entspricht mehr als einem Zehntel maximaler Physisorptionsenergien. Diffusionsgrenzschichten müssen also bei der Verteilung von Spurenstoffen berücksichtigt werden.

Diffusionsgrenzschichten in der wasserungesättigten Bodenzone (Oberboden) haben eine andere Qualität als Diffusionsgrenzschichten in der wassergesättigten Bodenzone (Unterboden). Das Dreiphasensystem (Bodenluft, Bodenwasser und Bodenkörper) im Oberboden ermöglicht eine effektive Immobilisierung von Iod durch das wechselseitige Auffüllen und Austrocknen von Poren. Entscheidend ist der Wechsel zwischen Niederschlagsereignissen und Trockenheit (siehe Kapitel 8.4.4.2, Seite 138 und Kapitel 8.4.4.3, Seite 141). Das Zweiphasensystem (Bodenwasser und Bodenkörper) im Unterboden ermöglicht eine Immobilisierung nur durch Diffusion, da die Poren in der Regel wassergesättigt sind und sich somit die Diffusionsgrenzschicht nicht ändert. Darüber hinaus ist die Umbildungsrate von Sorptionsplätzen im Unterboden geringer, da die chemische und biologische Aktivität (Mineralisierung) mit zunehmender Bodentiefe abnimmt. Damit fehlen im Unterboden reversible Sorptionsplätze, die eine Immobilisierung von ^{129}I begünstigen. Der Unterboden bietet dafür thermodynamisch stabile Bindungen mit Tonmineralen an (Chemisorption ca. 60 kJ mol^{-1} bis 450 kJ mol^{-1}) [90]. Diese Sorptionsplätze sind aber bereits durch ^{127}I belegt. Daraus resultiert eine gesteigerte ^{129}I -Mobilität mit zunehmender Bodentiefe, die in der wassergesättigten Bodenzone ihren Maximalwert erreicht.

Die höhere e-Wertstiefe der ^{129}I -Gehalte im Oberboden (maximal abweichende Gleichgewichtskonzentrationen) deutet somit auf eine langsamere ^{129}I -Migration und effektivere ^{129}I -Akkumulation hin, die auf reversible Sorptionen zurückgeführt werden müssen.

8.4.10.2 *Bewertung der beobachteten Akkumulation*

Aus Kapitel 8.4.5 (Seite 151) geht hervor, dass es eine Bodentiefe gibt, ab der eine Akkumulation von Bodeninhaltsstoffen nicht mehr möglich ist. Dieser Bereich beginnt unterhalb der Tiefe im Boden, die im Bild 8.4-19 (Seite 161) den stärksten Abfall der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse je Boden zeigt. Die Bodenmächtigkeit über diesem Bereich entspricht der kapillaren Aufstiegshöhe. Unterschiede der Hydrologie, Evapotranspiration, Akkumulation und Migration lassen sich durch die unterschiedlichen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverläufe innerhalb der kapillaren Aufstiegshöhe erkennen. Auch ohne auf die Besonderheiten der einzelnen Böden einzugehen, erkennt man im Bild 8.4-19 den starken Einfluss der unterschiedlich geschlossenen Vegetation innerhalb der kapillaren Aufstiegshöhe (dick gezeichnete Linien).

Die im Bereich der kapillaren Aufstiegshöhe auftretenden plateauähnlichen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse (Bild 8.4-19) der Äcker unterliegen in geringerem Maße der Akkumulation durch kurzgeschlossene Wasserkreisläufe. Somit ist ein gleichmäßiger, exponentieller Abfall innerhalb der kapillaren Aufstiegshöhe zu erwarten, der zu den beobachteten Plateaus führen würde. Damit ist nicht notwendigerweise die Bodenbearbeitung das prägende Element im Tiefenverlauf der Iod-Gehalte, sondern die Andersartigkeit des Bewuchses. Diese Aussage wird bei der Bewertung der einzelnen Böden unter Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften (siehe Kapitel 8.4.10.4, Seite 167) weiter bestätigt.

8.4.10.3 *Bewertung ermittelter ^{129}I -Depositionsdichten*

Aufgrund der Niederschlagsituation der untersuchten Standorte sollten die ^{129}I -Depositionsdichten (vgl Kapitel 8.4.6, Seite 155) ähnlich sein. Das ist nur bedingt der Fall. Die in Niedersachsen ermittelten ^{129}I -Depositionsdichten lagen im Bereich von 118 mBq m^{-2} bis 390 mBq m^{-2} . Die Berücksichtigung des Bewuchses und der damit verbundenen unterschiedlichen Evapotranspiration führt zu keiner Verringerung der Unterschiede zwischen den ^{129}I -Depositionsdichten. Für die ^{127}I -Eintragungssituation ergibt sich eine Mittelung über ca. 14.000 Jahren, so dass hier die Depositionsdichten keine Unterschiede mehr aufweisen sollten. Beobachtet wurden aber Depositionsdichten von $2,3 \pm 0,5 \text{ g m}^{-2}$ bis $7,2 \pm 0,9 \text{ g m}^{-2}$. Es ist somit nicht möglich oberflächenprojizierte, tiefenintegrierte (Aktivitäts-)Konzentrationen von in den Boden eingetragenen Stoffen mit Depositionsdichten gleichzusetzen.

Tab. 8.4-4: oberflächenprojizierte, tiefenintegrierte (Aktivitäts-) Konzentrationen

Bodennutzung und Probenstandort	^{129}I in mBq m ⁻²	^{127}I in g m ⁻²	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopen- verhältnis
Weide Vestrup	390 ± 50	2,3 ± 0,5	2,6 × 10 ⁻⁰⁸
Wald Eilenriede	178 ± 26	2,4 ± 0,4	1,1 × 10 ⁻⁰⁸
Rasen Ricklingen	118 ± 25	2,5 ± 0,4	7,2 × 10 ⁻⁰⁹
Geometrisches Mittel geschlossener Bewuchs	201 · 1,6 ^{±1}	2,4 · 1,03 ^{±1}	1,3 × 10 ⁻⁰⁸
Acker Twenge	158 ± 20	3,1 ± 0,5	7,5 × 10 ⁻⁰⁹
Acker Barum	136 ± 16	3,5 ± 0,4	5,8 × 10 ⁻⁰⁹
Acker Adenstedt	124 ± 16	6,4 ± 1,1	2,8 × 10 ⁻⁰⁹
Acker Groß Lobke	171 ± 23	7,2 ± 0,9	3,5 × 10 ⁻⁰⁹
geometrisches Mittel Äcker	146 · 1,2 ^{±1}	4,8 · 1,5 ^{±1}	4,6 × 10 ⁻⁰⁹
geometrisches Mittel gesamt	168 · 1,5 ^{±1}	3,5 · 1,6 ^{±1}	7,1 × 10 ⁻⁰⁹
Geometrisches Mittel gesamt ohne Vestrup	146 · 1,2 ^{±1}	3,8 · 1,6 ^{±1}	5,7 × 10 ⁻⁰⁹
Zhitomir Ukraine 1997 [117]	38 · 1,7 ^{±1}		
Pränuklearer Boden: Russland 1939 [117]	0,084 ± 0,017		

Aus bisher bekannten Daten für ^{129}I in niedersächsischem Regen ergibt sich eine mittlere Depositionsdichte von etwa 100 mBq m⁻². Hier ist der Anteil aus trockener Deposition nicht enthalten. Dass dieser Anteil bedeutend ist, zeigen die im niedersächsischen Bestandsniederschlag gegenüber Freilandregen um Faktor 3,5 bis 4,7 erhöhten ^{129}I -Aktivitätskonzentrationen [30]. Die Trockendeposition ergibt sich aus der Sedimentation von Aerosolen bestimmter Größe und der Filterwirkung der Vegetation, die nicht wesentlich von der Größe der Aerosole abhängt. Ein Vergleich der ^{129}I -Depositionsdichte des Waldstandortes Eilenriede mit den anderen Böden, lässt den Einfluss der Filterwirkung des Waldes gegenüber dem Einfluss der Böden als gering erscheinen. Eine Abschätzung der Trockendeposition aus dem Unterschied zwischen Freiland- und Bestandsniederschlag ist somit nicht möglich. Die aus den Bodenprofilen ermittelten ^{129}I -Depositionsdichten sind demnach als zu gering zu werten.

Es muss davon ausgegangen werden, dass die Differenz der mittleren ^{129}I -Depositionsdichte zur maximalen ^{129}I -Depositionsdichte (222 mBq m⁻²) aus den Probenräumen mit nicht maximaler ^{129}I -Depositionsdichte verloren gegangen ist. Dafür spricht, dass die höchsten ^{129}I -Gehalte im Unterboden des Bodens mit der höchsten ^{129}I -Depositionsdichte ermittelt wurden (Vestrup).

Obwohl die ^{129}I -Gehalte im Unterboden nicht nennenswert zur Depositionsdichte beitragen, kann selbst die höchste ^{129}I -Depositionsdichte nur als minimaler Schätzwert für den Eintrag an ^{129}I bewertet werden. Die geringen ^{129}I -Gehalte in der wassergesättigten Bodenzone besitzen eine andere Qualität für die Bestimmung der Depositionsdichten als die ^{129}I -Gehalte in der nicht wassergesättigten Bodenzone. Da die im Bodenprofil ermittelten Gehalte Gleichgewichtskonzentrationen zwischen Ein- und Austrag entsprechen, muss der Stofftransport mitberücksichtigt werden. Der Ein- und Austrag im Unterboden erfolgt über einen örtlich und zeitlich wenig variablen Fluss (wassergesättigte Bodenzone), der zu einem effektiveren Durchfluss durch den Probenraum führt als der instationäre Fluss im Oberboden.

Während der Oberboden aufgrund der instationären Stoffströme die Funktion eines Speichers erfüllt (Akkumulation), erfolgt im Unterboden ein nennenswerter Iod-Stofftransport über den stationären Fluss geringer Konzentrationen aus dem Probenraum heraus. Damit können nur ^{129}I -Gehalte der nicht wassergesättigten Bodenzone ohne Aufschlag als Eintrag gewertet werden. ^{129}I -Gehalte im Unterboden entsprechen jedoch nur einem Bruchteil des Eintrages, der zu diesem Gehalt geführt hat. Das erklärt auch das Ansteigen der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Unterboden bei behindertem vertikalen Wasserfluss (Acker Twenge, Acker Barum; Bild 8.4-19, Seite 161). Der Vergleich von „ ^{129}I -Depositionsdichten“ ist deshalb nur unter Berücksichtigung der bodenkundlichen Daten möglich (siehe Kapitel 8.4.10.4).

Ein Vergleich der niedersächsischen „ ^{129}I -Depositionsdichten“ mit Böden aus der Ukraine bei Zhitomir [117] (fern ab von kerntechnischen Emittenten und nicht vom Tschernobyl-Fallout beeinflusst) ist dennoch sinnvoll, da ein Faktor 3 bis 10 signifikant genug ist, um eine erhöhte ^{129}I -Kontamination der niedersächsischen Böden festzustellen.

8.4.10.4 Diskussion der einzelnen Böden

Die bodenkundlich vollständig charakterisierten, typischen Böden sind soweit verschieden, dass besondere Bodeneigenschaften als bedeutend für die Beurteilung der Migration erkannt werden konnten. Es wurden alle Parameter berücksichtigt, welche die Evapotranspiration und die hydrodynamische Dispersion beeinflussen. Die hydrodynamische Dispersion verursacht eine unregelmäßige Stoffausbreitung im Boden und beinhaltet sowohl die molekulare Diffusion, als auch die durch das mechanische Korngerüst bedingte Dispersion (siehe Kapitel 8.4.4.2, Seite 138). Die Textur des Bodens ist unter anderem am prozentualen Gehalt von Ton (< 0,002 mm), Schluff (0,002 mm bis 0,02 mm) und Sand (0,02 mm bis 2 mm) der

humusfreien Feinerde (< 2 mm) zu erkennen. Darüber hinaus wurden der Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und der pH-Wert berücksichtigt.

- **Weide Vestrup** [156, Seite 191-192]

Die Weide Vestrup ist ein Podsol-Gley-Pseudogley (P-G-S32; Dystric Planosol) mit mitteltief liegendem Staukörper, der schwach vernässt ist. Das Ausgangssubstrat ist Geschiebedecksand über Geschiebelehm und entspricht dem Substrattyp Kryosand über Moränenlehm. Der pH-Wert liegt bei 5,3 bis 4,3 und entspricht einem mäßig saurem Boden. Der Boden wurde ausschließlich als Weide genutzt.

Eine Aufstellung der Probenahmeintervalle, Bodenhorizonte und morphologischen Daten und der dazugehörigen Iod-Gehalte findet sich in der Tabelle A. 8.4-3 im Anhang auf Seite 306.

Der Boden Vestrup zeichnet sich dadurch aus, dass er mit zunehmender Tiefe ein stärkeres Kohärentgefüge (Kittgefüge) und eine Zunahme an Schluff und Ton zeigt. Die unteren Horizonte (ab 40 cm) zeigen ein ausgesprochen plastisches, tonähnliches Verhalten, obwohl der Hauptbestandteil Sand ist. Ab 40 cm ist dieser Boden bereits durch Stauwasser geprägt (Sw-Horizonte), so dass der vertikale Wasserabfluss behindert ist. Der Übergangsbereich zwischen Ober- und Unterboden ist durch die Verlagerungshorizonte Bs und Bhs gekennzeichnet (um 30 cm). In den Stauwasser geprägten Sw-Horizonten ergibt sich kein weiterer Abfall der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse. Ähnliche Unterbodenverhältnisse zeigt der Probenentnahmeort Eilenriede (Geschiebelehm). Das plastische Verhalten ist jedoch weniger ausgeprägt. Beide Böden zeigen hohe, in der Tiefe langsam ansteigende Isotopenverhältnisse (Bild 8.4-19, Seite 161), die sich aus geringen ^{127}I -Konzentrationen ergeben (Bild 8.4-20, Seite 162).

Trotz schlechtem Wasserabflusses ist eine effektivere Migrationsrate von ^{129}I gegenüber ^{127}I zu erkennen. Der Grund ist im Wasseranteil zu suchen, der adsorptiv an der Bodenmatrix gebunden ist und somit als thermodynamisch instabiler Speicher für Bodenwasserinhaltsstoffe dienen kann. Dieser Wasseranteil hat seine Mischbarkeit mit dem restlichen Wasser und seine Fließeigenschaften eingebüßt und kann als Totwasser bezeichnet werden. Daher ist eine effektivere Migration ohne Wechselwirkung mit dem Totwasser gegeben. Aus Kontinuitätsgründen verdrängt ein neu eintretendes Wasservolumenelement am anderen Ende ein äquivalentes Volumenelement, ohne dass es zu Bodenmatrix-Fluid-Wechselwirkungen kommen muss. Die Bedingung hierfür ist eine ausreichende Menge an frei verfügbarem Wasser.

Auffällig am Boden Vestrup ist das hohe Niveau der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in den oberen 20 cm. Hier ist eine bedeutend effektive Evapotranspiration und daher eine hohe effektive ^{129}I -Akkumulation (kapillarer Aufstieg) durch eine geschlossene Bewuchsdecke zu vermuten, die ebenfalls beim Wald Eilenriede und dem Rasen Ricklingen beobachtet wird (vgl. Bild 8.4-19, Seite 161 mit Bild 8.4-20, Seite 162). Die kapillare Aufstiegsrate steigt mit zunehmendem Tongehalt, zunehmender Lagerungsdichte und zunehmendem Kohärentgefüge an (siehe Kapitel 8.4.4.3, Seite 141), so dass die Evapotranspiration im Boden Vestrup im Vergleich zu allen anderen untersuchten Böden am höchsten ist. Die Folge ist eine erhöhte ^{129}I -Akkumulation im Oberboden trotz effizienter ^{129}I -Migration bis in 150 cm Tiefe. Hieraus resultierte die höchste ermittelte ^{129}I - „Depositonsdichte“ (siehe Tab. 8.4-4, Seite 166).

- **Wald Eilenriede** [156, Seite 353-355/367-368]

Dieser Boden ist ein mittlerer Pseudogley-Gley (S-G33; Stagni-Eutric Gleysol). Er ist mittel grundnass mit hoch anliegendem Stau- und Grundwasser. Das Ausgangssubstrat ist Geschiebelehm, der als Moränenlehm bezeichnet wird. Der pH-Wert von 4,8 bis 5,1 entspricht dem eines stark sauren Bodens. Der Boden ist mit einem geschlossenen Bewuchs aus Laubbäumen und Unterholz versehen. Die Nutzung erfolgt als Stadtwald.

Probennahmeintervalle, bodenkundliche Daten und Iod-Gehalte siehe Tabelle A. 8.4-4 im Anhang auf Seite 307.

Neben der geschlossenen Bewuchsdecke ist die Besonderheit dieses Bodens darin zu sehen, dass er in einer Flussaue mit hoch anstehendem Grundwasser (Gley) und Stauwasser (Pseudogley) liegt (Go-Sw-Horizont). Entsprechend steil fällt das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis innerhalb der ersten 30 cm ab. Auch hier ist eine effiziente Akkumulation zu berücksichtigen. Sie ergibt sich aus der geschlossenen Bewuchsdecke und dem tief wirkenden Sog im Wurzelraum der Bäume. Der geringe pH-Wert (4,8) zeigt eine gehemmte biologische Aktivität an, die vermuten lässt, dass nur wenig wasserunlösliche Huminstoffe im Vergleich zu wasserlöslichen Komplexbildnern entstehen werden [143]. Hieraus ergibt sich eine höhere Mobilität für Iod, da organisch gebundenes Iod mit dem Wasser verlagert werden kann. Die Folge ist ein undeutlicherer Übergang zwischen Ober- und Unterboden und ein relativ hohes $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis im Unterboden. Dennoch wurde nur eine durchschnittliche ^{129}I - „Depositonsdichte“ ermittelt.

- **Rasen Ricklingen** [156, Seite 353-355/363-364]

Der Boden Ricklingen ist eine mittlere Pseudogley-Parabraunerde (S-L32; Gleyic-Luvisol) mit einer geringen Tongehaltsdifferenz Al/Bt kleiner als 5 %. Das Ausgangssubstrat ist Sandlöss über Fluvisand. Der pH-Wert von 6,7 bis 6,5 zeigt einen schwach sauren Boden an, der nur als Rasen genutzt wird.

Probennahmeintervalle, bodenkundliche Daten und Iod-Gehalte siehe Tabelle A. 8.4-5 im Anhang auf Seite 308.

Der Standort auf dem Stadtfriedhof Ricklingen ist durch die Friedhofsnutzung noch nicht verändert und zur Zeit mit einer geschlossenen Rasendecke bewachsen. Bis 65 cm ist eine vertikale Tonverlagerung festzustellen (Al-Horizont). Darunter finden sich erste Anzeichen von Stauwassereinfluss. An diesem Boden erkennt man einen deutlichen Übergang zwischen Akkumulation unterhalb der geschlossenen Bewuchsdecke und dem „normalen“ Verlauf der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse, wie sie bei den Äckern im Oberboden auftraten. Anschließend fällt das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis langsam im Al/IISw-Bt-Horizont ab. Der Abfall resultiert – im Gegensatz zu den Böden Vestrup und Eilenriede – aus dem Verlauf der ^{129}I -Gehalte (Abb. 2a). Ein ähnliches Migrationsverhalten im Bereich 50 cm bis 100 cm Bodentiefe zeigt der Boden Barum. Die ermittelte ^{129}I -„Depositonsdichte“ war in dieser Untersuchung die geringste. Der Grund liegt in der geringen Tiefe der Wurzeln, die eine effektive Evapotranspiration nur in den ersten 20 cm zulässt, so dass ein Großteil des Niederschlagswasser ungehindert in den Unterboden infiltriert werden kann. Folgerichtig ist auch hier der Übergang zwischen Ober- und Unterboden nicht sehr scharf ausgeprägt (siehe Bild 8.4-19, Seite 161).

- **Acker Barum** [156, Seite 209-211]

Der Acker Barum stellt ein mittleres Kolluvium (K35//L; Cumulic Anthrosol) mit einer sehr hohen nutzbaren Feldkapazität dar. Das Ausgangssubstrat ist Schwemmlöss über Sandlöss über Flugsand über glazifuviatilem Sand. Der Boden ist mäßig sauer (pH-Wert: 5,9 bis 6,0). Die Nutzung erfolgt als Acker mit unterschiedlichen Fruchtfolgen.

Probennahmeintervalle, bodenkundliche Daten und Iod-Gehalte siehe Tabelle A. 8.4-6 im Anhang auf Seite 309.

Der „Norm-Kolluvisol über Parabraunerde“ wird aus einer sedimentierten Schwemmlössschicht (50 cm) über Sandlöss (1 m) aufgebaut. Der Boden besitzt einen Gefügebau, der bei Niederschlägen zu einer schnellen Entwässerung, einer schnellen

Unterbrechung der Wasserleitfähigkeit in den Unterboden und einer hohe nutzbaren Feldkapazität (Menge des pflanzenverfügbaren Wassers) führt [143]. In 60 cm – 120 cm Tiefe ist es zu einer Tonanreicherung gekommen, die nicht zu Staueffekten führt. Hier zeigt sich ein gravierender Unterschied zum Boden Ricklingen. Während der ^{127}I -Gehalt unter Stauwassereinfluss nicht überproportional abnimmt, kommt es zu einem starken Abfall des ^{127}I -Gehaltes im Boden Barum (ab 75 cm) beim Wechsel von lehmigem Schluff zu schwach lehmigem Sand und feinsandigem Mittelsand. Der schnelle Abfluss von Sickerwasser in dem Bereich des Bbt-Cv-Horizontes führt zu einer Anhebung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses. Die dort auftretende bandförmige Ton-Anreicherung (bt) kann als verstärkter horizontaler Wasserfluss, über dem mit zerteiltem Festgestein versehenem Cv-Horizont gewertet werden. Offensichtlich kommt es hier zu einer effizienten Auswaschung migrierten Iods, so dass das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis dem aktuellen Eintrag der letzten Jahre angenähert ist. Ein ähnlicher Anstieg des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses ist im Unterboden des Probenstandortes Twenge zu erkennen. Aufgrund des schnellen Abflusses von Sickerwasser und der fehlenden geschlossenen Bewuchsdecke sollte sich eine niedrige ^{129}I -„Depositonsdichte“ ergeben. Dies ist nur begrenzt der Fall.

- **Acker Twenge** [156, Seite 334-335]

Der Boden Twenge ist ein sogenannter Plaggenesch (E33//G-P; Fimic Anthrosol) mit mittlerer nutzbarer Feldkapazität. Das Ausgangssubstrat ist unterhalb der Plaggenauflage und besteht aus weichselzeitlichem, fluviatilen Sand. Mit einem pH-Wert zwischen 4,2 und 4,7 ist der Boden stark sauer. Die Nutzung erfolgt als Acker mit unterschiedlichen Fruchtfolgen.

Probennahmeintervalle, bodenkundliche Daten und Iod-Gehalte siehe Tabelle A. 8.4-7 im Anhang auf Seite 310.

Dieser ursprüngliche Gley-Podsol wurde durch Auftragen von Grassoden, die zuvor als Stalleinstreu benutzt wurden, beeinflusst. Hieraus hat sich ein fast 40 cm mächtiger humoser Plaggenesch-Horizont gebildet. Die stark sauren Eigenschaften entsprechen dem des Waldstandortes. Der Boden ist bis 75 cm nicht durch Stau- oder Grundwasser beeinflusst. Aufgrund der sehr geringen Schluff- und Tonanteile und dem geringen pH-Wert sind hohe Migrationsraten zu erwarten. Entsprechend weisen die parallelen ^{127}I -Tiefenverläufe zwischen 75 cm und 120 cm Twenge als den Boden mit dem kleinsten ^{127}I -Gehalt nach Vestrup aus. Nur der Boden Barum erreicht an der Oberfläche des tiefsten Probennahmeintervalles einen noch tieferen Wert (Twenge $0,06 \pm 0,03 \text{ g cm}^{-2}$, Barum $0,018 \pm 0,004 \text{ g cm}^{-2}$). Während es beim Boden Barum zu einer verstärkten Auswaschung von ^{127}I kommt, ist dieses beim Boden

Twenge nicht zu erkennen. Dennoch erreicht das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis das gleiche Niveau der tiefsten gemessenen Punkte der Böden Eilenriede und Barum (2×10^{-9}). Offensichtlich verhindert der Einfluss des Grundwassers ein überproportionales Absinken der Iod-Gehalte im Boden Twenge.

Der Eintrag von organischem Material in Form von Grassoden ist am Tiefenverlauf des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses kaum zu erkennen. Im Bereich um 50 cm Bodentiefe bleibt das Verhältnis konstant, was als Einfluss der Grassoden gedeutet werden kann, wenn man entsprechende Beobachtungen im Boden Adenstedt berücksichtigt.

- **Acker Adenstedt** [156, Seite 262-263]

Diese mittlere Pseudogley-Schwarzerde (S-T33; Stagnic Phaeozem) ist mittel entkalkt. Das Ausgangssubstrat ist Lösslehm über Löss. Der pH-Wert von 7,1 bis 7,5 klassifiziert den Boden als schwach alkalisch. Die Nutzung erfolgt als Acker mit der Fruchtfolge Weizen-Weizen-Zuckerrüben.

Probennahmeintervalle, bodenkundliche Daten und Iod-Gehalte siehe Tabelle A. 8.4-8 im Anhang auf Seite 311.

Der Boden Adenstedt ist eine sogenannte Grauerde, die ab 50 cm durch Stauwasser beeinflusst ist, was an den gelblichgrauen Eisen- und Manganfärbungen zu erkennen ist. Ab 40 cm finden sich schwarze organische Durchsetzungen aus Vegetationsbränden, was diesen Boden zur Besonderheit innerhalb dieser Untersuchung macht. Dieser Löss (Lösslehm über Löss) besteht bis 75 cm Tiefe aus stark tonigem Schluff, was ein vertikales Abfließen von überschüssigem Regenwasser (Sickerwasser) behindert. Hier ist der Grund für das Ansteigen des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses von 60 cm bis 75 cm zu sehen. Aufgrund der organischen Substanzen ab 40 cm lässt sich der Einfluss von organischer Materie auf das Migrationsverhalten deuten. Im Bereich der Ansammlungen von schwarzer organischer Materie ist ein konstant bleibendes $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis zu erkennen. Hier fallen vor allem die ^{129}I -Gehalte schwächer ab als erwartet. Freies ^{129}I wird demnach an der organischen Materie gegen gebundenes ^{127}I ausgetauscht. Das bedeutet, dass die organische Materie ein Iod-Speicher mit hoher Mobilität für Iod ist. Anzeichen für dieses Verhalten wurden bereits in anderen Arbeiten gefunden [156] [159]. Auffällig sind ebenfalls die hohen ^{127}I -Gehalte über die gesamte Bodentiefe. Ähnlich hohe ^{127}I -Gehalte finden sich nur noch im Boden Groß Lobke. Der sehr geringe Abfall der ^{127}I -Gehalte in beiden Böden deutet darauf hin, dass bei

diesen Böden die ^{127}I -Migrationsraten am geringsten sind. Die geringen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse bestätigen diese Annahme.

- **Acker Groß Lobke** [156, Seite 252-254]

Der Boden Groß Lobke ist eine mittlere pseudovergleyte Tschernosem-Parabraunerde (S-T-L32; Luvic Phaeozem) mit geringer Tongehaltsdifferenz. Das Ausgangssubstrat besteht aus Sandlöss über tiefem Sandstreifenlöss über sehr tiefem Löss. Der Boden ist mit einem pH-Wert zwischen 6,9 und 7,3 schwach alkalisch. Die Nutzung als Acker erfolgt mit der Fruchtfolge Weizen-Weizen-Zuckerrüben.

Probennahmeintervalle, bodenkundliche Daten und Iod-Gehalte siehe Tabelle A. 8.4-9 im Anhang auf Seite 312.

Dieser Boden zeigt – wie der Boden Adenstedt – Ausfällungen von Eisen-Mangan an senkrecht verlaufenden Wurzelbahnen, wobei mit abnehmender Vernässung die Roströhren kleiner werden. Sie tauchen beim Boden Adenstedt unterhalb von 100 cm und beim Boden Groß Lobke ab 150 cm Tiefe auf. In Bereichen, in denen Eisen-Mangan Ausfällungen zu beobachten sind, kann die Migration von Iod durch die Umwandlung in Iodat verlangsamt werden, da hier das Redoxpotenzial zunimmt. Das Ausfällen von Eisenverbindungen wird als Verbraunung bezeichnet. Dieser oxidative Prozess führt dazu, dass sich aus gelbem Löss gelbbrauner Lösslehm bildet, so dass sich Schwarzerden (Adenstedt) und Braunerden (Groß Lobke) entwickeln konnten. Da nur in Verbindung mit einem hohen pH-Wert Iodat gebildet werden kann, ist ein verlangsamtes Migrationsverhalten der Böden Adenstedt und Groß Lobke plausibel. Das Eh/pH-Diagramm (siehe Kapitel 8.4.3, Bild 8.4-6, Seite 135) zeigt eine entsprechend hohe Iodat-Stabilität im Boden.

Darüber hinaus nimmt die biologische Aktivität im Boden mit dem pH-Wert zu, in deren Folge vermehrt wasserunlösliche organische Komplexbildner entstehen. Eine weitere Besonderheit im Boden Groß Lobke ist der sehr tief reichende Wurmhumus (A_{xh}-Horizont). Mit einer Tiefe von über 40 cm liegt dieser Horizont unterhalb der üblichen Pflugschartiefe von maximal 35 cm. Darüber hinaus wird beim tiefen Pflügen der Boden nicht vollständig umgegraben. Dies zeigt, dass die plateauähnlichen Verläufe der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Oberboden (Bild 8.4-19, Seite 161) nicht notwendigerweise das Ergebnis von Bodenbearbeitungen sind. Die Iod-Gehalte im Oberboden werden durch den dynamischen Prozess der Akkumulation – welcher abhängig von den Bodeneigenschaften ist – dominiert. Dass bei den ^{129}I -Gehalten die Grenze des Wurmhorrizonts zu erkennen ist zeigt, dass selbst an der Grenze zur wassergesättigten Bodenzone (S_w-Horizont) die Dynamik der Akkumulation ausreicht,

um ^{129}I anzureichern. Der Anstieg der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Bereich 90 cm bis 140 cm ist auf Tonverlagerungen zurückzuführen (Bht-Horizonte). Der Boden Groß Lobke ist der Boden mit dem niedrigsten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis im Unterboden. Das gemessene $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis von $(5,4 \pm 0,5) \times 10^{-11}$ liegt jedoch um eine Größenordnung oberhalb des in Böden bisher tiefsten gemessenen prä nuklearen Verhältnisses von $(5,7 \pm 1,1) \times 10^{-12}$ [30] (vgl. Bild 5.6-1, Seite 55). Damit ist ein anthropogener Eintrag bis ins tiefste Probennahmeintervall (200 cm bis 250 cm) nachgewiesen. Selbst die ^{129}I -Gehalte liegen hier deutlich über denen der Böden Barum, Ricklingen und Twenge.

8.5 Der ^{129}I -Austausch zwischen Pedosphäre und Hydrosphäre

Anthropogenes ^{129}I wird im Oberboden nicht vollständig akkumuliert. Es werden signifikante ^{129}I -Mengen über die Unterböden in das Grundwasser verlagert und aus dem Bodenprofil entfernt. Dadurch werden erhebliche Mengen, in Abhängigkeit der Bewuchs- und Bodenmerkmale, in die Hydrosphäre verlagert. Aus der unterschiedlichen Evapotranspiration und der unterschiedlichen Bodenmorphologie resultiert eine hohe Variabilität der in die Hydrosphäre eingetragenen ^{129}I -Mengen. Dies spiegelt sich unmittelbar in den unterschiedlichen ^{129}I -„Depositionsdichten“ wider.

Aufgrund dieser Untersuchung konnte festgestellt werden, dass das im und am Oberboden akkumulierte ^{129}I eine hohe Mobilität besitzt. Der Spurenstoff ^{129}I folgt nicht nur dem vertikal verlaufenden auf- und absteigenden Wasserfluss, sondern auch dem horizontalen oberirdischen Abfluss, der die Hälfte des Niederschlagswassers ausmacht (vgl. Bild 8.4-7, Seite 137).

Im Einzugsgebiet von Oberflächenwässern kommt es nach Niederschlägen zu einem Direktabfluss in das Oberflächenwasser. Ein Teil des Direktabflusses – der Oberflächenwasserabfluss – erfolgt ohne nennenswerte Boden/Wasser-Wechselwirkungen. Dieser Anteil führt somit nicht zur Verlagerung von akkumuliertem Iod in das Oberflächenwasser. Ein sehr viel größerer Anteil – der Zwischenabfluss – wechselwirkt mit dem Boden, so dass ein Iod-Transport vom Boden in das Oberflächenwasser erfolgt. Es ergibt sich eine Abflusskurve im Oberflächenwasser, die sich entsprechend DIN 4049-3 Nr. 2.2.34 ermitteln lässt.

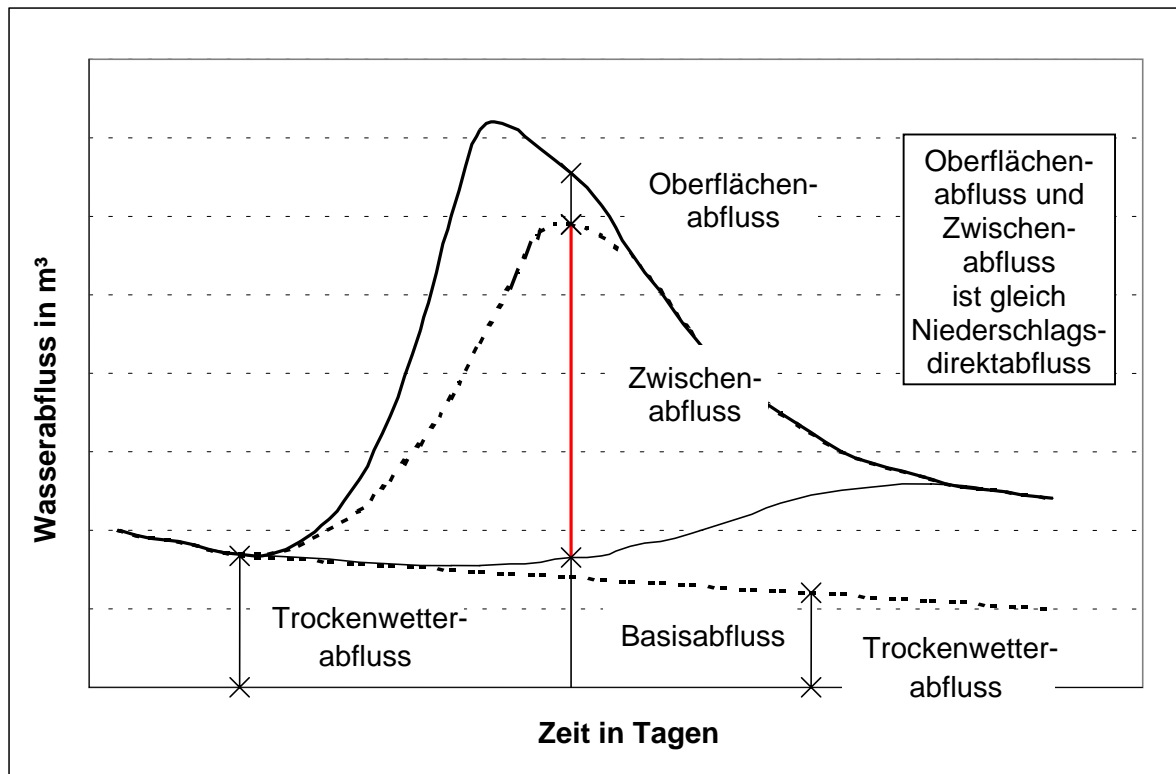


Bild 8.5-1: Wasser-Abflusskurve eines Flusses mit zeitlich verzögertem Niederschlagsabfluss (= Zwischenabfluss) [145]

Der Zwischenabfluss ist abhängig von der Größe des Wassereinzugsgebietes und der dort auftretenden Evapotranspiration. Die Evapotranspiration ist das Bindeglied zwischen Akkumulation und ^{129}I -Zwischenabfluss. Für die horizontale Verlagerung, die über den Zwischenabfluss erfolgt, gelten entsprechend die während der Migration beobachteten Mobilitätsunterschiede zwischen ^{129}I und ^{127}I , so dass sich im Einzugsgebiet von Oberflächenwässern ein anderes $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis ergeben muss. Messungen im Wassereinzugsgebiet der Elbe, in der Region Wendland und an Weideböden zeigen deutlich höhere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse als in den bisher beschriebenen Böden, die keine direkte Verbindung zu einem Oberflächenwasser haben.

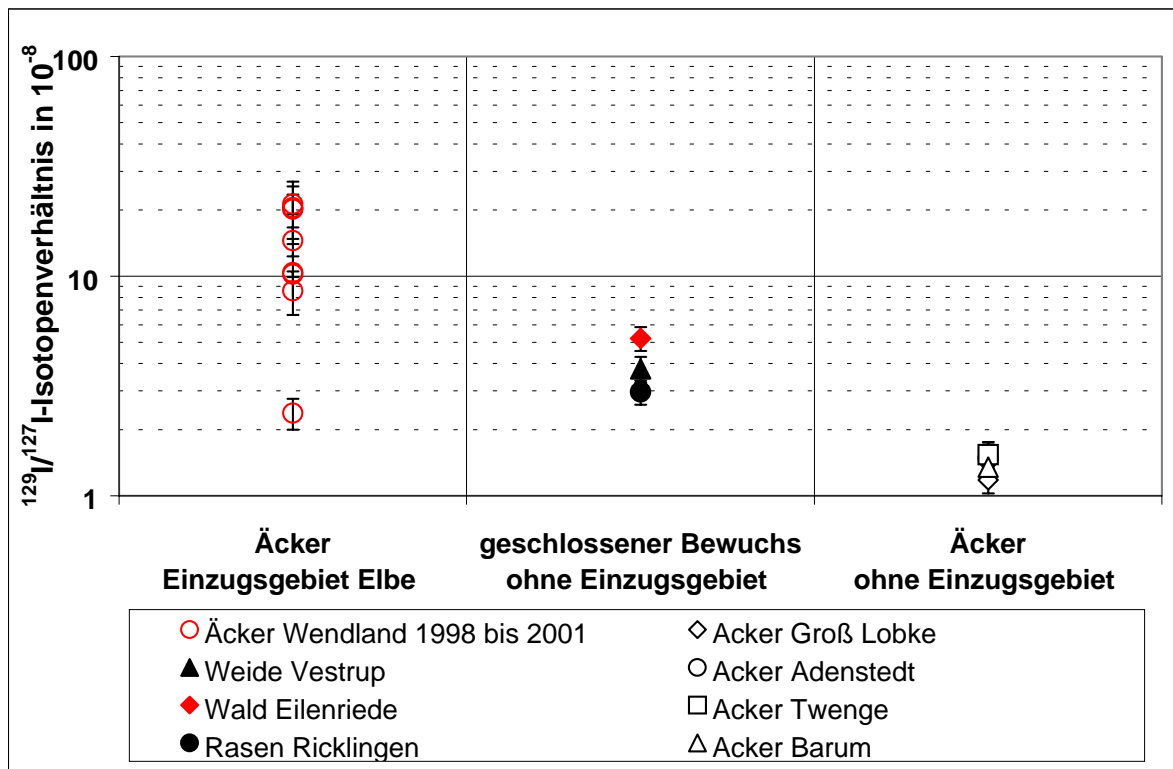


Bild 8.5-2: Vergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im und außerhalb eines Oberflächeneinzugsgebietes in Böden

Die zeitliche Verzögerung zwischen Niederschlagsereignis und Zwischenabfluss im Boden führt bei entsprechender Evapotranspiration zur Akkumulation von horizontal verlagertem Iod. Aufgrund der höheren ^{129}I -Mobilität wird vorwiegend ^{129}I akkumuliert und horizontal transportiert. Das Verhältnis zwischen Akkumulation und horizontaler Auswaschung liegt im beprobten Elbe-Einzugsgebiet auf der Seite der Akkumulation.

Die Größe des Einzugsgebietes bestimmt die ^{129}I -Menge, die horizontal über den Boden verlagert und ausgewaschen wird. Die während der Verlagerung auftretende Evapotranspiration bestimmt die ^{129}I -Menge, die aus dem horizontalen Iod-Abfluss akkumuliert wird. Die Unterschiede zwischen den einzelnen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen der beprobten Böden im Wendland sind wahrscheinlich auf unterschiedliche Bodenneigungen in Richtung der Probennahmestellen und der Elbe zurückzuführen. In der betreffenden Region variiert der Höhenunterschied zwischen Elbufer und der Probennahmeflächen um 5 m bis 10 m. Damit ist eine qualitative und quantitative Änderung des Zwischenabflusses bei Verschiebung der Probenentnahmeorte innerhalb weniger Meter möglich.

So ist z.B. bei geringer Bodenneigung die Akkumulation durch längere Verweilzeiten des Zwischenabflusses im Boden höher, während die durchfließenden Iod-Mengen durch die Bodenneigung um den Probenentnahmeort bestimmt werden.

Darüber hinaus waren die vor der Probennahme auftretenden Wetterperioden unterschiedlich, was ebenfalls einen Einfluss auf die Iod-Gehalte im Boden hat.

Die beprobten Böden der Region Wendland bestehen aus Podsol-Sand über Flugsand oder Auelehm mit fluviatilen Ablagerungen. Das optische Erscheinungsbild der Böden ist aufgrund der Morphologie und der Farbe sehr unterschiedlich. Eine Korrelation zwischen den Bodeneigenschaften und den $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen war daher nicht möglich.

9 Übertragung der Radioökologie von ^{129}I auf andere Nuklide

Im Gegensatz zum Iod liegen die meisten radiologisch relevanten anthropogenen, in die Umwelt eingetragenen Radionuklide als Kationen vor, die keine flüchtigen Verbindungen bilden oder sich in Aerosolen anreichern. Eine Übertragung der radioökologischen Erkenntnisse dieser Arbeit ist somit nur für die Radionuklid-Migration im Boden möglich. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Migration vor allem über das Fluid – Wasser – bestimmt wird und somit die Wasserlöslichkeit der Radionuklide entscheidend ist. Die Unterscheidung zwischen Kationen und Anionen ist in Verbindung mit der negativen Oberflächenladung der Tonmineralien zu diskutieren. Kation/Ton-Wechselwirkungen sind keine nuklidspezifischen, sondern stereospezifischen Wechselwirkungen. Diese werden nicht nur von den Radionukliden eingegangen, sondern auch von den im Boden quantitativ im Übermaß vorhandenen Co-Adsorptiven, die hier als Hauptkomponenten bezeichnet werden. Der Einfluss der Ladung des Spurenstoffes Radionuklid auf das Migrationsverhalten muss somit aufgrund der hauptsächlich vorkommenden Hauptkomponente/Ton-Wechselwirkungen relativiert werden. Für weitere Untersuchungen mögliche Spurenstoff/Hauptkomponenten-Systeme sind analog dem System $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, der Systeme $^{90}\text{Sr}/\text{Calcium}$ und $^{137}\text{Cs}/\text{Kalium}$. Das System $^{137}\text{Cs}/\text{Kalium}$ sollte aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit äquivalente Eigenschaften wie das System $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ aufweisen. Es besitzt darüber hinaus eine hohe radiologische Relevanz, so dass es im Folgenden diskutiert wird.

9.1 Parallelen zwischen ^{129}I - und ^{137}Cs -Migration

^{129}I zeigt nur geringe Tendenzen, spezifische Bindungen im Boden einzugehen. Daraus resultierten eine hohe Beweglichkeit, eine hohe Akkumulationsneigung im Oberboden und eine quantitativ geringe, aber schnelle Migration im Unterboden, so dass es innerhalb der letzten 50 Jahre in 250 cm Bodentiefe gelangte. Dieses Verhalten des Spurenstoffes ^{129}I konnte durch einen Vergleich mit der Hauptkomponente ^{127}I erkannt werden (Kapitel 8.4.9, Seite 160).

Cäsium ist eines der sehr seltenen Elemente im Boden, so dass stabiles ^{133}Cs als Hauptkomponente nicht zur Untersuchung der ^{137}Cs -Migration herangezogen werden kann. Kalium zeigt jedoch fast identische effektive Radien der Hydrate [160] und damit ein Cäsium äquivalentes physikochemisches Verhalten im Boden. Die Vergleichbarkeit der Radien der hydratisierten Ionen Kalium und Cäsium ergeben sich aus den mit steigender Atommasse

zunehmenden Ionenradien (K^+ : 133 pm, Cs^+ : 165 pm), die aufgrund der abschirmenden Wirkung der höheren Elektronenzahl im Cäsium zu einer geringeren elektrostatischen Wirkung der positiven Ladung auf die Hydrathülle führt, so dass eine weichere Hydrathülle am Cäsiumion entsteht, die bei Transportprozessen zu vergleichbaren Effekten führt, wie die harte Hydrathülle am Kalium, die einen stärkeren Einfluss auf die Fernordnung des Hydrates hat. Damit übernimmt das Kalium im System $^{137}\text{Cs}/\text{Kalium}$ die gleiche Funktion, wie das ^{127}I im System $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$. Kalium sollte thermodynamisch bevorzugte Bindungsplätze im Boden bereits eingenommen haben, so dass es die ^{137}Cs -Mobilität im Boden genauso bestimmt, wie ^{127}I die von ^{129}I (siehe Kapitel 8.4.4.4, Seite 145). Ein $^{137}\text{Cs}/\text{Kalium}$ -Isotopenverhältnis muss deshalb einen ähnlichen Tiefenverlauf zeigen, wie das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis, wenn ^{137}Cs -spezifische Bindungen nicht mehr im vollen Umfang zur Verfügung stehen.

Alternativ zum $^{137}\text{Cs}/\text{Kalium}$ -Isotopenverhältnis kann das $^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ -Isotopenverhältnis ermittelt werden. Es unterscheidet sich nur durch einen festen Faktor, da ^{40}K ein promordiales Radionuklid ist und vollständig mit dem stabilem ^{39}K äquilibriert ist. Der Vorteil des $^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ -Isotopenverhältnisses ist die parallele γ -spektroskopische Erfassung beider Radionuklide. Entsprechend wurden von HARB am ZSR Universität Hannover an den im Kapitel 8.4.8 (Seite 158) vorgestellten sieben niedersächsischen Böden Messungen durchgeführt [161]. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Tiefenbereiche, in denen sowohl das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis als auch das $^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ -Isotopenverhältnis stark abfällt. Dieser Bereich kennzeichnet den Übergang zwischen Ober- und Unterboden.

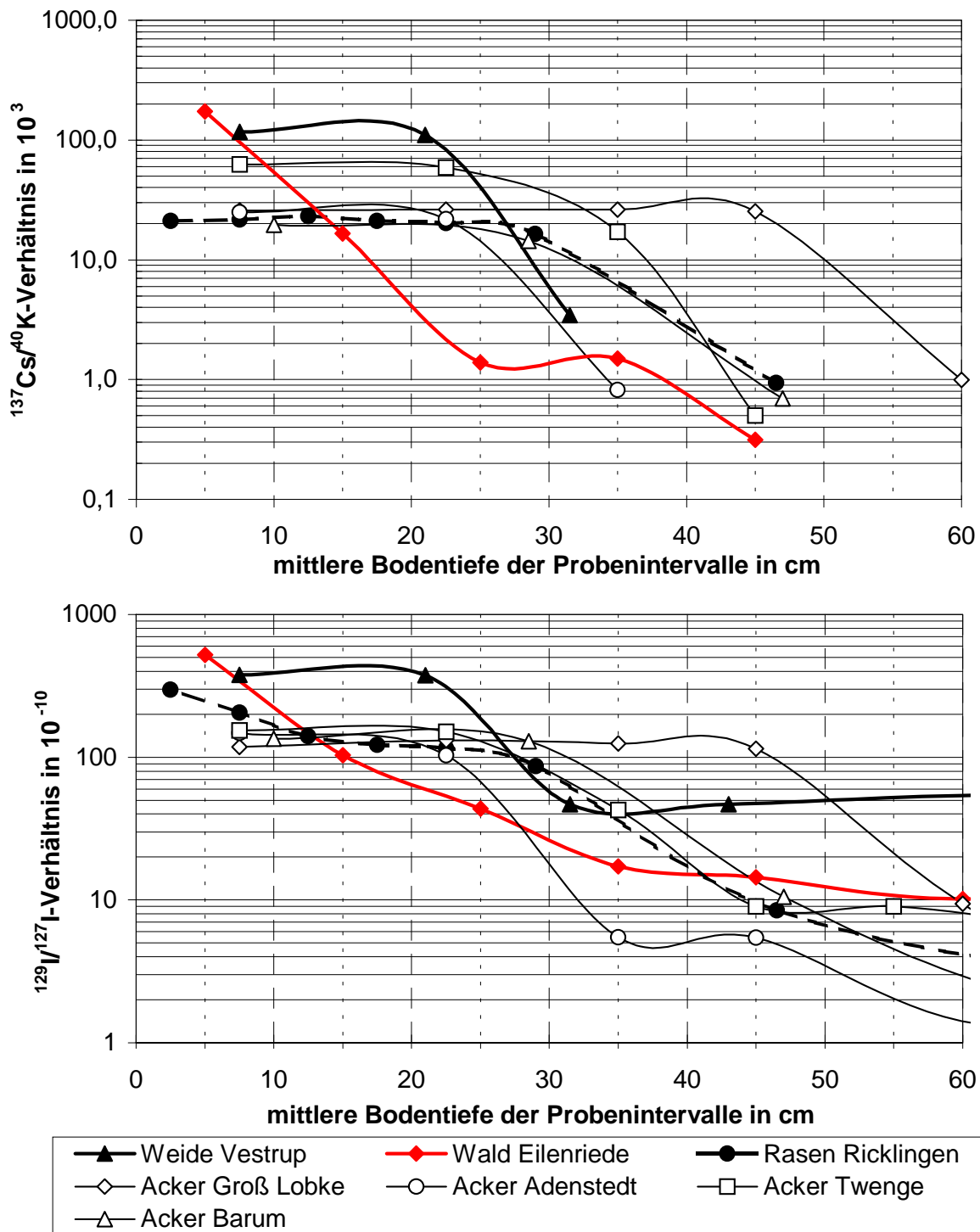


Bild 9.1-1: Isotopenverhältnisse $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ und Aktivitätsverhältnis $^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ der niedersächsischen Böden im Vergleich

Dieses parallele Verhalten unterstreicht das Fehlen von nuklidspezifischen Immobilisierungsmöglichkeiten und spiegelt somit Bodeneigenschaften wider, die sehr unterschiedlich sind und entscheidend zur Akkumulation und Migration beider wasserlöslichen Radionuklide

beitragen. Ein Vergleich innerhalb tieferer Bodenschichten ist aufgrund der Nachweisgrenzen für ^{137}Cs nicht möglich.

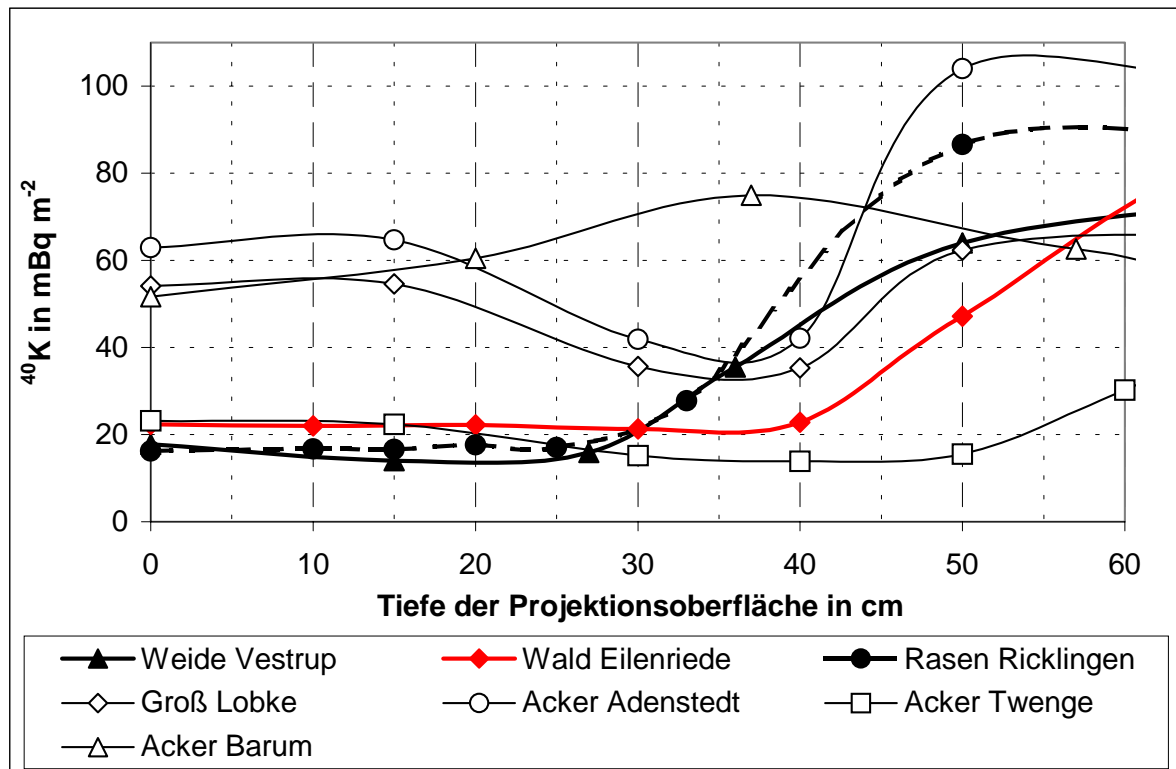


Bild 9.1-2: ^{40}K -Gehalte der niedersächsischen Böden auf die Schnittkanten der Probennahmeintervalle projiziert

An den Abbildungen Bild 9.1-1 und Bild 9.1-2 ist zu erkennen, dass bei den Böden Weide Vestrup und Acker Adenstedt das $^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ -Isotopenverhältnis stark abfällt, während die Kalium-Gehalte ein hohes Niveau erreichen. Bei beiden Böden war die Ermittlung von ^{137}Cs -Werten unterhalb von 35 cm Bodentiefe unmöglich, während es bei den Böden mit niedrigerem Kalium-Gehalt bis in eine mittlere Tiefe von 45 cm möglich war. Eine Sonderstellung nimmt der Boden Acker Groß Lobke ein. Hier konnte aufgrund des tiefen Wurmhummushorizontes (Oberboden) noch ein ^{137}Cs -Gehalt für das Probenintervall 50 cm – 70 cm ermittelt werden.

Da der Kalium-Gehalt im Boden aus der Verwitterung der Erdkruste resultiert und somit nicht exponentiell mit zunehmender Bodentiefe abfällt, ist eine höhere Mobilität für ^{137}Cs als für ^{129}I im Unterboden anzunehmen. Dies lässt sich auch aus dem gut erforschten Verhalten von Kalium im Boden ableiten.

Kalium als Boden/Bodenwasser austauschbare Komponente kommt in der Ackerkrume mit bis zu $0,3 \text{ mg g}^{-1}$ vor. Im Unterboden wird dieser Wert erheblich mit bis zu $1,5 \text{ mg g}^{-1}$ übertroffen [143]. Darüber hinaus existiert nicht austauschbares Kalium, das mit dem austauschbaren im Gleichgewicht steht und durch unterschiedliche Gehalte an Aluminium,

Calcium und Magnesium verändert wird [143]. Ammonium (NH_4^+), welches ein kalium- und cäsiumähnliches Ladungs-/Radius-Verhältnis hat, zeigt jedoch bei den häufig in der Bodenlösung vorkommenden Konzentrationen von weniger als 18 mg l^{-1} nur einen geringen Einfluss [162]. Die höheren Kalium-Gehalte im Unterboden gegenüber dem Oberboden sind nur zum Teil die Folge von Auswaschungen. Die Kaliumverarmung durch Auswaschung wird verlangsamt, da ein Teil des Kaliums im System Pflanze/Boden zirkuliert [143]. Eine entsprechende geringere ^{137}Cs -Zirkulation ist belegt und zeigt eine hohe Abhängigkeit von der Kalium-Konzentration in der Bodenlösung [163]. Eine effiziente Cäsiumaufnahme, nach einem kaliumähnlichen Mechanismus, findet nur bei externen Kalium-Konzentrationen von kleiner als 39 mg l^{-1} statt [163]. Bei höheren Konzentrationen ändert sich der Aufnahme-mechanismus. Damit ist eine geringe ^{137}Cs -Pflanzenaufnahme verbunden. Höhere ^{137}Cs -Gehalte beeinflussen die Kaliumaufnahme jedoch nicht [163].

Die mit der Tiefe zunehmende Verfügbarkeit und Mobilität von Kalium wirkt somit einer Immobilisierung von ^{137}Cs zweifach entgegen. Erstens: Höhere Kalium-Gehalte verhindern einen kurzgeschlossenen Kreislauf über die Pflanzen. Zweitens: Sinkt die Anzahl der verfügbaren Sorptionsplätze mit zunehmendem Kalium-Gehalt im Boden.

Die Kombination aus ^{137}Cs -Migration im Unterboden, die schnell zu geringeren ^{137}Cs -Gehalten führt und die hohen Nachweisgrenzen, täuschen eine schlechte ^{137}Cs -Migration im Boden vor. Entsprechende Beurteilungen für Iod-Gehalte und Depositionsdichten wurden auch für ^{129}I publiziert, weil unter anderem aufgrund der schlechteren ^{129}I -Nachweisgrenzen der RNAA bisher nur Oberböden untersucht wurden [11] [164] [165] [166].

9.1.1 Eine neue Deutung gemessener ^{137}Cs -Migrationen

In den Jahren nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl wurden in Europa zahlreiche Untersuchungen zur ^{137}Cs -Migration im Boden durchgeführt. Übereinstimmend zeigten verschiedene Autoren, dass der überwiegende Teil der Gesamtaktivität in den obersten 10 cm des Bodens lokalisiert ist [166] [167] [168] [169] [170] [171] [172]. BARISIC et al. untersuchten 50 Böden in Kroatien und konnten wenige Wochen nach der Deposition jedoch eine höhere Bandbreite der gesamten ^{137}Cs -Aktivität in den obersten 15 cm von 75 % bis 90 % ermitteln [173].

In vergleichenden Untersuchungen von 1986 und 1996 konnten GIANI et al. eine Abnahme der noch im Boden zu findenden ^{137}Cs -Gesamtaktivitäten in den obersten 5 cm von 90 % auf 70 % (Gleysol und Histosol) feststellen, während der ^{137}Cs -Anteil in einem Podsol

von 90 % auf 45 % sank [166]. ROSEN et al. zeigten in ebenfalls vergleichenden Untersuchungen schnellere Tiefenverlagerungen in Podsolen und Histosolen [170].

Allen Untersuchungen ist gemein, dass bis zur Nachweisgrenze analysiert wurde und die gefundenen ^{137}Cs -Gehalte als jeweils 100 % gewertet wurden. Damit wird ein Teil des ^{137}Cs nicht erfasst. Dieser Anteil ist in den späteren Untersuchungen von GIANI et al. [166] und ROSEN et al. [170] jedoch größer als 1986, da ^{137}Cs unterhalb der Nachweisgrenze stetig aus dem Oberboden entweicht. Dennoch bleiben die erhaltenen Prozentzahlen im Oberboden auf hohem Niveau, weil sie von der Nachweisgrenze bestimmt werden, die immer an der gleichen Stelle – beim Übergang zwischen wasserungesättigter und wassergesättigter Bodenzone – nicht mehr erreicht wird. Es entsteht der Eindruck, dass ^{137}Cs sich im Oberboden geringfügig verteilt, aber nicht nennenswert vertikal migriert, da der Konzentrationsgradient beim Verlauf zwischen Ober- und Unterboden aufgrund der Hydrodynamik annähernd konstant bleibt.

Eine Überprüfung der ^{137}Cs -Verluste kann nur bedingt über die Halbwertszeit erfolgen. Durch die Inhomogenitäten paralleler Bodenproben und die damit verbundenen variierenden ^{137}Cs -Aktivitätskonzentrationen werden durch Migration entstandene ^{137}Cs -Verluste nicht erkannt oder anderen Phänomenen zugerechnet.

Die Folge ist, dass versucht wurde, die vermeidliche ^{137}Cs -Immobilität über physikochemische Wechselwirkungen im Boden zu erklären. Durch sequentielle Extraktionsverfahren konnte KRUSE-IRMER zeigen, dass die stereospezifische ^{137}Cs -Sorption an aufweitbaren Tonmineralien hierfür entscheidend ist [163] [174] [175] [176]. Es handelt sich somit nicht um eine nuklidspezifische Sorption. Der Einfluss auf das Sorptions-/Desorptionsgleichgewicht durch Calcium und Magnesium für Cäsium- und Kaliumadsorption ist bekannt [143] und für den Spurenstoff ^{137}Cs noch entscheidender, da die absoluten Konzentrationen der Co-Adsorptive Kalium, Ammonium, Calcium und Magnesium die Sorptions-/Desorptionswahrscheinlichkeit bestimmen.

Folgerichtig führten die von KRUSE-IRMER [163] durchgeführten Vergleiche zwischen Mineralböden (hoher Tongehalt) und Moorböden (geringer Tongehalt) zu keiner einheitlichen Korrelation zwischen ^{137}Cs -Mobilität und Tongehalt. Geringe ^{137}Cs -Migrationsraten beim Fehlen aufweitbarer Tonmineralien führen zu dem Schluss, dass „ ^{137}Cs langfristig durch organische Substanz immobilisiert wird.“. Dass es sich hierbei nicht um eine Immobilisierung, sondern einen mobilen Vorgang handelt, zeigt KRUSE-IRMER ebenfalls auf. Er postulierte: „Aufgrund der hohen Bioverfügbarkeit von ^{137}Cs in den Auflagen und dem hohen Transfer in die Vegetation bleibt ^{137}Cs offenbar in einem kurzgeschlossenen

Stoffkreislauf in Waldökosystemen langfristig mobil.“ [163]. Das bioverfügbare ^{137}Cs wird schnell durch Pflanzenwurzeln oder Mikroorganismen aufgenommen, der Migration entzogen und nach dem Absterben der Vegetation den Auflagen wieder zugeführt. Dieses von KRUSE-IRMER und anderen Autoren [177] [178] in den Auflagenhorizonten in Waldsystemen beobachtete Verhalten ist auch auf andere Vegetationen übertragbar, da es der Kalium-Aufnahme der Pflanzen entspricht und über Transpiration erfolgt.

Aus den bisherigen Untersuchungen über die ^{137}Cs -Migration ist zu schließen, dass es Parallelen zur ^{129}I -Migration im Boden gibt, die zu einer Akkumulation im Oberboden trotz hoher Mobilität führt. Die hohe Mobilität bedingt jedoch auch eine effektive Migration durch den Unterboden, wie es in dieser Arbeit für ^{129}I , aufgrund der niedrigen Nachweisgrenzen, gezeigt werden konnte.

10 Langjährige Messreihen

Seit 1997 werden am ZSR der Universität Hannover $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in niedersächsischen Niederschlagswässern, Oberflächenwässern und Grundwässern bestimmt, um die langfristige Entwicklung des ^{129}I -Eintrages und die ^{129}I -Radioökologie zu erforschen. Erste Ergebnisse und Interpretationen bis einschließlich 1999 wurden bereits in [30] und [117] veröffentlicht.

Als Folge der in dieser Arbeit dargestellten neuen Erkenntnisse über die ^{129}I -Radioökologie (vgl. Kapitel 8, Seite 85 bis Seite 178) ist eine neue Bewertung der fortgesetzten Messreihen aller natürlichen Wässer unumgänglich. Damit wird es möglich, erste qualitative Aussagen über den ^{129}I -Austausch zwischen den natürlichen Wässern und den dazugehörigen Böden zu machen.

10.1 Grundwässer in Niedersachsen

Die Analyse der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in Grundwässern wurde aufgrund der Annahme unternommen, dass Grundwässer über die Infiltrationstiefen gegen einen anthropogenen ^{129}I -Eintrag soweit abgeschirmt sind, dass die ^{129}I -Kontamination als ein kontinuierlicher, wenig gestörter Prozess ermittelbar ist. Die ermittelten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse zeigen jedoch eine Variabilität, die dieser Annahme widerspricht.

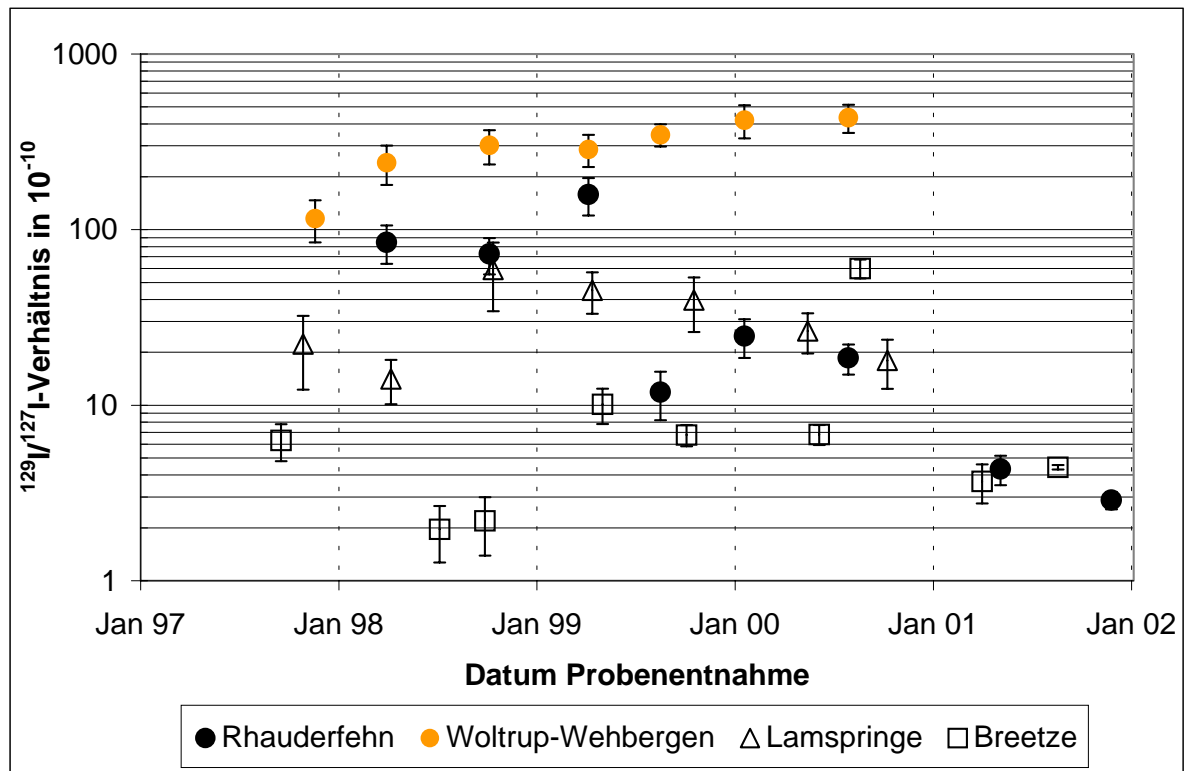


Bild 10.1-1: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in niedersächsischen Grundwässern unterschiedlicher Filtrationstiefen h_f (Rhaderfehn h_f : 10 m, Woltrup-Wehbergen h_f : 8 m, Lamspringe h_f : 3 m und Breetze h_f : 5 m)

Die hohe Variabilität der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse entspricht der Varianz der ^{129}I -Gehalte. ^{127}I ist somit nur untergeordnet an dem Verlauf der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse innerhalb der Zeitreihen beteiligt.

Tab. 10.1-1: Abweichungen der Variablen innerhalb der Grundwässer aus Bild 10.1-1

	^{127}I -Gehalt in ng g^{-1}	^{129}I -Gehalt in fg kg^{-1}	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in 10^{-10}
Geom. Mittelwert	3,5	5,0	20,9
Geom. Std.Abw.	2,0	18,9	6,7
Variationskoeff.	0,62	1,36	1,55
rel.V.koeff.(%)	10,5	23,0	26,2

Bemerkenswert ist der Verlauf der ^{129}I -Gehalte im tiefsten Grundwasserbrunnen (Rhaderfehn h_f : 10 m). In der Mitte des Jahres 1999 ist eine Unstetigkeit zu erkennen, die zu einem Absinken der ^{129}I -Gehalte führte. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die aus den ^{129}I - und ^{127}I -Gehalten im Boden ermittelten Depositionsdichten nicht der Deposition

entsprechen, da sich die Iod-Gehalte im Unterboden offensichtlich unabhängig von der momentanen Deposition innerhalb weniger Monaten stark ändern können (vgl. Kapitel 8.4.10.3, Seite 165). Dies ist eine Folge von variierenden Grundwasserstände, wobei mit zunehmender Tiefe der Grundwasserstände die Intervalle der Änderung von Wochen über Monate bis zu Jahren länger werden. Dies ist in folgender Grafik beispielhaft zu erkennen.

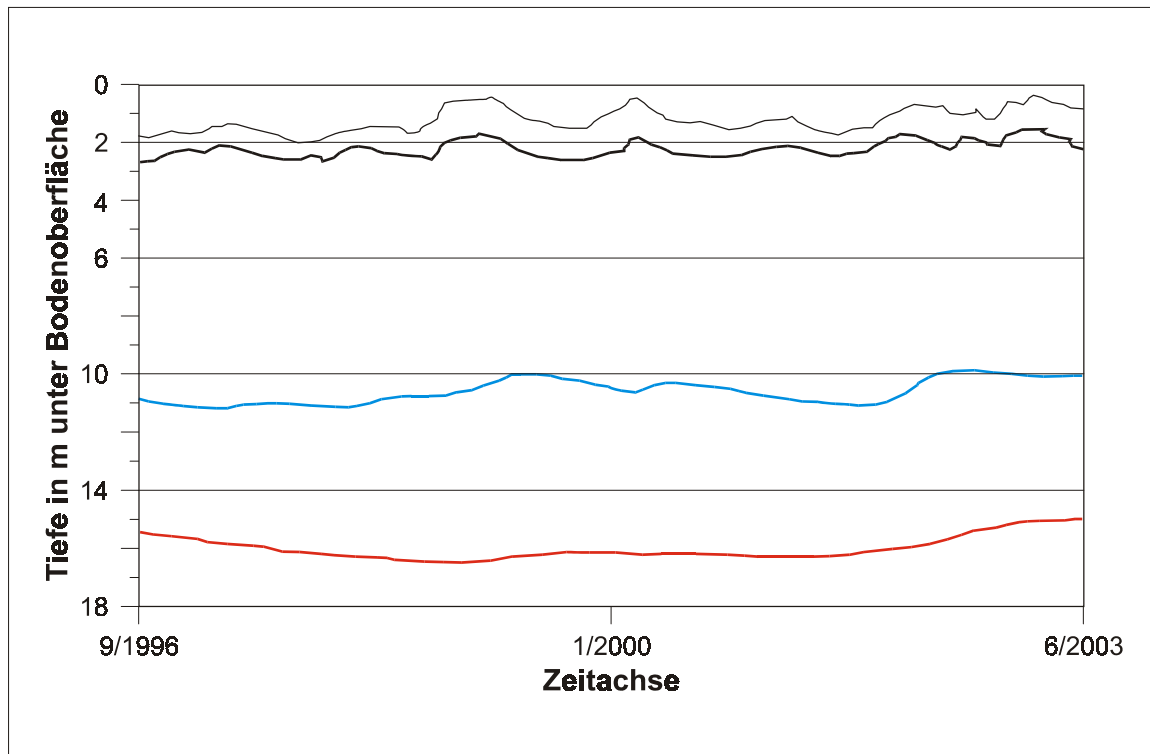


Bild 10.1-2: Vom NLÖ ermittelte Grundwasserstandshöhen unterschiedlicher, aber nicht näher spezifizierter Böden in Niedersachsen [179]

Mit der Variation der Grundwasserstände um mehrere dm ist eine Änderung der kapillaren Aufstiegshöhen, der Migrationslängen, die zur Kontamination des Grundwassers notwendig sind und der Iod-Menge, die horizontal aus dem Bodenprofil ausgetragen wird, verbunden. Entsprechend zeigen die tiefen Grundwasserbrunnen Rhaudefehn und Woltrup-Wehbergen geringer variierende $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse als die nicht so tiefen Brunnen Lamspringe und Breetze.

Neben der Varianz ist die Höhe der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse zu bewerten. Es erscheint nicht plausibel, dass tiefe Probenentnahmen zu den höchsten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse führten, wenn man die Bodenbeschaffenheit außer Acht lässt.

Die niedersächsische Bodenkarte [136] weist in der Umgebung des Probenentnahmestandortes Woltrup-Wehbergen Böden mit lehmigem Sand und sandigem Schluff auf, was eine Parallele zum untersuchten Bodenprofil Weide Vestrup herstellen lässt, das ebenfalls

hohe ^{129}I -Gehalte im Unterboden aufweist (vgl. Kapitel 8.4.9, Seite 160). In der Umgebung der Grundwasserentnahmestelle Rhaudefehn dominieren sandige Böden, die aber zu einem Großteil aus Hochmoortorf/Niedermoortorf-Profiltypen bestehen. Es ist somit zu vermuten, dass aufgrund der hohen Wassersättigung der Böden eine effektivere ^{129}I -Migration gewährleistet ist, als es in herkömmlichen Sandböden möglich ist, so dass auch hier erhöhte ^{129}I -Gehalte im Grundwasser zu erwarten sind. Demgegenüber bestehen die Böden in der Umgebung der Grundwasserentnahmestellen Breetze aus Sand und lehmigem Sand. Diese Böden können mit dem Bodenprofil Acker Twenge verglichen werden, das ebenfalls aus weichselzeitlichem, fluviatilen Sand gebildet wurde. Hier sind weder besonders hohe, noch besonders niedrige ^{129}I -Gehalte im Grundwasser zu erwarten.

Auf jeden Fall ist das in [30] dargestellte einfache Exponentialmodell zur Ermittlung mittlerer Wasserverweilzeiten τ auf der Basis des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses, als nicht zutreffend zu werten. Die ermittelten Verweilzeiten von 2700 ± 1100 Jahren ermöglichen weder die Höhe noch die hohe Variabilität der in das Grundwasser eingetragenen ^{129}I -Gehalte.

Insgesamt ist festzuhalten, dass eine weitere Beobachtung der Iod-Gehalte in Grundwässern nur in Verbindung mit Grundwasserstandsermittlungen sinnvoll ist. Dass die Probenentnahmen am Standort Woltrup-Wehbergen und Lamspringe im Jahre 2000 eingestellt wurden, ist für die weitere Beurteilung der Zeitreihe nicht relevant. Das Ergebnis der bisherigen Untersuchung unterstützt die Ergebnisse zur Migration von Spurenstoffen erheblich, da der Einfluss der Böden und Wasserstände im Boden am ^{129}I -Gehalt zu erkennen ist.

10.2 Oberflächenwässer allgemein

In der Regel ist die dominierende Quelle für Oberflächenwasser der Abfluss von überschüssigem Niederschlagswasser. Dieser sogenannte (Niederschlags-)Direktabfluss setzt sich aus dem Zwischenwasserabfluss und dem Oberflächenabfluss zusammen und ist abhängig von der Größe und der Neigung des Wassereinzugsgebietes des Oberflächenwassers, da der Direktabfluss über die oberen Schichten im Boden erfolgt (vgl. Kapitel 8.5, Bild 8.5-1, Seite 175). Aus den Untersuchungen von Oberflächenwasser auf ^{129}I - und ^{127}I -Gehalte kann somit auf die Iod-Mobilität innerhalb des Direktabflusses geschlossen werden. Entsprechend der im Kapitel 8.4.5, Seite 151 beschriebenen Akkumulation von Radionukliden in Böden, die ohne stärkere Bindungen am Bodenkörper vonstatten geht, ist zu erwarten, dass mit dem Zwischenwasserabfluss bevorzugt ^{129}I transportiert wird, so dass abhängig vom Einzugsgebiet höhere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse als in den Oberböden zu erwarten sind. Aufgrund im Boden akkumulierter Mengen an ^{127}I ist weiter zu erwarten, dass die Oberflächenwässer

geringere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse als im Regen aufweisen. Das Grundwasser stellt nur einen geringen Anteil des Oberflächenwassers dar, führt aber ebenfalls zu geringeren $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen. Ein Vergleich der geometrisch gemittelten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der langjährigen Messreihen mit geometrischen Mitteln der niedersächsischen Böden bis 40 cm Tiefe (vgl. Kapitel 8.4.8) entspricht diesen Erwartungen.

Tab. 10.2-1: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der natürlichen Wässer im Vergleich zu Oberböden dieser Arbeit

	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis in 10^{-10}
Niederschlag	$4600 \cdot 1,6^{\pm 1}$
Oberflächenwasser	$190 \cdot 2,7^{\pm 1}$
Grundwasser	$21 \cdot 6,7^{\pm 1}$
Niedersächsische Böden bis 40 cm Tiefe mit Weide Vestrup	$117 \cdot 2,5^{\pm 1}$
Niedersächsische Böden bis 40 cm Tiefe ohne Weide Vestrup	$107 \cdot 2,3^{\pm 1}$

Das Wesentliche am Zwischenwasserabfluss ist, dass er noch nach mehreren Tagen nach einem Niederschlagsereignis erfolgt. Es besteht somit in Zeiten von Trockenheit weiter die Möglichkeit, dass ein Teil des mit dem Zwischenwasserabfluss verlagerten Iods im Boden akkumuliert wird. Hieraus resultieren erhöhte $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in Böden in unmittelbarer Nähe von Oberflächengewässern mit weiträumigen Wassereinzugsgebieten (vgl. Kapitel 8.5 Bild 8.5-2, Seite 176). Der Zwischenwasserabfluss wird durch stärkere Neigung der Böden zeitlich begrenzt, woraus eine geringere Akkumulation des horizontal transportierten Iods im Boden resultiert. Ein Vergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der Oberflächenwässer dieser Untersuchung mit Daten aus der Schweiz, weisen, trotz weiterer Entfernung zu den europäischen Wiederaufbereitungsanlagen, höhere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in der Schweiz auf (vgl. [30]).

Die erhöhten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse sind nicht durch erhöhte ^{129}I -Einträge über Niederschläge zu erklären, wie die ermittelten Depositionsraten an Freilandregen in der Nähe von Zürich im Vergleich zeigen [118]. Es liegt deshalb der Schluss nahe, dass der schnellere Direktabfluss über die stärker geneigten Böden zu den höheren $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen geführt hat.

Tab. 10.2-2: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse von Oberflächenwasser unterschiedlich geneigter Bodentypografien

Oberflächenwässer	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis in 10^{-10}	Literatur
Drei Flüsse in Niedersachsen 1997 bis 2001	17 - 775	diese Arbeit und [30]
Drei Flüsse der Schweiz 1996	180 - 3600	[119]

Tab. 10.2-3: ^{129}I -Depositionsraten in der Schweiz und in Niedersachsen im Vergleich

Dübendorf bei Zürich	Depositionsrates in $\text{mBq m}^{-2} \text{a}^{-1}$	Literatur
1994	5,34	[118]
1995	3,83	
1996/97	2,31	
Niedersachsen		
1997	1,8 – 5,7	[30]
1998	3,9 – 6,6	
1999 Januar bis Ende Juni 1999	1,9 – 3,4	

10.3 Oberflächenwässer in Niedersachsen

Die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in den untersuchten niedersächsischen Oberflächenwässern zeigen nur eine geringe Variabilität, so dass sie als Grundgesamtheit betrachtet werden können. Markiert man jeweils alle Daten, die um mehr als das Dreifache der Standardabweichung vom Mittelwert der Variablen ^{127}I -Gehalt, ^{129}I -Gehalt und der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse (Ratio) abweichen, indem mehrfach ein Ausreißertest nach NALIMOV durchgeführt wird, ergibt sich folgendes Bild.

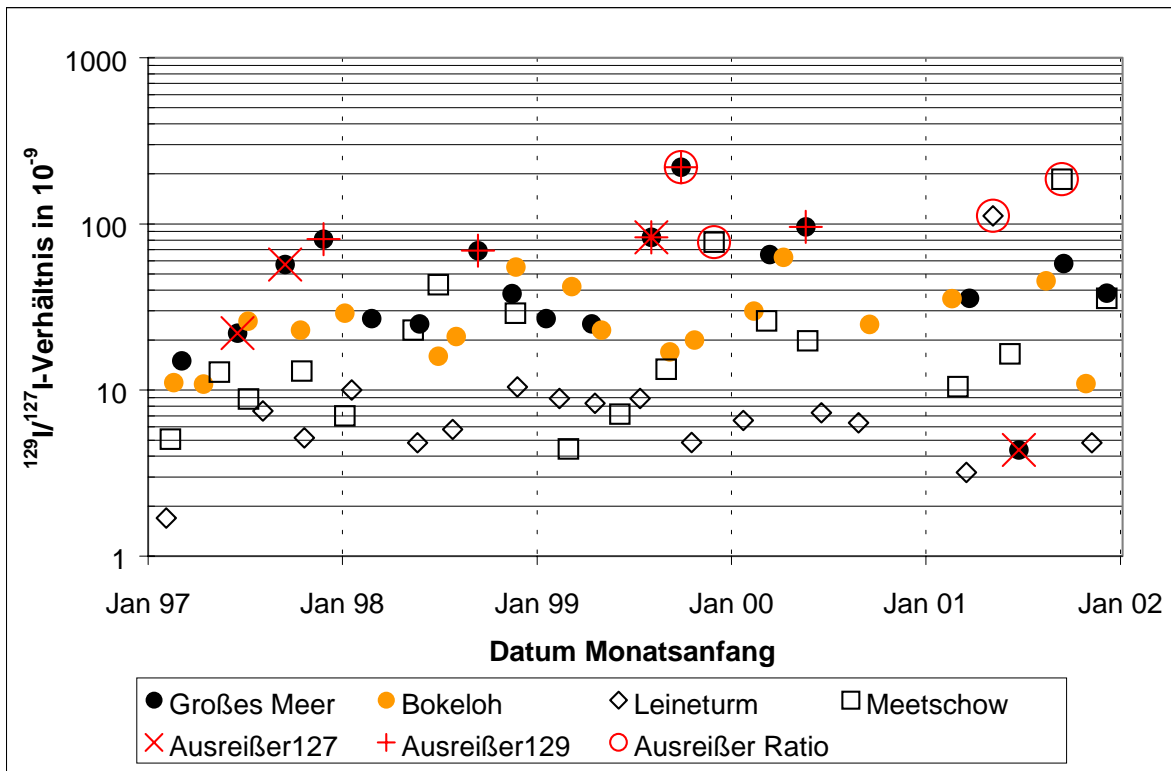


Bild 10.3-1: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in niedersächsischen Oberflächenwässern mit als Ausreißer markierten Daten

Der Ausreißertest setzt normalverteilte Daten voraus, so dass bei logarithmisch normalverteilten Variablen überproportional hohe Werte als Ausreißer markiert werden, die innerhalb der logarithmischen Grundgesamtheit nicht als Ausreißer gelten würden. Der Kolmogorov-Smirnov-Test auf Normalverteilung, für kontinuierliche Variable mit einer Signifikanzschranke von 95%, führt zu einer Ablehnung der Nullhypothese normalverteilter Daten für die Variablen ^{127}I -Gehalt, ^{129}I -Gehalt und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse (Ratio) unter Berücksichtigung aller Daten. Nimmt man die Ausreißer und die Daten für das Große Meer aus der Grundgesamtheit heraus, ist eine Ablehnung der Nullhypothese nur für die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse mit hoher Wahrscheinlichkeit zu treffen. Die Durchführung eines Chi-Quadrat-Tests für diskrete Variablen bei sechs Klassen führt hingegen auch zur Ablehnung der Normalverteilung der ^{129}I -Gehalte. Für die logarithmierten Daten trifft die Nullhypothese hochsignifikant zu. Damit sind die ^{127}I -Gehalte, ^{129}I -Gehalte und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse als logarithmisch normalverteilt mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 5\%$ anzunehmen.

Die Daten für das Große Meer gehören somit zur Grundgesamtheit der logarithmierten Daten, können aber aufgrund signifikant höherer Werte für ^{129}I -Gehalte und der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse extern betrachtet werden.

Die Herausnahme der Daten für das Große Meer aus der Grundgesamtheit ist aufgrund der hydrologischen Gegebenheiten ebenfalls gerechtfertigt.

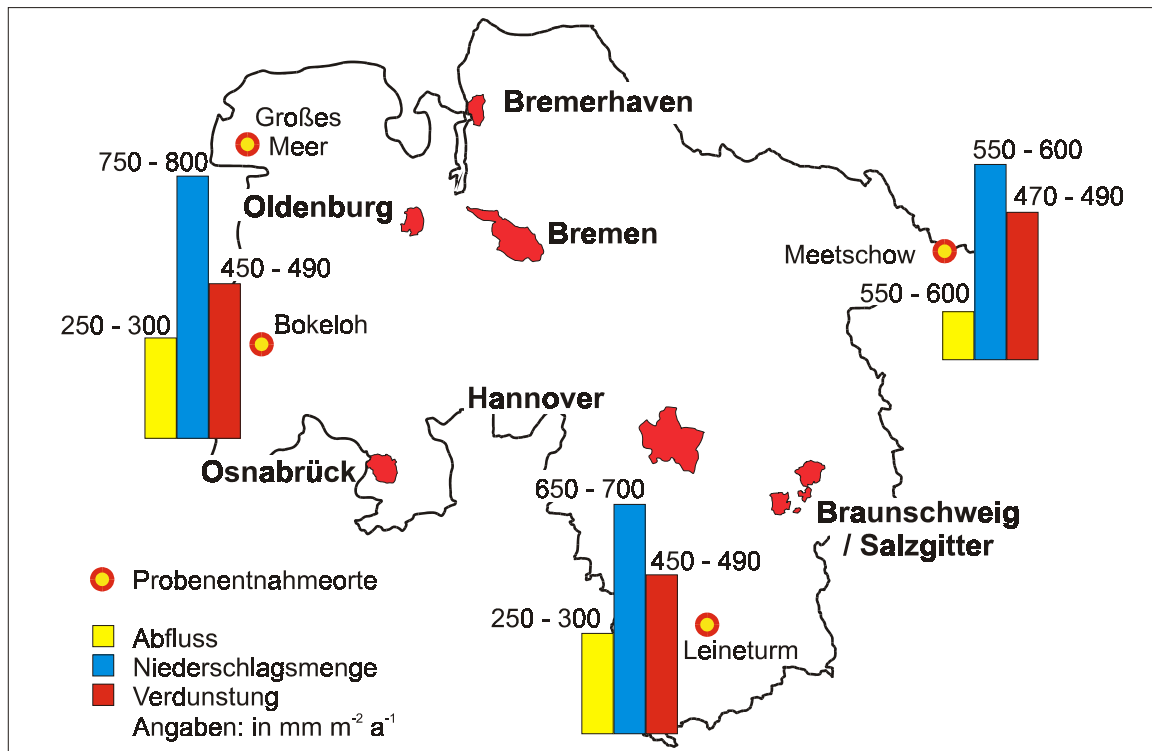


Bild 10.3-2: Hydrologische Unterschiede der Oberflächengewässer
(Keine Werte für das Große Meer aufgrund des Tidewassereinflusses)

Das Oberflächengewässer Großes Meer bei Emden ist das einzige, welches nicht als Flusslauf zu betrachten ist. Es liegt innerhalb eines ausgedehnten Bereiches von Entwässerungsgräben, die sich durch die flachen Talsandniederung des Moormarschlandes erstrecken. Damit ist trotz geringer Neigung der Böden ein schnellerer Oberflächen- und Zwischenwasserabfluss in das Oberflächenwasser möglich. Der jährlich gemittelte Abfluss ist jedoch tidebeeinflusst, so dass er nicht bilanziert werden kann. Darüber hinaus ist der Rückfluss von Meerwasser in das Große Meer (-1,4 m ü NN) nicht auszuschließen, so dass die höheren ¹²⁹I/¹²⁷I-Isotopenverhältnisse nicht notwendigerweise aus einem schnelleren Zwischenwasserabfluss resultieren (vgl. [30]).

Nicht tidebeeinflusst ist das Oberflächengewässer der Probenentnahmestelle Meetschow, obwohl es in unmittelbarer Nähe der Elbe im Wendland liegt. Es ist der Elbzufluss Seege, der über den nördlichen und südlichen Schaugraben und dem daraus entstandenen seeartigen, verbreiterten Flusslauf (Laascher See) gespeist wird. Die umliegenden Böden fallen von 25 m ü NN bis 30 m ü NN innerhalb 4 km bis 5 km auf 18 m ü NN zum Oberflä-

chenwasser ab, so dass auch hier ein schneller Abfluss, der im langjährigen Mittel nur $120 \text{ mm m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ bis $150 \text{ mm m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ beträgt, anzunehmen ist.

Das Oberflächengewässer Bokeloh bei Meppen ist der Emszufluss Base, der auf etwa 12 m ü NN liegt. Die umliegenden Böden im Bereich von 5 km Entfernung befinden sich ca. 15 m ü NN bis 18 m ü NN, so dass hier der Zwischenwasserabfluss als nicht schnelles Ereignis zu erwarten ist.

Bei der Ortschaft Leineturm wird der Fluss Leine (ca. 115 m ü NN) unterhalb der Ruhme beprobt. An dieser Stelle ist das Leinetal 2 km bis 2,5 km breit und von Bergen umgeben, die innerhalb eines Umkreises von 3 km von der Probenentnahmestelle zwischen 200 m ü NN (westlich) und 328 m ü NN (östlich) an Höhe erreichen. Erst nach über 35 km Leine aufwärts, oberhalb von Friedland, nivelliert sich der Höhenunterschied zwischen Leinetal und Bergen auf unter 50 m. Damit ist das Einzugsgebiet und die Neigung der Böden an diesem Oberflächengewässer am größten. Das hier dennoch die niedrigsten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse ermittelt wurden, liegt an dem hohen Direktabfluss, den hohen Niederschlagsmengen und dem hoch anstehenden Grundwasser im Leinetal, was zu niedrigeren $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen führt.

Aus dieser Darstellung der Probenentnahmestellen ist ersichtlich, dass die Entfernung der Probenentnahmestellen zum Meer und damit zu den ^{129}I -Hauptemittenten nur eine geringe Rolle für die ermittelten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse innerhalb der Oberflächengewässer spielt. Es können aus den Daten nur die Tendenzen des ^{129}I -Eintrages und nicht der absolute ^{129}I -Eintrag ermittelt werden.

10.3.1 Tendenz des ^{129}I -Eintrages in Oberflächengewässern

Um eine Tendenz innerhalb der Zeitreihe für die ermittelten Daten feststellen zu können, ist die Zufälligkeit der Daten in ihrer zeitlichen Reihenfolge zu überprüfen. Eine Zufälligkeit der Daten (Nullhypothese) ist anhand der Wendepunkte innerhalb der Datenreihe zu erkennen. Die Anzahl der möglichen Wendepunkte ergibt sich aus der Anzahl der Daten. Liegt die Anzahl der tatsächlich vorhandenen Wendepunkte deutlich unter der Anzahl der für eine zufällige Abfolge berechneten Wendepunkte, so ist die Annahme der Zufälligkeit für die Datenreihe zu verwerfen und die Alternativhypothese nicht zufällig verteilter Daten ist aufgrund der ermittelten relativen Abweichungen auf ihre Signifikanz zu beurteilen [180]. Kann die Annahme einer zufälligen Datenreihe nicht verworfen werden, ist die Ermittlung einer Tendenz innerhalb der Datenreihe nicht möglich, da die Abweichung zwischen den einzelnen Werten zu hoch ist.

Ein anderer Test auf Zufälligkeit von Datenreihen ist der Paarweise Rangtest. Hier wird jeder Wert (X_1) mit den nachfolgenden Werten (X_2) paarweise verglichen. In einer zufälligen Anordnung von Werten ist zu erwarten, dass die Wahrscheinlichkeit, dass „ X_2 größer als X_1 “ ist, $\frac{1}{2}$ beträgt. Die Anzahl der Vergleiche mit dem Ergebnis X_2 ist größer als X_1 berechnet sich zu $0,25 \cdot N(N-1)$ und ist somit wiederum von der Anzahl der Datenpunkte abhängig [180]. Tabelle 10.3-1 zeigt das Ergebnis der Zufälligkeitstests:

Tab. 10.3-1: Testergebnisse auf Zufälligkeit der Anordnung der Daten

	Wendepunkte-Test			Paarweiser Rangtest		
	¹²⁹ I- Gehalt	¹²⁷ I- Gehalt	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältnis	¹²⁹ I- Gehalt	¹²⁷ I- Gehalt	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältnis
Oberflächen- wasser						
Großes Meer	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Bokeloh	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Leineturm	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Meetschow	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein

Ein Vergleich der ¹²⁹I-Gehalte mit den ¹²⁹I/¹²⁷I-Isotopenverhältnissen des Oberflächenwassers Bokeloh zeigt bis auf wenige Ausnahmen einen vergleichbaren Verlauf der Daten.

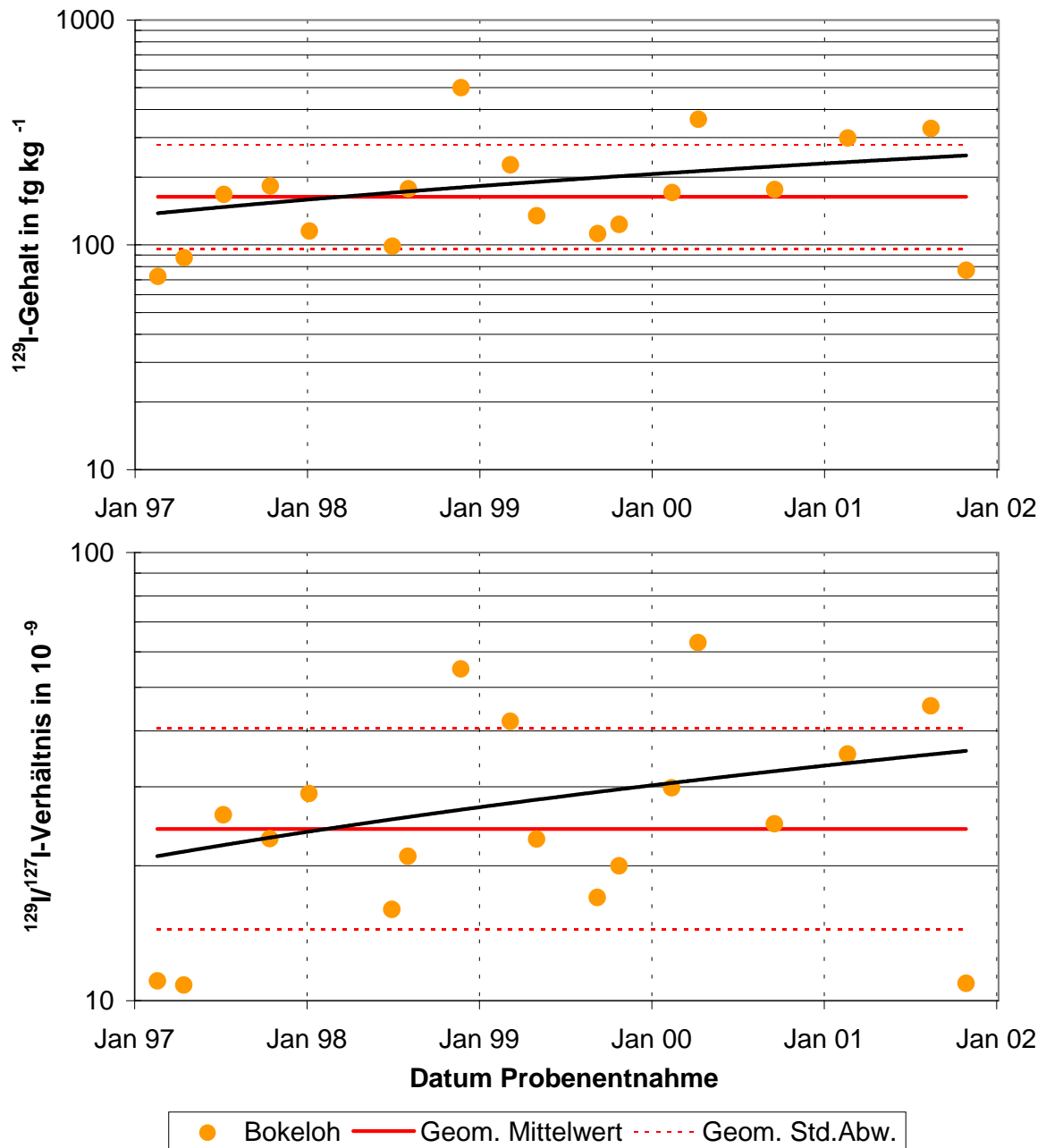


Bild 10.3-3: Tendenzvergleich zwischen ^{129}I -Gehalt (Zufälligkeit abgelehnt) und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse (Zufälligkeit nicht abgelehnt)

Mit dem signifikanten Ablehnen der Nullhypothese für das Oberflächenwasser Bokeloh ist ein Anstieg der ^{129}I -Kontamination statistisch abgesichert und kann auf das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis mit einer höheren Irrtumswahrscheinlichkeit β übertragen werden.

Für den Probenentnahmestandort Meetschow ist das Ergebnis noch eindeutiger, da trotz Herausnehmen des Ausreißers aus der Grundgesamtheit eine Tendenz entsprechend der nicht zufälligen Datenreihe der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse und der ^{129}I -Gehalte im Vergleich zu erkennen ist.

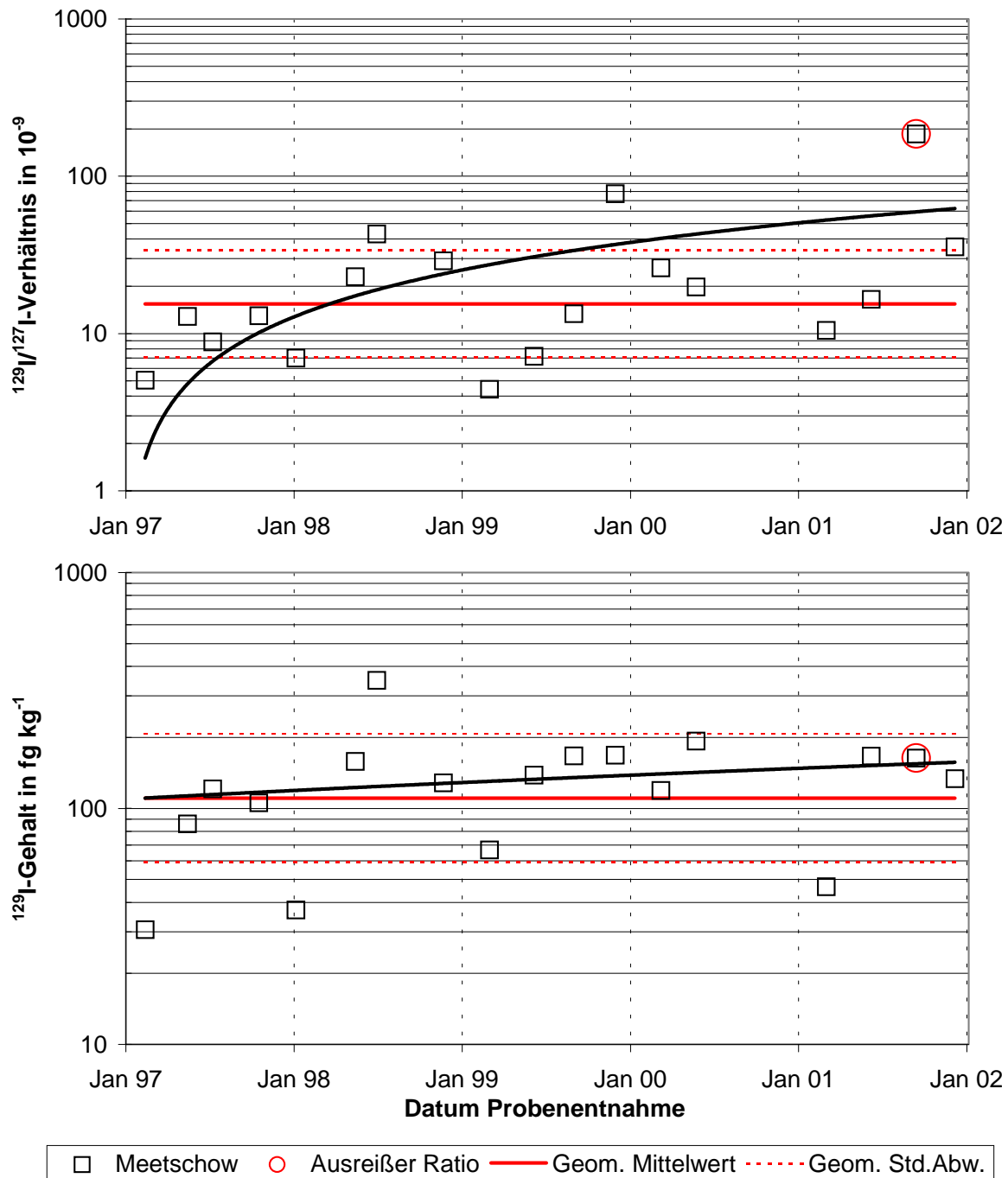


Bild 10.3-4: Tendenzvergleich zwischen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse (Zufälligkeit abgelehnt) und ^{129}I -Gehalt (Zufälligkeit nicht abgelehnt)

Ein Vergleich der über Zufälligkeitstests statistisch abgesicherten Tendenzen der Oberflächenwässer Bokeloh und Meetschow mit den Datenreihen der Oberflächenwässer Großes Meer und Leineturn, bei denen die Annahme einer zufälligen Anordnung nicht verworfen werden kann, ist über die Abweichungen der einzelnen Daten zum geometrischen Mittelwert möglich. Dazu normiert man die Abweichungen zum geometrischen Mittel der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse je Oberflächenwasser zwischen $-1/2$ und $+1/2$, indem eine

lineare Regression durchgeführt und die einzelnen Datensätze einer polynomischen Funktion dritten Grades angepasst werden.

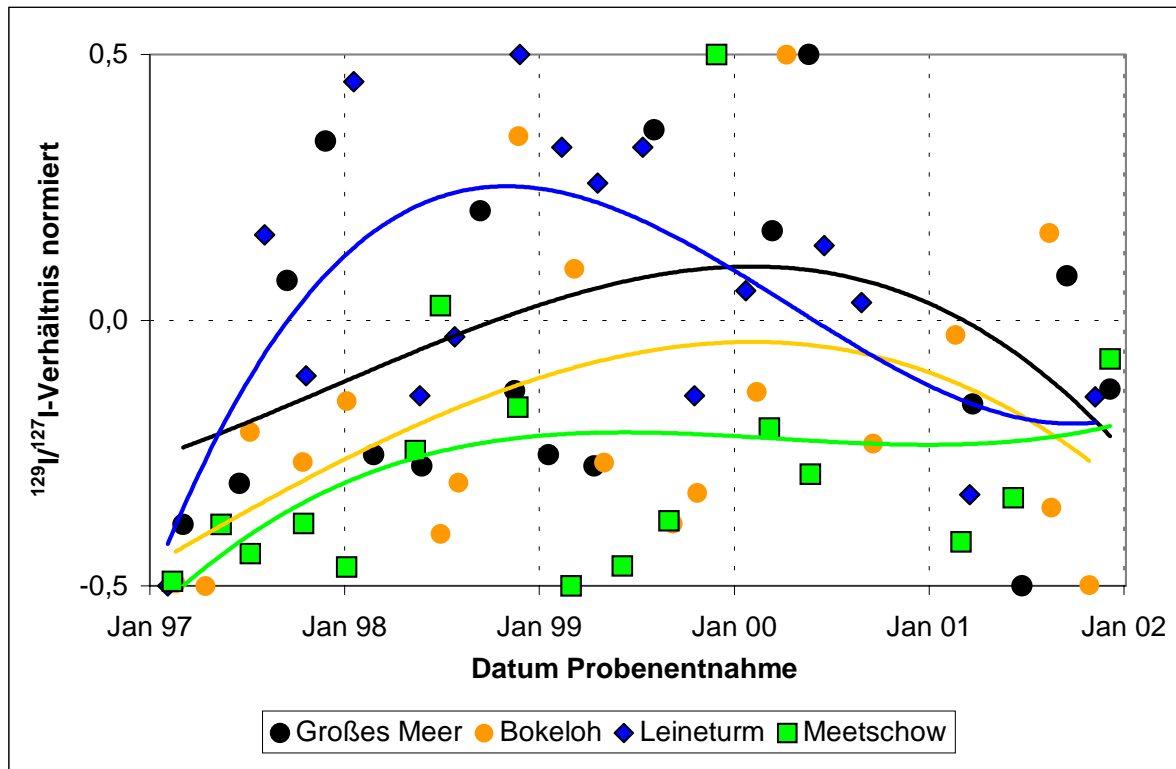


Bild 10.3-5: Tendenzvergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse aller untersuchten Oberflächengewässer

Bei allen Oberflächenwässern ist ein Anstieg der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse bis Ende 2000 zu verzeichnen. Anschließend scheinen die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse wieder abzunehmen. Dies deckt sich mit der Entwicklung der gasförmigen ^{129}I -Emissionen der europäischen Wiederaufbereitungsanlagen (vgl. Bild 2.3-1, Seite 13). Als statistisch abgesichertes Ergebnis ist nur der parallele Anstieg der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse bis zum Jahr 2000 zu werten. Eine Plausibilitätskontrolle des aufgrund weniger Messwerte zu vermutenden Absinkens der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse kann über die Auswertung der Niederschlagsdaten geführt werden.

10.4 Niederschlagswasser in Niedersachsen

Die Niederschlagswässer sind sowohl als Bestandsniederschlag (Traufe) als auch als Freilandniederschlag beprobt worden. Freilandniederschläge beinhalten nur den Anteil der trockenen Deposition, der zufälligerweise in den Trichter der Niederschlagssammler gelangte. Beim Bestandsniederschlag wurden die Sammler unterhalb von Bewuchs (Bäumen) positioniert, so dass auch trockene Deposition von den Blättern in den Sammler gewaschen wurde. Wie hoch der Anteil der mitgesammelten trockenen Deposition ist, lässt sich nicht ermitteln.

Der Unterschied zwischen den $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen der Freiland- und Bestandsniederschläge ist nicht so gravierend, dass man nicht beide Regenarten zu einer Grundgesamtheit zusammenfassen kann.

Insgesamt ist die Grundgesamtheit aller ermittelten Daten homogener als bei den Oberflächen- und Grundwässer. Dies zeigt folgendes Bild:

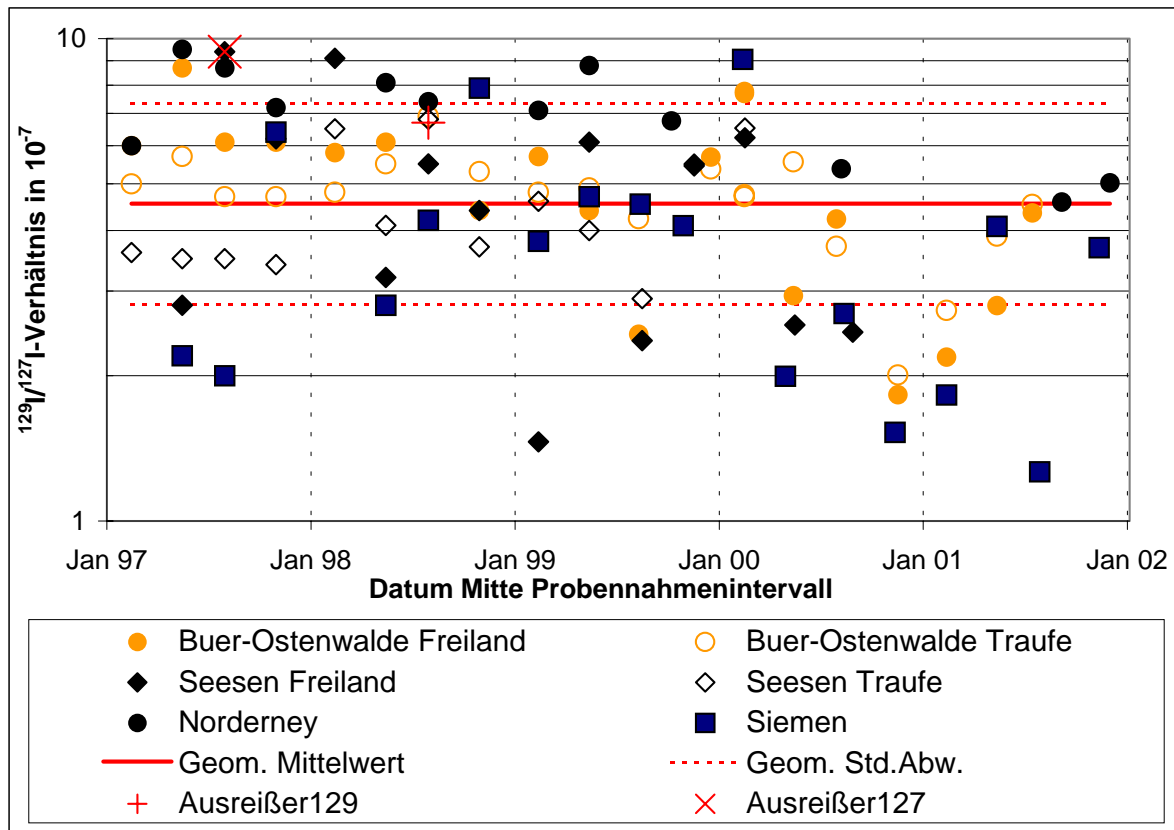


Bild 10.4-1: Grundgesamtheit aller bisher untersuchten Niederschlagswässer

Bemerkenswert ist, dass der Kolmogorov-Smirnov-Test auf Normalverteilung für die Variablen ^{127}I -Gehalt, logarithmierter ^{127}I -Gehalt und ^{129}I -Gehalt zu einer Verwerfung der Nullhypothese auf normalverteilte Daten führt. Für die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse und logarithmierten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse kann eine Normalverteilung nicht abgelehnt werden. Der Chi-Quadrat-Test für diskrete Variablen bei sechs Klassen führt hingegen zu einer Ablehnung der Normalverteilung für die ^{127}I -Gehalte, logarithmierte ^{127}I -Gehalte, ^{129}I -Gehalte und logarithmierte ^{129}I -Gehalte, wobei die Signifikanzschranke für die logarithmierte ^{129}I -Gehalte nur um 11% überschritten wird, während sie für die ^{129}I -Gehalte um 64% überschritten wurde. Die Nullhypothese logarithmisch normalverteilter Iod-Gehalte ist somit als wahrscheinlich, aber nicht beweisbar anzunehmen, so dass auf eine logarithmische Verteilung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse geschlossen werden kann.

10.4.1 Tendenz des ^{129}I -Eintrages in Niederschläge

Die Nullhypothese zufällig angeordneter Daten ist in den meisten Fällen der bis 2002 durchgeführten Messreihen zu verwerfen. Die Alternativhypothese nicht zufällig angeordneter Daten trifft signifikant in allen Fällen zu, die in der Tabelle mit „Nein“ markiert sind.

Tab. 10.4-1: Testergebnisse auf Zufälligkeit der Anordnung der Daten

Wendepunkte-Test						
Oberflächen-wasser	^{129}I - Gehalt	^{127}I - Gehalt	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	$\log ^{129}\text{I}$ - Gehalt	$\log ^{127}\text{I}$ - Gehalt	$\log ^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis
alle Daten	Ja	Nein	Ja	Ja	Nein	Ja
Norderney	Ja	Nein	Ja	Ja	Nein	Ja
Buer-Ostenwalde Freiland	Ja	Nein	Nein	Ja	Nein	Ja
Buer-Ostenwalde Traufe	Nein	Ja	Ja	Nein	Ja	Ja
alle Buer-Ostenwalde	Ja	Ja	Nein	Ja	Ja	Nein
Seesen Freiland	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Seesen Traufe	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
alle Seesen	Nein	Nein	Ja	Nein	Nein	Ja
Siemen	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Paarweiser Rangtest						
Oberflächen-wasser	^{129}I - Gehalt	^{127}I - Gehalt	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	$\log ^{129}\text{I}$ - Gehalt	$\log ^{127}\text{I}$ - Gehalt	$\log ^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis
alle Daten	Nein	Ja	Nein	Nein	Ja	Nein
Norderney	Nein	Ja	Ja	Nein	Ja	
Buer-Ostenwalde Freiland	Ja	Ja	Nein	Ja	Ja	Nein
Buer-Ostenwalde Traufe	Nein	Ja	Nein	Nein	Ja	Nein
alle Buer-Ostenwalde	Nein	Ja	Nein	Nein	Ja	Nein
Seesen Freiland	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Seesen Traufe	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
alle Seesen	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Siemen	Ja	Nein	Ja	Ja	Nein	Ja

Mit Ausnahme des kleineren Datensatzes Seesen ist aufgrund der Ablehnung der zufälligen Datenreihenfolge die Ermittlung der Tendenz für $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse möglich. Wird dies äquivalent zum Verfahren, welches im Kapitel 10.3.1, Seite 193 beschrieben wurde mit den Freilandniederschlagsdaten durchgeführt, ergibt sich folgende Grafik:

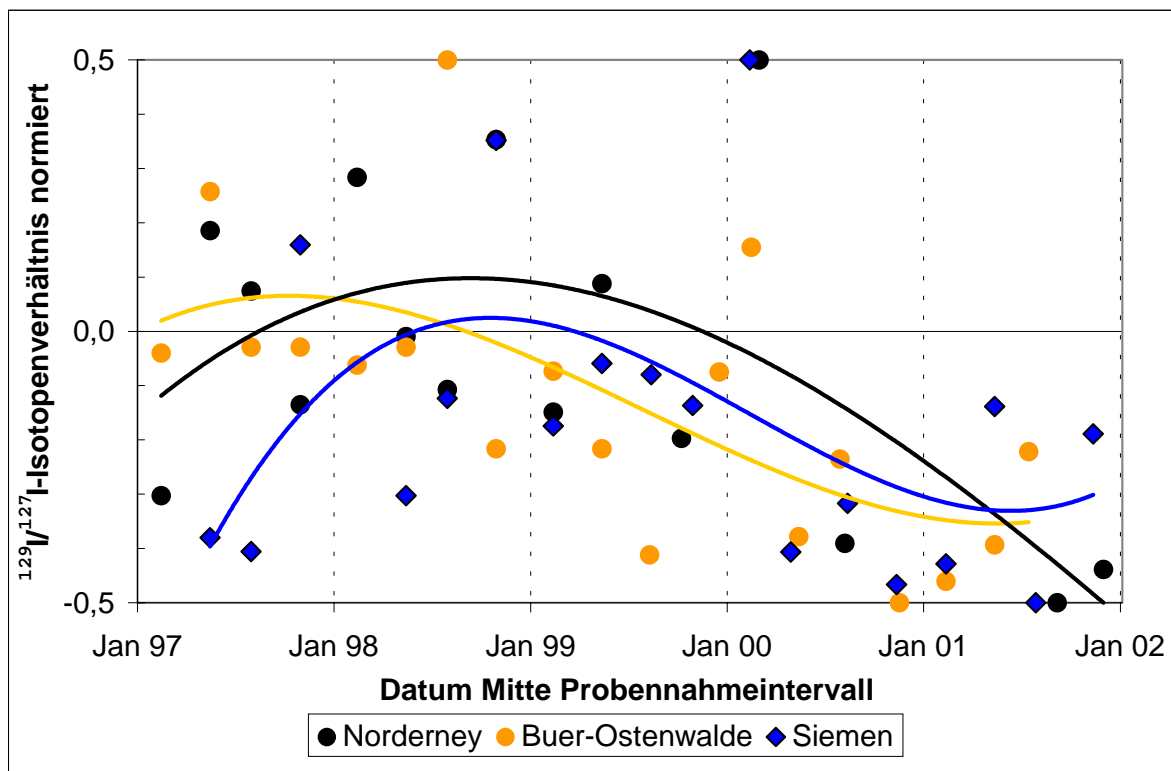


Bild 10.4-2: Tendenzvergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse aller untersuchten Freilandniederschläge

Auch hier ist äquivalent zu den Oberflächengewässern ein Anstieg der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse bis zum Jahr 2000 zu verzeichnen. Anschließend nehmen die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse signifikant ab. Das dies sowohl in den ^{129}I -Gehalten als auch in den ^{127}I -Gehalten begründet liegt, zeigen die Varianzkoeffizienten der Variablen.

Tab. 10.4-2: Abweichungen der Variablen innerhalb der Freilandniederschlagswässer aus Bild 10.4-1, Seite 198

	^{127}I -Gehalt in ng g^{-1}	^{129}I -Gehalt in fg g^{-1}	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in 10^{-7}
Geom. Mittelwert	1,85	0,88	4,71
Geom. Std.Abw.	1,63	2,06	1,74
Variationskoeff.	0,17	0,33	0,49
	in %	in %	in %
rel.V.koeff.	5,9	9,5	6,0

Vergleicht man die ^{129}I - und ^{127}I -Gehalte ist zu erkennen, dass die Variabilität beider Iod-Gehalte bei den Bestandsniederschlägen und am Standort Norderney am höchsten sind.

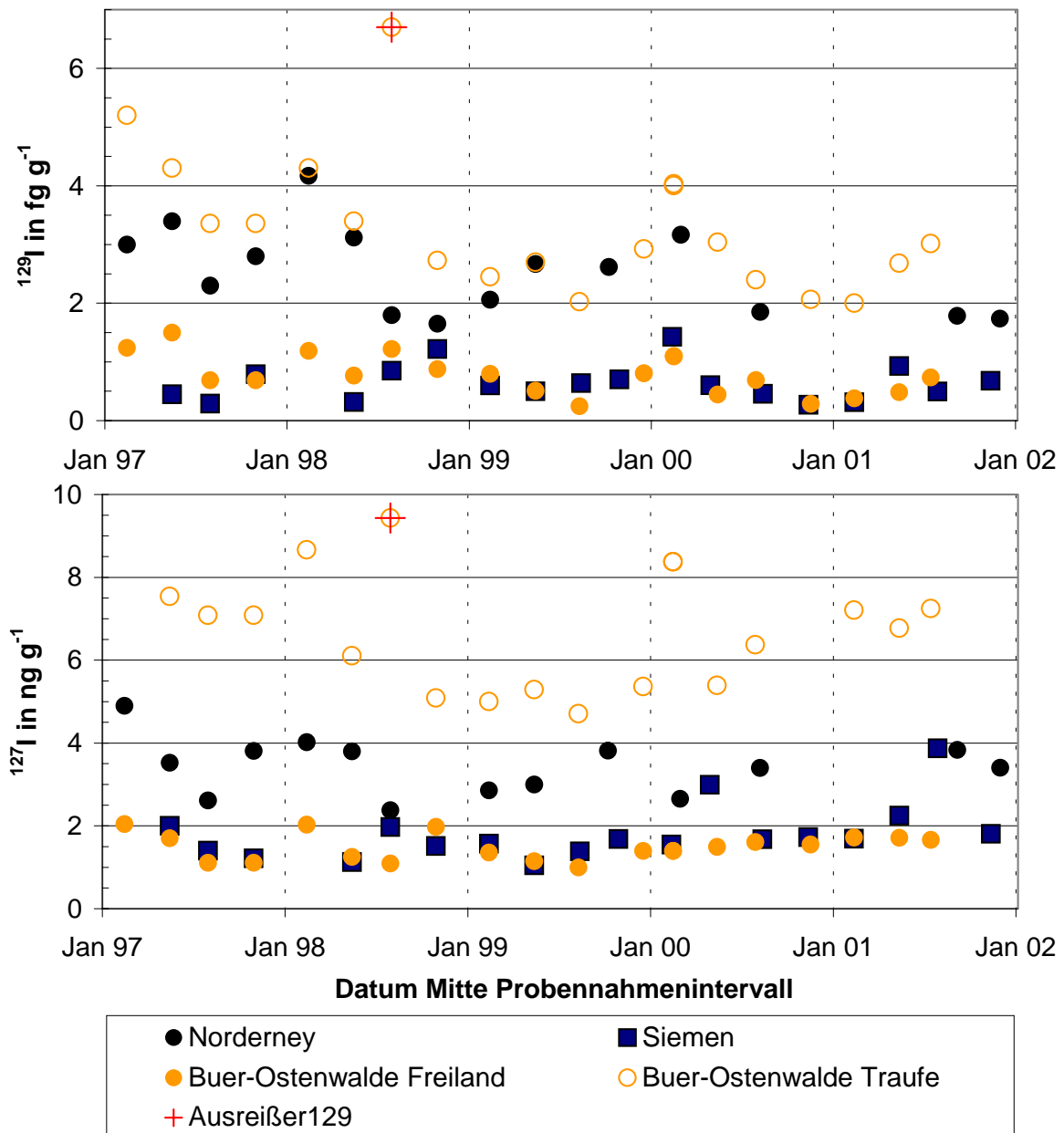


Bild 10.4-3: Zeitreihen der ^{129}I - und ^{127}I -Gehalte der wichtigsten Regenwasser-Messreihen

Aus den Erkenntnissen der Aerosolsammlung auf der Nordseeinsel Föhr (siehe Kapitel 8.3, Seite 119) geht hervor, dass Iod über Aerosole aus dem Meer in die Luft gelangt. Damit ist eine Quelle für Iod die trockene Deposition, die in der Nähe zum Meer (Standort Norderney) und im Bestandsniederschlag (Buer-Ostenwalde Traufe) mit höheren Anteilen im Niederschlag erfasst wurde als im Freilandniederschlag der nicht küstennahen Standorte Siemen und Buer-Ostenwalde. Die Variabilität der Daten scheint durch den erhöhten Anteil an trockener Deposition begründet zu sein. Das wiederum legt den Schluss nahe, dass Iod

hauptsächlich über die trockene Deposition und nicht über Niederschläge in das Festland getragen wird. Denn im Bestandsniederschlag des Standortes Buer-Ostenwalde sind die ^{127}I -Gehalte um Faktor vier erhöht. Dies deckt sich mit den hohen ^{127}I -Anteilen, die im Vergleich zur Aerosolmessung Föhr (Tab. 8.2-8, Seite 105) in Herrenhausen (Tab. 8.2-7, Seite 105) gemessen wurden. Im Gegensatz zu Hydrometeoren (Regenbildnern) werden Aerosole weitläufiger in der Atmosphäre verteilt. Kommt es zu Niederschlägen, wird nur ein Teil der Iod-Aerosole aus der Atmosphäre ausgewaschen. Anschließend gelangt ein Teil dieser ausgewaschenen Iod-Aerosole über die Verdunstung und Resuspension zurück in die Atmosphäre. Die Folge ist, dass Iod nur in der näheren Umgebung der Meere in erhöhten Konzentrationen in Form von größeren Aerosolen in der Luft vorliegt, während es ansonsten als global verteiltes Aerosol vorhanden ist. Dies erklärt auch die nicht nennenswerten Unterschiede der ^{129}I -Depositionsdichten zwischen der Schweiz und Niedersachsen (Tab. 10.2-3, Seite 190).

Vergleicht man die Entwicklung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Freiland- und Bestandsniederschlag am Probenentnahmestandort Buer-Ostenwalde genauer fällt auf, dass mit der Abnahme der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Freilandniederschlag nach dem Jahr 2000 die Anzahl der Daten, in denen die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse für den Bestandsniederschlag höher liegen als im Freilandniederschlag, zugenommen haben. Im Bereich der ansteigenden $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse liegen demgegenüber die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der Freilandniederschläge höher. Diese Tendenz lässt vermuten, dass mit der Abnahme der gasförmigen ^{129}I -Emissionen der Anteil der aus dem Meer gespeisten aerosolgebundenen ^{129}I -Emissionen an den ^{129}I -Immissionen über dem Festland zunimmt. Dies würde bedeuten, dass die flüssigen Emissionen, die seit 1993 sprunghaft angestiegen sind, weiter zur Akkumulation von ^{129}I in der Pedosphäre beitragen werden.

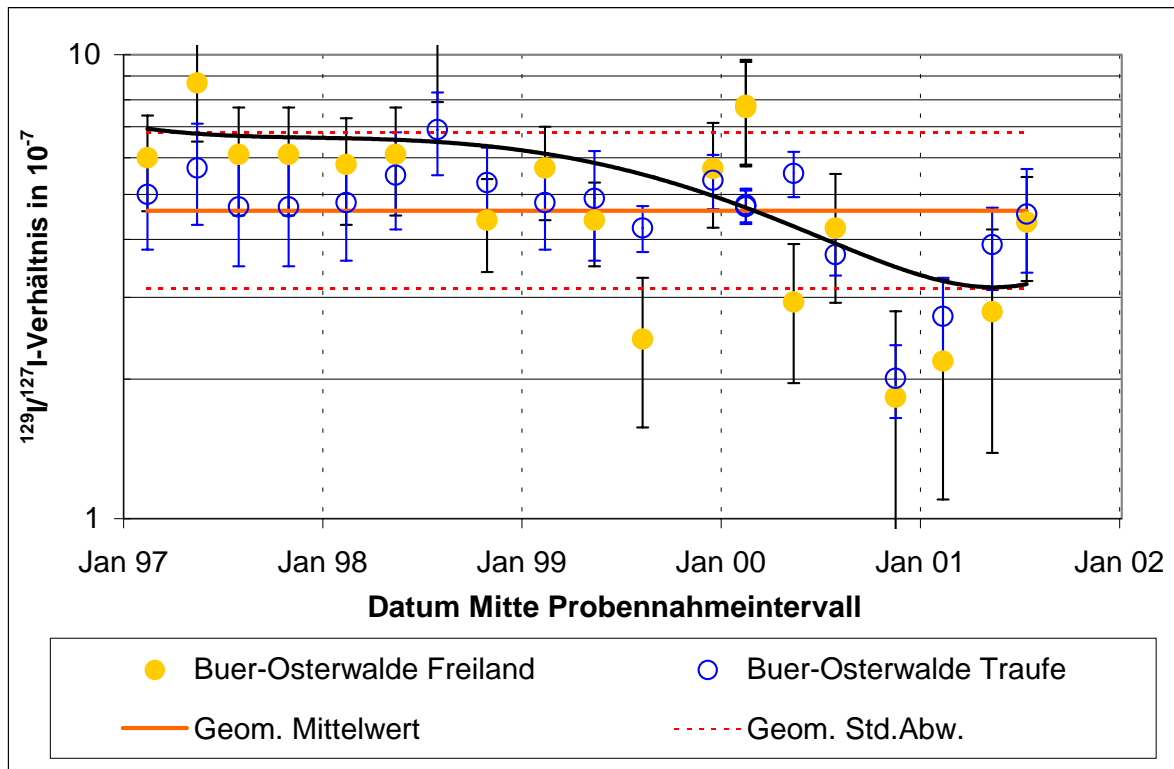


Bild 10.4-4: Unterschiede zwischen Freiland- und Bestandsniederschlag am Probeentnahmestort Buer-Osterwalde (schwarze Linie: polynomische Anpassung des dritten Grades der Freiland-Daten)

Um diese auf wenigen Messwerten beruhende Einschätzung statistisch absichern zu können ist es notwendig, die bisherigen vergleichenden Messungen von Freiland- und Bestandsniederschlägen weiter fortzuführen.

10.4.2 Untersuchungen an Meerwasserproben

Seit dem Jahre 1999 werden Nordseewasserproben am ZSR untersucht, um die aktuelle ^{129}I -Akkumulation in der Deutschen Bucht zu bewerten. Aufgrund der im Kapitel 7.1.3, Seite 81 diskutierten Bildung und Verteilung von Iod-VOHC im Meerwasser, die mit dem Gehalt an organischem Material korreliert werden kann, wurden im Jahre 2001 und 2002 zusätzlich Meerwasserproben aus dem Wattenmeer bei Ebbe entnommen. Hierdurch sollte überprüft werden, inwieweit die biologische Aktivität des Wattenmeeres zur europäischen Verbreitung von ^{129}I beitragen kann. Da die biologische Aktivität im Meer und somit das Vorkommen von Algen jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt, wurden zusätzlich seit Dezember 2001 Meerwasserproben vor Neßmersiel untersucht. Die Zeitreihen der ^{129}I - und ^{127}I -Gehalte aller bisher untersuchten Proben weisen nur geringe Unterschiede auf.

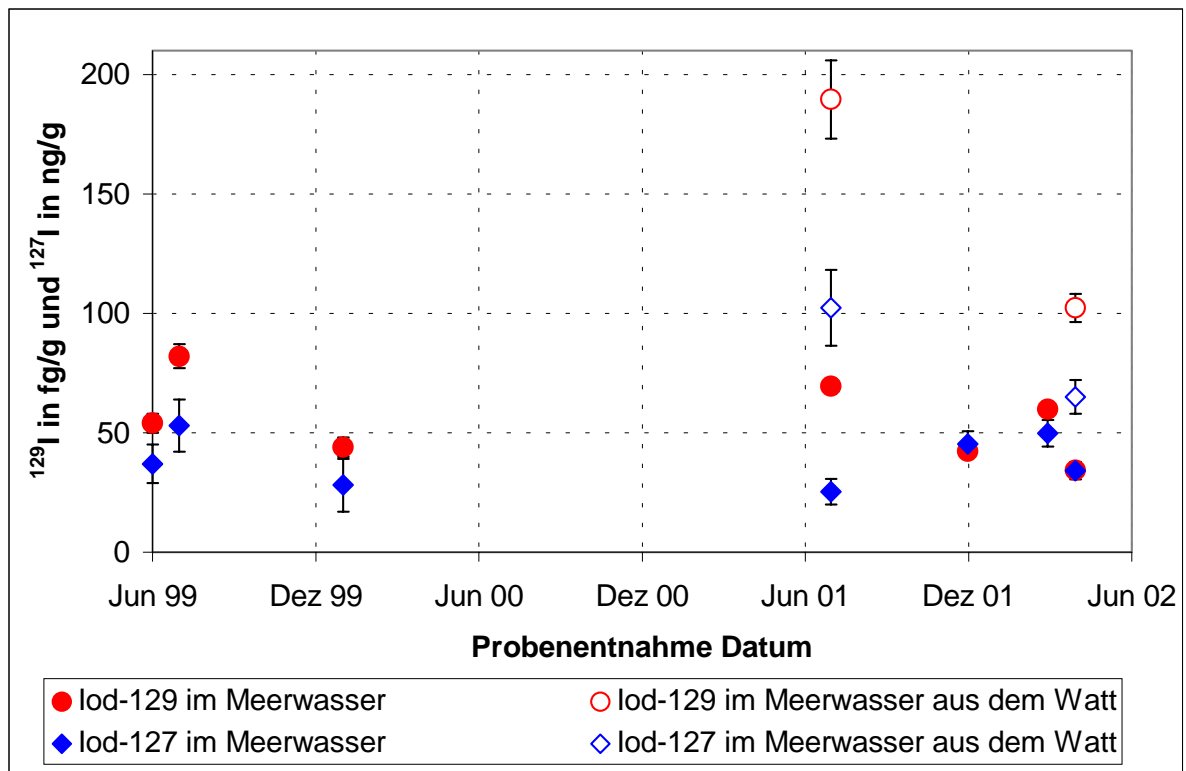


Bild 10.4-5: Zeitreihen der ^{129}I - und ^{127}I -Gehalte im Meerwasser aus der Deutschen Bucht mit zwei bei Ebbe entnommenen Proben aus dem Wattenmeer

Die signifikant erhöhten ^{129}I -Gehalte der Meerwasserproben aus dem Wattenmeer, können nur in Verbindung mit den ebenfalls erhöhten ^{127}I -Gehalten bewertet werden. Als einfachste Erklärung ist eine Anreicherung durch Verdunstung anzunehmen. Da die biologische Aktivität ebenfalls zu einer ^{129}I -Anreicherung führt, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, zumal der Unterschied der Iod-Gehalte bei höherer biologischer Aktivität im Juli deutlich höher ausgefallen sind als im März. Das gilt sowohl für die Iod-Gehalte im Meerwasser auf der Seeseite der Insel Amrum als auch für die Meerwasserproben, die über dem Wattenmeer zwischen den Inseln Amrum und Föhr entnommen wurden.

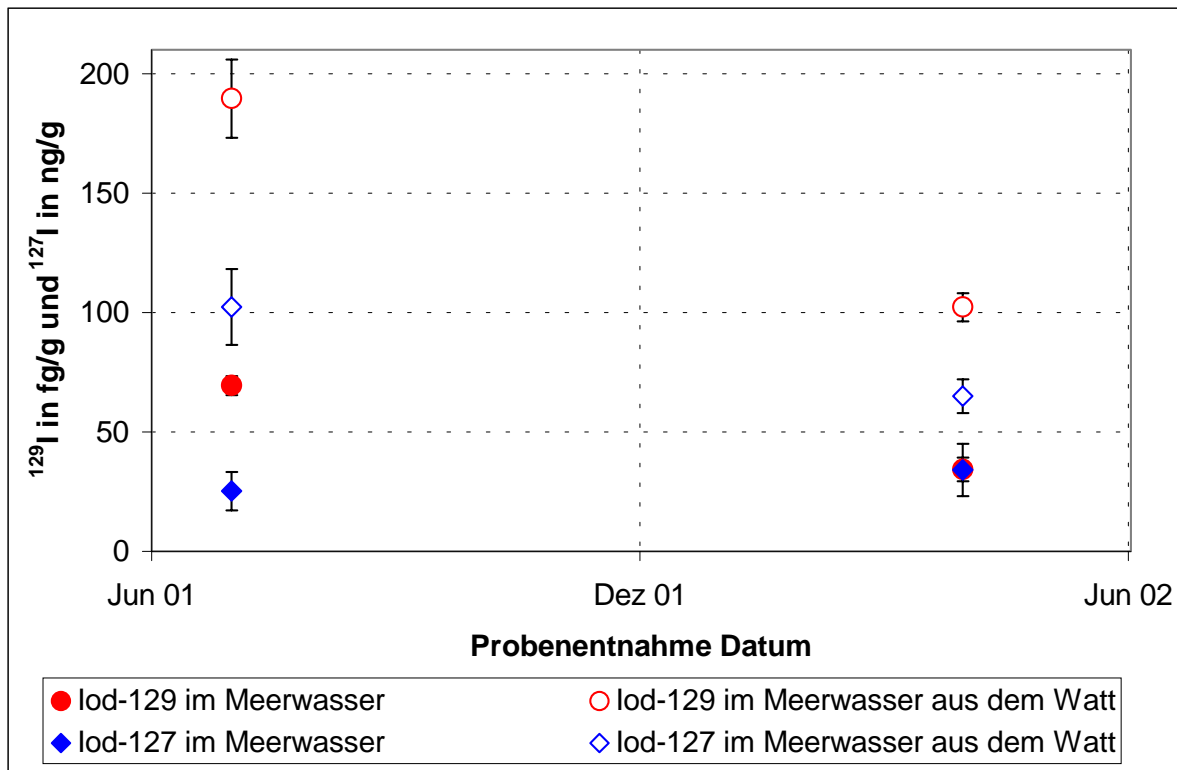


Bild 10.4-6: ^{129}I - und ^{127}I -Gehalte im Meerwasser vor der Nordseeinsel Amrum und über dem Wattenmeer bei Ebbe zwischen Amrum und der Nordseeinsel Föhr

Eine ^{129}I -Anreicherung über das Niveau der ^{127}I -Anreicherung durch Iod-OHC sollte im Wattenmeer möglich sein, wenn man von einer höheren ^{129}I -Mobilität gegenüber ^{127}I ausgeht, wie sie für Böden festgestellt wurde (vgl. Kapitel 8.5, Seite 174).

Aufgrund der im Bild 10.4-6 dargestellten Messungen sind weitere Messungen, die eine vollständige jahreszeitliche Abhängigkeit der Iod-Gehalte erkennen lassen, wünschenswert. Die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der untersuchten Meerwasserproben reichen hierfür nicht aus. Sie zeigen aber im Vergleich zu einer Meerwasserprobe aus der Bucht von Biskaya (Probenahmeort: Le Grup bei Grayan et l' Hôpital) eine um drei bis vier Größenordnung höhere ^{129}I -Akkumulation an.

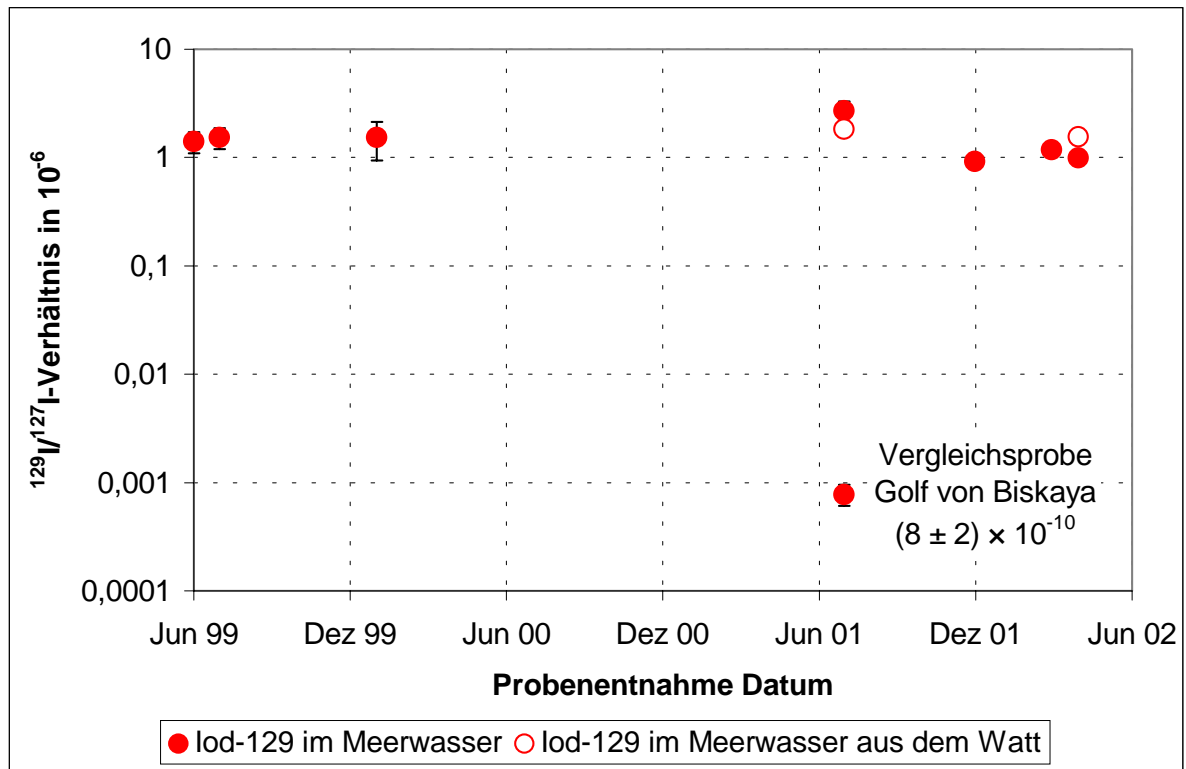


Bild 10.4-7: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Nordseewasser der Deutschen Bucht im Vergleich zum Meerwasser aus dem Golf von Biskaya

10.5 Zusammenfassende Bewertung der langjährigen Messreihen

Die bisherigen Messreihen mit Ausnahme der Meerwasseruntersuchungen zeigen einen aktuellen Trend zur Abnahme der ^{129}I -Immissionen, wobei der Anteil der trockenen Deposition an den Immissionen zuzunehmen scheint. Bemerkenswert ist dabei die simultane Entwicklung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in den Oberflächenwässern und Niederschlägen (vgl. Bild 10.3-5, Seite 197 mit Bild 10.4-1, Seite 198). Dies ist aber nur dann möglich, wenn der ^{129}I -Eintrag aus den Böden in die Oberflächenwässer ebenso schnell erfolgt, wie die Änderungen der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in den Niederschlägen. Das deutet wiederum auf eine hohe ^{129}I -Mobilität des im Boden akkumulierten ^{129}I hin.

Tab. 10.5-1: Gegenüberstellung der Iod-Gehalte im Niederschlag (Quelle) und in den Oberflächenwässern (Senke)

	geometrische Mittelwerte	
	^{129}I in fg kg $^{-1}$	^{127}I in ng g $^{-1}$
Oberflächenwasser ohne Großes Meer	$84,2 \cdot 2,2^{\pm 1}$	$6,6 \cdot 1,4^{\pm 1}$
Bestandsniederschlag	$2600 \cdot 1,7^{\pm 1}$	$5,8 \cdot 1,5^{\pm 1}$
Freilandniederschlag	$900 \cdot 2,1^{\pm 1}$	$1,9 \cdot 1,6^{\pm 1}$

Tabelle 10.5-1 zeigt, dass der ^{129}I -Gehalt im Niederschlagswasser ausreicht, um den ^{129}I -Gehalt der Oberflächenwässer zu speisen. Für ^{127}I reicht der Gehalt im Niederschlag nicht aus. Erst die trockene Deposition und/oder der Direktabfluss kann das Defizit ausgleichen. Damit ist aber wiederum ein erhöhter ^{129}I -Eintrag in das Oberflächenwasser verbunden, so dass der ^{129}I -Gehalt im Oberflächenwasser als zu gering erscheint. Da die Oberflächenwässer aber auch durch Grundwässer gespeist werden, erscheint das mittlere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis der Oberflächenwässer als plausibel. Denn der mittlere ^{129}I -Gehalt in Grundwässern liegt bei $5,0 \cdot 18,9^{\pm 1}$ fg kg $^{-1}$ und damit unterhalb der ^{129}I -Gehalte in Oberflächengewässern, wobei der ^{127}I -Gehalt mit $3,5 \cdot 2,0^{\pm 1}$ ng g $^{-1}$ im Bereich der Oberflächengewässer liegt, so dass eine Verdünnung durch das Grundwasser im Oberflächenwasser in der Regel nur für die ^{129}I -Gehalte wesentlich ist.

Mit den langjährigen Messreihen konnten die wechselseitigen Einflüsse zwischen den natürlichen Wässern benannt werden. Darüber hinaus konnte der Einfluss von nasser und trockener Deposition qualitativ dargestellt werden. Eine abschließende statistische Absicherung der Ergebnisse wird erst durch Fortführung der Messreihen über einen Zeitraum von mehreren Jahren möglich.

Analytisch/praktischer Teil

11 Auswertung/Qualitätssicherung

11.1 Allgemein

Die Auswertung von Messungen jeder Messgröße X_i , inklusive der Bestimmung der Messunsicherheit, erfolgt nach DIN 1319 Teil 3 [181].

$$Y_k = G_k(X_1, \dots, X_n) \quad \text{für } k = 1, \dots, n \quad \text{Gl. 34}$$

Das Zusammenfügen von Messgrößen zu Ergebnisgrößen wurden nach dem „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ [182] durchgeführt. Die kombinierten Standardmessunsicherheiten der Ergebnisgrößen $u_c(y_k)$ ergeben sich nach Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf das Modell der Auswertung.

Durch Multiplikation der kombinierten Standardunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor k resultiert die erweiterte Unsicherheit $U(y_k)$.

$$U(y_k) = k \cdot u_c(y_k) \quad \text{Gl. 35}$$

Es gelten die allgemeinen Formeln des Fehlerfortpflanzungsgesetzes ohne (Gleichung 36) und mit (Gleichung 37) Korrelationen der Eingangsgrößen, der Berechnung des Mittelwertes \bar{x}_i (Gleichung 38), der Standardabweichung der Einzelwerte um den Mittelwert $s(x_i)$ (Gleichung 39) und der Standardabweichung des Mittelwertes $s(\bar{x}_i)$ (Gleichung 40):

$$u_c^2(y_k) = \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial G_k}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \right] \quad \text{für } k = 1, \dots, n \quad \text{Gl. 36}$$

$$u_c^2(y_k) = \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial G_k}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \right] + 2 \cdot \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \left[\frac{\partial G_k}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial G_k}{\partial x_j} \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_i) \cdot u(x_j) \right] \quad \text{Gl. 37}$$

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n x_{i,k} \quad \text{Gl. 38}$$

$$s(x_{i,k}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2} \quad \text{Gl. 39}$$

$$s(\bar{x}_i) = \sqrt{\frac{1}{n \cdot (n-1)} \cdot \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2} \quad \text{Gl. 40}$$

Die grundsätzliche Qualitätssicherung der in dieser Arbeit benutzen analytischen Verfahren ist in Bezug auf die Validierung von SCHMIDT [11] und der Ermittlung charakteristischer Grenzen von SZIDAT [30] durchgeführt worden. Die Auswertung der Daten und die Bestimmung von Messunsicherheiten sind ebenfalls ausführlich in [30] beschrieben.

Eine erneute Beurteilung der Verfahren durch interne Qualitätssicherung im Laboratorium wurde dennoch durchgeführt.

Jedes Messproblem besitzt prinzipielle Eigenschaften, welche die Ermittlungen und Aussagen von charakteristischen Grenzen stark einschränken, da sie aufgrund unterschiedlicher, nur zum Teil auf das Messproblem anwendbare statistische Annahmen und Voraussetzungen beruhen. Damit gewinnt die Messung von Blindwerten (Blanks) für die Qualitätssicherung dort an Bedeutung, wo aufgrund der Komplexität der Messverfahren eine einheitliche Anwendung der folgenden Normen nicht mehr möglich ist.

Tab. 11.1-1: Deutsche Normen zur Ermittlung charakteristischer Grenzen von Mess- und Analyseverfahren

Norm	Anwendungsbereich	Grundlage der Berechnung	Literatur
DIN 25 482-1 ¹⁾ ISO 11929-1 ¹⁾	Kernstrahlungsmessungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses	Poissonverteilung der Impulsmessung als einzige Unsicherheitsquelle	[183] [184] [185] [186]
DIN 25 482-6 ¹⁾ ISO 11929-2 ¹⁾	Kernstrahlungsmessungen mit Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses, Mehrfachmessungen	Standardabweichung von Proben und Blanks auf der Basis einer negativen Binominalverteilung der Daten	[184] [185] [188] [189]
DIN 25 482-10 ISO 11929-7	Kernstrahlungsmessungen (allgemeingültige Anwendung möglich)	Anwendung der Bayes-Statistik auf das Modell der Auswertung	[190] [191] [192] [193]
DIN 32 645	Chemische Analytik, Mehrfachmessungen	Standardabweichung von normalverteilten Leerproben- oder Regressionsdaten	[194] [195]

¹⁾ Überholt durch DIN 25 482-10; DIN 25 482 wird derzeit entsprechend überarbeitet

In Anlehnung an die von SZIDAT [30] gewonnenen Erkenntnisse zur Anwendbarkeit dieser Normen wird die Nomenklatur nach DIN 25 482 benutzt, die terminologisch im Widerspruch zur DIN 32 645 steht.

Tab. 11.1-2: Definitionen der Normenreihe DIN 25 482 [183] [187] [190] und nach DIN 32 645 [195] (n.d. bedeutet: nicht definiert)

Charakteristikum	Begriff nach DIN 25 482	Begriff nach DIN 32 645
Signal eines Probenbeitrags vorhanden (Irrtumswahrscheinlichkeit α)	Erkennungsgrenze (nach Teil 10)	Kritischer Wert der Messgröße
Gehalt einer Probe detektiert (Irrtumswahrscheinlichkeit α) ¹⁾	Erkennungsgrenze (nach Teil 10)	Nachweisgrenze
Bestimmung eines Probengehaltes möglich (Irrtumswahrscheinlichkeit β)	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze
Relative Unsicherheit kleiner als festgelegter Wert unter Beachtung von α	n.d.	Bestimmungsgrenze
Anforderung an das Messverfahren bezüglich der Nachweisgrenze	Richtwert	n.d.
Wahrer Wert in angegebenem Intervall (Irrtumswahrscheinlichkeit $1-\gamma$)	Vertrauensbereich	Vertrauensbereich

¹⁾ Kalibrierungsfaktoren unterliegen nicht der Irrtumswahrscheinlichkeit α

In den folgenden Abschnitten werden die analytischen Verfahren noch getrennt betrachtet.

11.1.1 Auswertung der Messgrößen und Ermittlung der Messunsicherheiten

Das komplexe Modell der Auswertung ist bereits in [30] beschrieben, so dass an dieser Stelle nur die Formel der Ergebnisgröße $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Massenverhältnis dargestellt ist:

$$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{me} = q \cdot e \cdot \frac{\sum_{r=1}^{n_r} \left[f_r \cdot \sum_{c=1}^{n_c} N_c \right]_r}{\sum_{r=1}^{n_r} \sum_{c=1}^{n_c} (t_c \cdot I_c)_r} \quad \text{Gl. 41}$$

Entscheidend für die Qualität der Messung ist der Korrekturfaktor f_r , der alle Messergebnisse an die Abweichungen des extern mitlaufenden Standards anpasst. In jeder Messkassette sind mindestens vier Standards in äquidistanten Abständen, ein Woodward-Blank und 18 weitere Targets vorhanden.

$$f_r = \frac{\sum_{r=1}^{n_r} (t_r \cdot I_r)}{\sum_{r=1}^{n_r} \left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{r,STD} \cdot t_r \cdot I_r \right]} \cdot \left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{STD,nom} \quad \text{Gl. 42}$$

Zur Ermittlung der Unsicherheiten stehen zwei Methoden zur Verfügung: Aus der Poissonverteilung der Impulszählung und aus der Standardabweichung der Wiederholungsmessungen. Beiden wird nach der Methode des reduzierten χ^2 von BARNETT et al. [196] ein Einfluss auf die Gesamtunsicherheit eingeräumt.

$$u_{p,rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \right)_{me} \right] = \frac{1}{\sum_{r=1}^{n_r} \left[1 / \left\{ \frac{1}{N_r} + s_{rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \right)_{r,STD} \right] \right\} \cdot \left(\frac{129}{127} \right)_{r,corr} \right]} \cdot \left(\frac{129}{127} \right)_{me}^2 \quad \text{Gl. 43}$$

$$u_{s,rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \right)_{me} \right] = \frac{\sum_{r=1}^{n_r} \left\{ \left[\left(\frac{129}{127} \right)_{r,corr} - \left(\frac{129}{127} \right)_{me} \right]^2 \cdot t_r \cdot I_r \right\}}{\left(\frac{129}{127} \right)_{me}^2 \cdot (n_r - 1) \cdot \sum_r (t_r \cdot I_r)} \quad \text{Gl. 44}$$

Die Summe aus den Quotienten beider quadrierter Unsicherheiten φ^2 aller Wiederholungsmessungen erlaubt eine Aussage darüber, ob neben der Unsicherheit der Impulszählung eine zweite relevant ist [196].

$$\varphi^2 = \frac{u_{s,rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \right)_{me} \right]}{u_{p,rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \right)_{me} \right]} \quad \text{Gl. 45}$$

und

$$S^2 = \frac{\sum_{l=1}^{n_l} \varphi_l^2}{n_l - 1} \quad \text{Gl. 46}$$

Alle Messungen mit einem Wert für φ^2 größer gleich fünf erhalten die Unsicherheit u_s . Anschließend errechnet man erneut S^2 – das Reduzierte χ^2 aller AMS-Messungen – diesmal aber nur mit den Proben, deren φ^2 unter fünf liegt ($\equiv S_{corr}^2$). Durch diese Methode wird die Unsicherheit der Impulszählung von einer Messung um einen zusätzlichen Unsicherheitsterm erweitert, der aus allen Messungen abgeleitet wird. Für Proben mit kleinen Ereigniszahlen ist die Unsicherheit der Impulszählung u_p und für Proben mit großen Ereigniszahlen die der Wiederholungsmessungen u_s dominierend. Die so ermittelten Messunsicherheiten weichen in

der Regel nur im einstelligen Prozentbereich ab. Dennoch ist die Ermittlung dieser kombinierten Messunsicherheit relevant, da sie in die Bestimmung der charakteristischen Grenzen für jede Messung nach DIN 25 482 einfließt.

11.1.2 Festlegung der charakteristischen Grenzen

Für die komplexe Messtechnik der AMS ist eine Messung des Untergrundes (Leerprobenmessung), der im Bereich von 1×10^{-15} $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Massenverhältnis liegen sollte, weder möglich, noch ist der Untergrund von Messreihe zur Messreihe als konstant anzusehen. Die Ermittlung charakteristischer Grenzen nach DIN 32 645, die aus Standardabweichungen von normalverteilten Leerproben- oder Regressionsdaten ausgehen, ist unmöglich. Mehrfachmessungen zur Erfassung des Untergrundes sind nur dann möglich, wenn Referenzmaterialien mit ^{129}I -Gehalten in der Nähe der doppelten Erkennungsgrenze zur Verfügung stehen würden. Diese Materialien müssten darüber hinaus so viel Iod enthalten, dass eine trägerfreie und kontaminationsfreie Aufbereitung möglich ist. Das als Träger benutzte Woodward-Iod mit einem $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis von $(1,3 \pm 0,6) \times 10^{-14}$ [49] ist hierfür nicht geeignet, da das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis nur wenig oberhalb der Erkennungsgrenze der AMS liegt. Somit lässt sich selbst durch Ringversuche kein Referenzwert für den Maschinen-Blank erzielen.

Im Wesentlichen variieren die Ionenströme, die Transmissionsraten und damit die Zählraten für die Analytione und Störnuklide. Die Erkennungsgrenze wird somit entscheidend durch die Messzeiten bestimmt, da sie die Ereigniszahlen (Counts) in den unterschiedlichen Detektoren erhöht, die nur bei einer hohen Anzahl einwandfrei von Untergrundereignissen unterschieden werden können. Eine Verlängerung der Messzeit bei Proben mit sehr geringen ^{129}I -Gehalten kann so zu geringe Erkennungsgrenzen vortäuschen. Das zeigen unter anderem die in [11] bewerteten Ringversuche, die zunehmende Abweichungen mit abnehmenden ^{129}I -Gehalten aufgrund unterschiedlich guter ^{128}Te -Abtrennungen vermuten ließen.

Die für zählende Messungen entscheidende Anwendung der Poissonsverteilung nach DIN 25 482-1 ist somit ebenfalls nur eingeschränkt möglich, wenn ein Untergrund nicht ermittelt werden kann. DIN 25 482-6 beinhaltet wiederum die Statistik der Mehrfachmessung. Damit verbleibt DIN 25 482-10 als Ausweg und ist darüber hinaus im Sinne des mathematischen Ansatzes die vorzuziehende Norm.

Hier erzielt die Anwendung der Bayes-Statistik auf das Modell der Auswertung charakteristische Grenzen, die nicht mehr das analytische Verfahren beurteilen, sondern jede Einzelmessung. Nach DIN 25 482-10 muss jede Probenmessung mit der zugehörigen Blankmessung verglichen werden. Damit ergeben sich für jede Probenmessung andere

charakteristische Grenzen. Die Anzahl der Messwiederholungen fließt in die Berechnung der Standardabweichung des Mittelwertes und damit in den Daten-Prior: $f_0(\xi | x; y)$ mit ein. Die Wahrscheinlichkeit für den wahren Wert ergibt sich durch Berücksichtigung der Messwerte (Daten-Prior: $f_0(\xi | x; y)$) und weiterer Informationen über den wahren Wert aus anderen Quellen (Modell-Prior: $f(\xi)$).

Ist die Wahrscheinlichkeit für den wahren Wert ξ beim Vorliegen der Messwerte x unter der Randbedingung y durch die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $f(\xi | x; y)$ gegeben, so gilt:

$$f(\xi | x; y) = f_0(\xi | x; y) \cdot f(\xi) \quad \text{Gl. 47}$$

oder bei der Anwendung des Prinzips der maximalen Informations-Entropie [197]

$$f(\xi | x; y) = C \cdot f(\xi) \cdot \exp\left[\frac{-(\xi - x)^2}{2 \cdot u^2(x)}\right] \quad \text{Gl. 48}$$

Zur Festlegung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen benötigt man die Verteilung $f(x | \xi; y)$. Diese ergibt sich nach DIN 25 482 -10 als

$$f(x | \xi; y) = C \cdot \exp\left[\frac{-(\xi - x)^2}{2 \cdot \tilde{u}^2(\xi)}\right] \quad \text{für } \xi \geq 0. \quad \text{Gl. 49}$$

Die Erkennungsgrenze x^* nach DIN 25 482 ergibt sich als kritischer Wert x der Ergebnisgröße X , bei dessen Überschreitung ein Probenbeitrag zum Messsignal als vorhanden angenommen wird. Dieser Übergang ist durch statistische Tests mit der Nullhypothese $\xi = 0$ und der Alternativhypothese $\xi > 0$ festzulegen. Die Irrtumswahrscheinlichkeit dieses Vorgangs, nämlich dass ein statistisches Schwanken des Nullwertes einen Probenbeitrag vortäuscht, nennt man Fehler erster Art. Die Wahrscheinlichkeit α , mit der ein solcher Fehler eintritt, ist festzulegen und als Parameter der Erkennungsgrenze stets anzugeben. Es gilt:

$$P(x > x^* | \xi = 0) = \alpha \quad \text{Gl. 50}$$

Die Nachweisgrenze ξ^* nach DIN 25 482 gibt an, welcher kleinste wahre Wert ξ der Messgröße noch nachgewiesen werden kann. Dazu ist mindestens ein der Erkennungsgrenze korrespondierendes Messsignal zu ermitteln. Die Wahrscheinlichkeit β , dass ein vorhandener Probeneffekt nicht erkannt wird, ist wie folgt definiert:

$$P(x < x^* | \xi = \xi^*) = \beta \quad \text{Gl. 51}$$

Zur Berechnung der Erkennungsgrenze x^* und der Nachweisgrenze ξ^* nach DIN 25 482 benötigt man die Verteilungen $f(x | \xi = 0; y)$ und $f(x | \xi = \xi^*; y)$ mit der zugehörigen Messunsicherheit $\tilde{u}(\xi)$. Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\xi)$ der Messgröße X als Funktion ihres wahren Wertes ξ kann durch $u(x)$ geschätzt oder iterativ abgeleitet werden. Damit ergibt sich für die Erkennungsgrenze x^* und die Nachweisgrenze ξ^*

$$x^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(\xi = 0) \quad \text{Gl. 52}$$

$$\xi^* = x^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\xi = \xi^*) \quad \text{Gl. 53}$$

Für eine Messung $x = x_{\text{Probe}} - x_{\text{Blank}}$ ergibt sich:

$$\tilde{u}^2(\xi = 0) = u^2(x_{\text{Probe}} = x_{\text{Blank}}) + u^2(x_{\text{Blank}}) \quad \text{Gl. 54}$$

An der beispielhaften Gleichung 54 ist zu erkennen, dass für die Erkennungsgrenze die Blankkontrolle außerordentlich wichtig ist. Aus diesem Grunde wird in jeder Messkassette mindestens ein Blank vermessen. Anhand der Woodward-Iod-Blanks sind Kontaminationen ebenso zu erkennen wie nicht zufriedenstellende Betriebszustände der AMS bei abnehmenden Transmissionsraten. Das Ergebnis dieser Messungen innerhalb des Zeitraumes dieser Arbeit zeigt folgende Grafik:

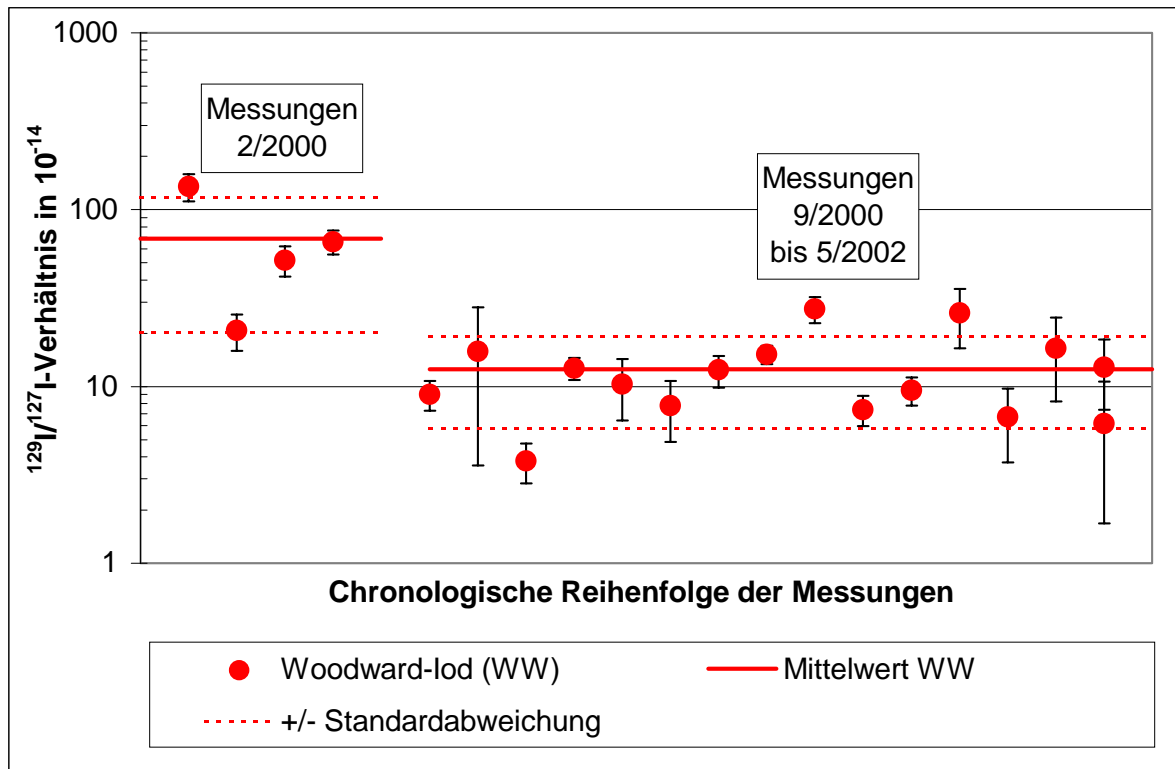


Bild 11.1-1: Blankkontrolle über Woodward-Iod der sechs Messreihen zwischen 2/2000 und 5/2002 (Woodward-Iod trägerfrei; Fehlerbalken $n = 3, \alpha = 0,05$)

Die höheren $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse während der Messung 2/2000 sind vermutlich auf Schwierigkeiten mit den TOF-Detektor zurückzuführen, die eine Reihe von Korrekturen an den Messergebnissen erforderlich machten. Die hierfür notwendigen Berechnungen wurden von F. J. Santos Arevalo und Christoph Schnabel an der ETH-Hönggerberg Zürich durchgeführt. Während der Messung 2/2002 wurden nur Geräte- und Chemikalien-Blanks unterhalb von 2×10^{-12} $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Massenverhältnissen gemessen, so dass die Abweichungen zu den anderen Messreihen keine Relevanz auf die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse hatten. Das ist auch an dem Verlauf der Geräte-Blanks über alle Messzeiträume – im Bild 11.1-2, Seite 219 – zu erkennen.

Die charakteristischen Grenzen der AMS-Messungen für Proben, die weder einer Iod-Matrixtrennung noch einer Trägerzugabe unterzogen werden mussten, konnten anhand der Messungen der prä nuklearen Probe ermittelt werden (Kapitel 5, Seite 42; Ergebnisse Bild 5.5-1, Seite 52).

Tab. 11.1-3: Erkennungs- und Nachweisgrenzen des intrinsischen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses matrix- und trägerfreier Proben

Probe	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in 10^{-13}		Messzeit in sec.
	Erkennungsgrenze	Nachweisgrenze	
Iodtinktur 1918 a	0,81	1,73	3800
Iodtinktur 1918 b	0,81	1,94	1400
Iodtinktur 1918 a+b	0,81	1,75	5200
Iodid/Iodat-Sublimat 1918 a	0,81	1,72	2740
Iodid/Iodat-Sublimat 1918 b	0,81	1,97	1400
Iodid/Iodat-Sublimat 1918 a+b	0,81	1,75	4140
Mittel der Einzelmessungen a/b		<u>1,84</u>	

Eine Erkennungsgrenze von $8,4 \times 10^{-13}$ ist jedoch nur zu erzielen, wenn ein nicht kontaminierter Woodward-Blank den Proben zugeordnet werden kann. Dazu muss sowohl die Probe als auch der Woodward-Blank in derselben Messkassette vermessen werden oder eine Gerätedrift ist durch alternierende Messung von unterschiedlichen Kassetten nicht zu erkennen. Eine Gerätedrift kann aber erst nach der Messung, durch die zeitaufwendige Auswertung, ausgeschlossen werden. Im Fall der prä nuklearen Proben wurden Woodward-Blanks aus dem Bestand der ETH-Hönggerberg und dem ZSR-Laboratorium „Am Kleinen

Felde“ vermessen. Dabei zeigten sich Unterschiede in den Messwerten, so dass von einer schleichenden Kontamination der Blanks durch Lagerung und Nachpressen in der ETH-Hönggerberg ausgegangen werden muss (vgl. Kapitel 11.1.3). Nachpressen bedeutet, dass in das teilweise ausgebrannte Target neues Blankmaterial eingepresst wird. Zur Bestimmung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen konnte der tiefstgemessene Woodward-Blank, der im ZSR Universität Hannover gefällt wurde und neu in der ETH-Hönggerberg gepresst wurde, herangezogen werden.

Tab. 11.1-4: Nachweisgrenzen des intrinsischen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses

Woodward-Blanks	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in 10^{-13}		Messzeit
Herkunft	mittlere Nachweisgrenze	Messwert	in sec
Bestand ETH-Hönggerberg	nicht ermittelbar: Blank über Probenbeitrag	$3,07 \pm 0,63$	2860
ZSR- „Am Kleinen Felde“	<u>1,5</u>	$1,06 \pm 0,25$	2000

Von diesem Ergebnis bleiben die von SZIDAT ermittelten typischen Nachweisgrenzen für die Bestimmung von intrinsischen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen unberührt [30], da bei den hier behandelten prä nuklearen Proben eine Vielzahl von Parametern, die sonst in die Messunsicherheit eingehen, nicht innerhalb der Probenaufbereitung anfallen.

Tab. 11.1-5: Eingangsgrößen, deren relative Standardmessunsicherheiten und der Typ der Standardmessunsicherheiten bei der Berechnung des intrinsischen ^{129}I -Gehaltes und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses nach SZIDAT [30] mit Werten für die Bestimmung der medizinischen IOD-Präparate

Parameter	Wert	$u_{\text{rel}}(x)$	Typ	Quelle von $u_{\text{rel}}(x)$
M_{129}	$128,90 \text{ g mol}^{-1}$	$< 0,1 \%$	–	[48]
M_{127}	$126,90 \text{ g mol}^{-1}$	$< 0,1 \%$	–	[48]
$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{\text{me,pr}}$	siehe Tab. A. 5.5-1/1, Seite 277 ff.		A	AMS
$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{\text{me,bl}}$	$1,06 \cdot 10^{-13}$		A	AMS
Geräteblank			A	AMS
$W_{127,\text{intr}}$			u_c	IC
$W_{127,\text{tr}}$			B	Einwaage
$m_{\text{tr,pr}}$			B	Wägung
$m_{\text{tr,bl}}$			B	Volumen/Dichte
m_{einw}			B	Wägung/Verlust
η_{verd}			–	Definition
η_{ausb}			u_c	Ausbeutebestimmung
$\eta_{\text{lös}}$			–	Wägung

Tab. 11.1-6: Nachweisgrenzen für die ^{129}I -Bestimmung in einzelnen Probenmatrices auf der Grundlage von DIN 25 482-10 als Anhaltswerte [30], basierend auf den Mittelwerten der kritischen Messgröße der vorhergehenden Tabelle, maximale Probeneinwaagen und typische ^{127}I -Konzentrationen dieser Materialien. Einwaage und Konzentrationen bei Aerosolfiltern beziehen sich auf m^3 . Zum Unterschied der einfachen und mehrfachen trockenen Veraschung: siehe Kapitel 4.4, Seite 37

Probenmaterial	m_{einw} in kg	$^{129}\text{I}_{\text{intr}}$ in fg kg^{-1}	$^{129}\text{I}_{\text{intr}}$ in nBq kg^{-1}	$^{129}\text{I}_{\text{intr}}$ in 10^8 kg^{-1}	$^{127}\text{I}_{\text{intr}}$ in mg kg^{-1}	$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{\text{intr}}$ in 10^{-10}
Boden (einfach)	0,08	50	300	2,5	0,5...10	0,05...1
Boden (mehrfach)	0,56	7	50	0,4	0,5...10	0,008...0,15
Sediment	0,08	50	300	2,5	5...80	0,006...0,1
Pflanze	0,01	400	2500	20	0,1...150	0,03...40
Schilddrüsengewebe	0,004	900	6000	40	20...2000	0,004...0,4
Natürliches Wasser	10	0,3	2	0,015	$(0,5...50) \times 10^{-3}$	0,05...5
Milch	0,3	15	100	0,7	0,015...0,1	1,5...10
Aerosolfilter	1,5	4	25	0,2	$(0,5...8) \times 10^{-3}$	5...70

Um die oben beschriebenen Nachweisgrenzen einzuhalten ist es unumgänglich, kontaminationsfrei zu arbeiten. Dies ist nur dann zu realisieren, wenn die Quellen für eine Kontamination bekannt sind. Im folgenden Kapitel wird deshalb eine Abschätzung vorgenommen.

11.1.3 Abschätzung der ^{129}I -Kontaminationsgefahr

Für die Richtigkeit der Messung geringer ^{129}I -Gehalte stellt die Kontamination der Proben in den Laboratorien eine wesentliche Gefahr dar. Die Gegenüberstellung der Geräte-Blanks aus dem Laboratorien des ZSR Universität Hannover in „Herrenhausen“ und „Am Kleinen Felde“ zeigen signifikant erhöhte $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse am Standort Herrenhausen. Im Messzeitraum 2/2002 waren die Geräte-Blanks der trockenen Veraschung um Faktor zwei bis drei erhöht, was einen ^{129}I -Gehaltsunterschied von 1,8 fg (12 nBq) bis 2,4 fg (16 nBq) ^{129}I pro Blank ausmacht. In den folgenden Messzeiträumen erhöhte sich der Unterschied der Blanks auf Faktor 4, was einem durchschnittlichen zusätzlichen Gehalt von etwa 3 fg (20 nBq) pro Verbrennung entspricht.

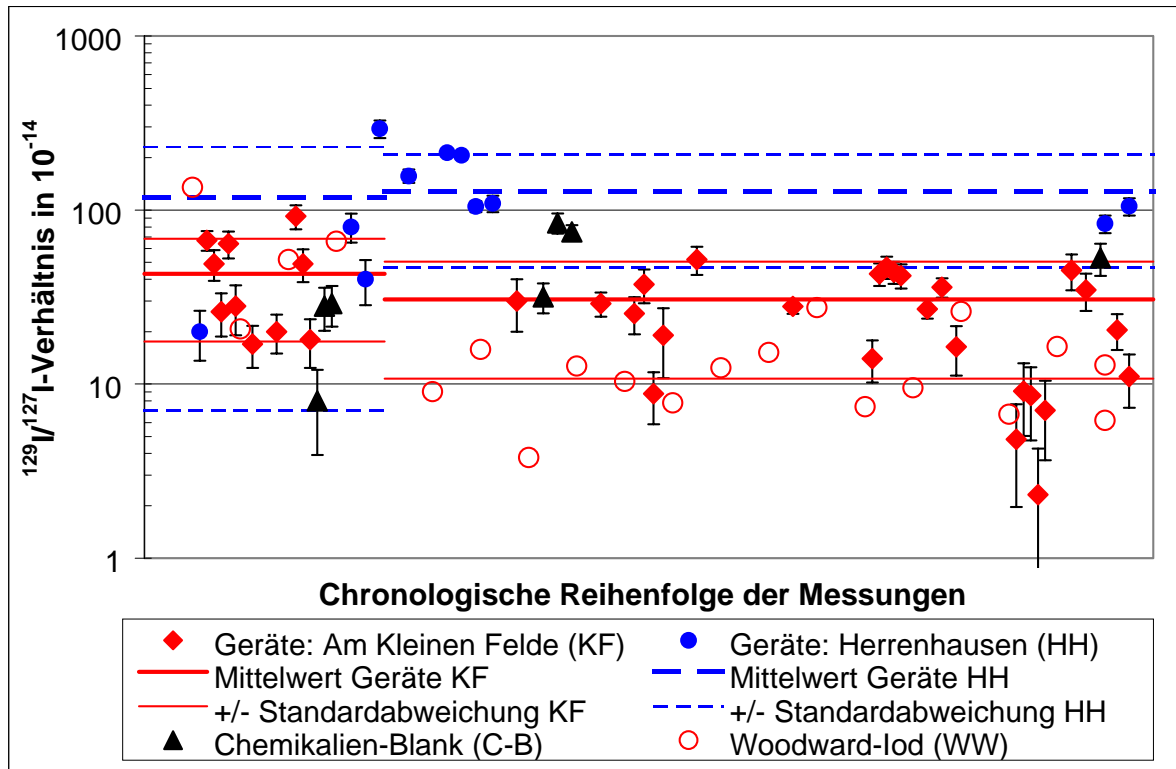


Bild 11.1-2: Vergleich der Geräte-Blanks der Laboratorien „Am Kleinen Felde“ (KF) und „Herrenhausen“ (HH) am ZSR Universität Hannover mit Bezug auf die Woodward-Blanks des Laboratoriums „Am Kleinen Felde“ (vgl. Bild 11.1-1)

Diese Differenz entspricht in der Größenordnung denen von SCHMIDT gefundenen Kontaminationen [11]. Da die Verbrennungen nicht im Isotopenlaboratorium vorgenommen wurden, das durch langjährige Aufarbeitung von RNAA-Proben kontaminiert werden konnte, überrascht dieses Ergebnis. Es liegt der Verdacht nahe, dass aufgrund der unterschiedlichen Vorbehandlung der Gerätschaften eine Kontamination über die Luft erfolgte.

Um diese Möglichkeit der Kontamination zu verifizieren, wurde im Laboratorium „Am Kleinen Felde“ 4,4556 g Aktivkohle in einer Petrischale (Ø: 5cm) für 145 Tage ausgelegt. Dabei erhöhte sich das Gewicht der Auslage um 0,5969 g und der ^{129}I -Gehalt stieg von $0,57 \pm 0,04 \text{ fg g}^{-1}$ ($3,73 \pm 0,26 \text{ nBq}$) auf $6,87 \pm 0,29 \text{ fg g}^{-1}$ ($44,9 \pm 1,90 \text{ nBq}$) an. Auch dieses Ergebnis entspricht in der Größenordnung dem Unterschied zweier Aktivkohlen, die von SCHMIDT aus den Laboratorien in „Herrenhausen“ und „Am Kleinen Felde“ untersucht wurden [11]. Allerdings versuchte SCHMIDT die Aktivkohlen vorher durch Ausheizen zu reinigen. Dass dieses nur sehr begrenzt möglich ist, zeigte WERSHOFEN [123].

Übertragen auf die Geräte und Chemikalien zur Aufbereitung von ^{129}I -Proben bedeutet dies, dass weniger als zehn Tage ausreichen könnten, um über die Laboratoriumsluft so viel ^{129}I zu akkumulieren, dass daraus ein verdoppelter Geräte-Blank „Am Kleinen Felde“

resultiert. Dabei wurde vorausgesetzt, dass Aktivkohle ebenso passiv Iod akkumuliert wie der Laborstaub und die Oberflächen der Gerätschaften und Chemikalien. Ob die Oberfläche der Aktivkohle oder nur die Fläche der Petrischale relevant für die Aufnahme von ^{129}I war, konnte nicht untersucht werden. Behandelt man die Gewichtszunahme der Aktivkohle als entscheidend für die Kontamination, so würde der ^{129}I -Gehalt einer prä nuklearen Probe (siehe Kapitel 5.5, Seite 52) schon in 9,5 mg der gesammelten Materie vorhanden sein, was einer Sammeldauer von 2 Tagen entspricht. Innerhalb von 14 Tagen wäre der durchschnittliche Woodward-Blank-Gehalt von 0,38 fg ^{129}I pro 3 mg Woodward-Iod erreicht.

Wesentliche Unterschiede in den Arbeitsabläufen zur Aufbereitung der Umweltproben innerhalb der Labore sind in den längeren Zeiträumen zwischen Reinigung und Gebrauch der Gerätschaften zu sehen, die aus der bisherigen Unterschätzung einer Kontaminationsgefahr der Proben und der schlechteren zeitlichen Verfügbarkeit von Geräten zur Reinigung resultierten.

Im Laboratorium „Am Kleinen Felde“ wurden ausschließlich Geräte zur Verbrennung von Umweltproben benutzt, die nicht länger als zwölf Stunden der Laborluft ausgesetzt waren und zuvor bei 1100 °C (Quarzglas: Verbrennungsrohre) und 550 °C (DURAN[®]-Glas: Glasfritte, Waschflaschenkopf, Gaszuleitungen) für mindestens eine Stunde ausgeheizt wurden. Die so gereinigten Geräte wurden nicht mehr direkt berührt und nach Möglichkeit verschlossen. Darüber hinaus wurde das Laboratorium fast ausschließlich für die Aufbereitung der ^{129}I -Proben benutzt, so dass nach dem Ausheizen der Geräte das Laboratorium nicht mehr vor der Verbrennung der Probe betreten wurde.

11.2 ICP-MS

11.2.1 Änderung des Messverfahrens

Die Durchführung und Auswertung der ICP-MS unterscheidet sich in einigen Punkten von der in [11] und [30]. Die Änderungen wurden notwendig, um neue Erkenntnisse über Matrix- und Memoryeffekte im Rahmen der Qualitätssicherung in das Messergebnis einfließen zu lassen. Hierdurch hat sich die Plausibilität und Richtigkeit der Messung verbessert.

Im Gegensatz von der in [11] und [30] postulierten linearen Beziehung zwischen Messempfindlichkeit und Natriumhydroxid-Gehalt der Proben, konnte in dieser Arbeit keine Korrelation zwischen beiden Parametern hergestellt werden.

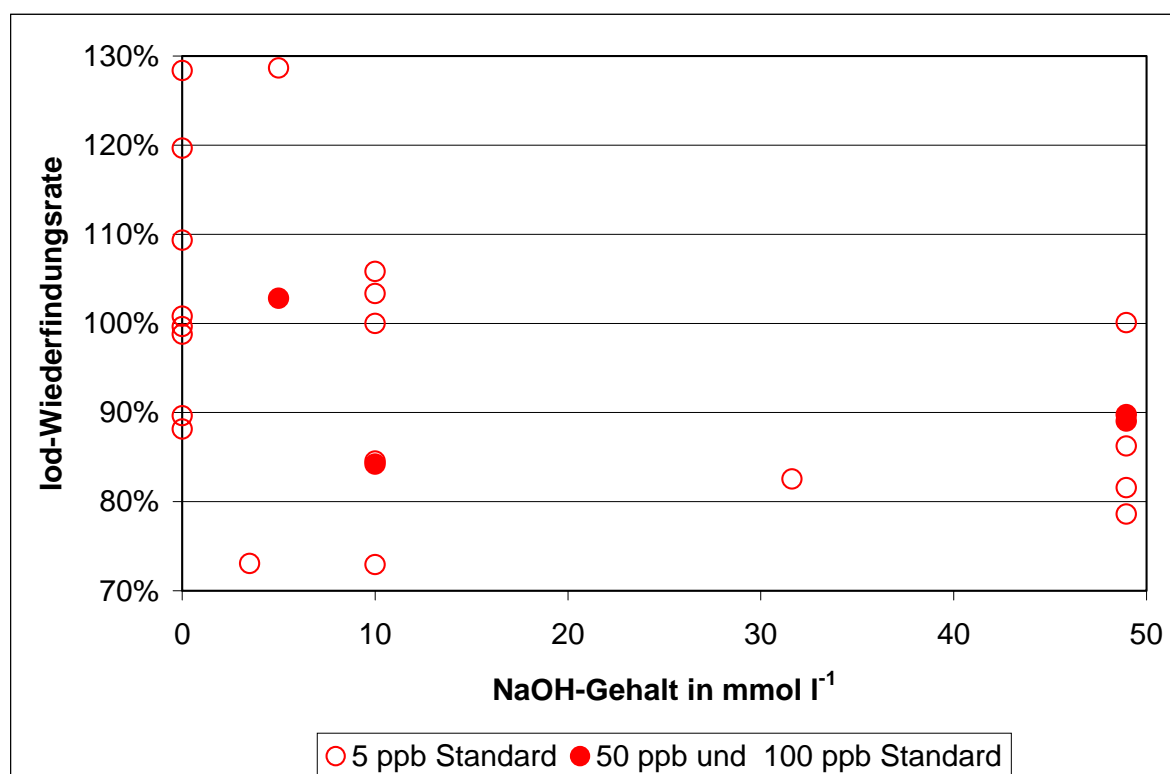


Bild 11.2-1: Abhängigkeit der Messempfindlichkeit, in Form von Wiederfindungsraten der externen Standards, vom Natriumhydroxid-Gehalt

Die Korrelation in [11] und [30] ist als Folge von Memoryeffekten zu werten, die wiederum durch das Vermessen der Proben mit zunehmendem vermuteten Iod-Gehalt und dem entsprechenden Anstieg der Reinstwasserblanks einer Systematik unterlag.

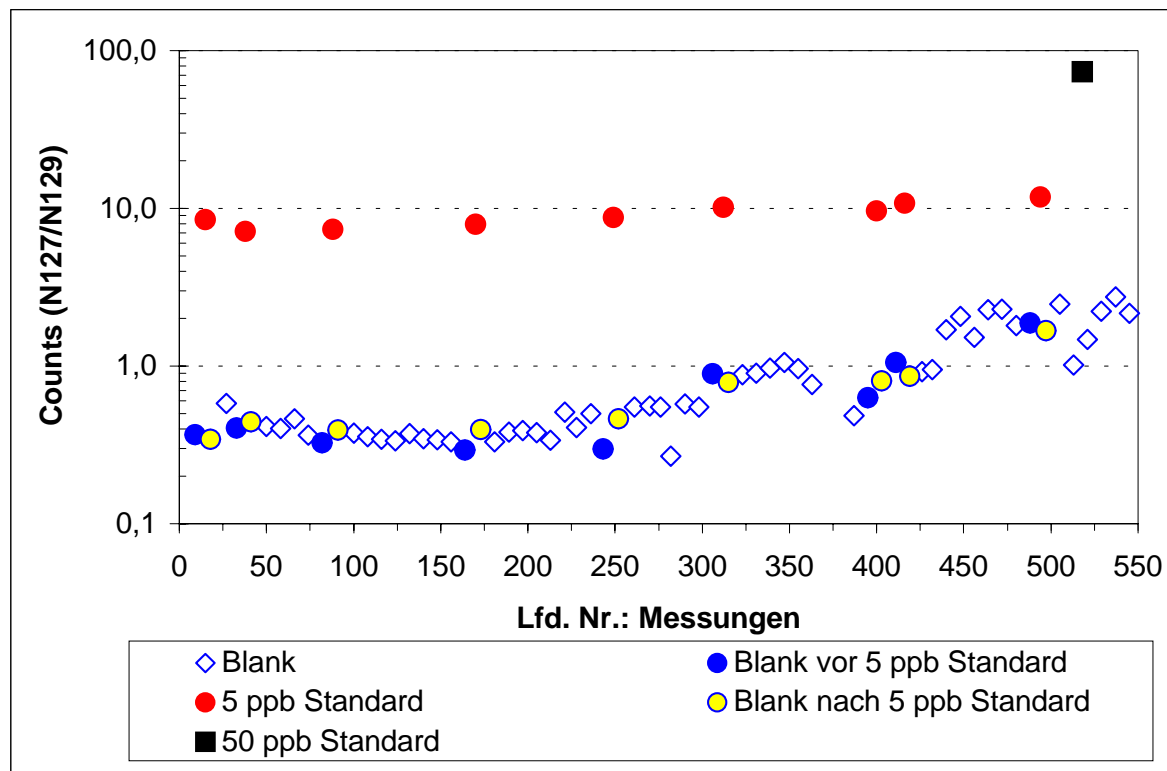


Bild 11.2-2: Verlauf der Reinstwasserblanks und der externen Standards innerhalb einer Messreihe nach dem alten Verfahren (PlasmaQuad II Turbo+, Messzeit 10 Stunden)

Das Verhalten der Reinstwasserblanks zeigt – jeweils nach einer $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ (ppb) Standard-Messung – einen typischen Verlauf. Dort wo innerhalb der Messreihe Proben mit weniger als $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ gemessen wurden (Lfd.Nr.: 0 bis 300), bestimmt der Standard die Höhe des Blanks. Im Bereich höherer Probengehalte (Lfd.Nr.: 300 bis 550) dominieren die Proben die Blankhöhe. Hieraus resultiert sowohl eine Messunsicherheit für jede Probe, als auch für die zur Quantifizierung herangezogenen Standardmessungen, so dass die Messempfindlichkeit nicht sicher erfasst werden kann. Das Resultat sind abweichende Messergebnisse der Standardmessungen, wie sie im Bild 11.2-1 zu erkennen sind.

Die nach altem Verfahren durchgeführten Messungen mit Reinstwasser [30] entsprechen nicht der chemischen Umgebung in der Zerstäuberkammer beim Messen der mit Natriumhydroxid versetzten Proben. Sie stellen somit keine Blindwerte nach DIN 32 646 dar. Reinstwassermessungen unterliegen einem höheren Memoryeffekt als die Messung der Proben. Diese Bewertung erfolgt aufgrund von folgenden Beobachtungen, die auf einen oxidationspotenzial- und oberflächenspannungabhängigen Memoryeffekt schließen lassen:

1. Unterhalb von 3 mmol l^{-1} Natriumhydroxid-Gehalt in den Proben wurde beobachtet, dass das Messsignal während der Messung anstieg, wenn vor der Spülung eine Probe mit Iodid-Gehalten von mehr als $4 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ gemessen wurden oder aber in der Probe deutlich mehr als $2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Iod vorhanden waren und kein Natriumhydrogensulfit bei der Aufbereitung der Probe zugegeben wurde. So erzielte ein $5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ -Iod-Standard mit $1 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ Natriumhydroxid nach einer dreistündigen Messreihe, innerhalb der Messung von Proben größer als $5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Iod, ein abweichendes Detektorsignal. Dieses stieg bis zum Zehn-fachen des Wertes, der im Bereich kleiner Iod-Gehalte in derselben Messreihe für den selbem Standard beobachtet wurde. Vergleichsmessungen mit Proben, die 5 mmol l^{-1} Natriumhydroxid- und/oder NaHSO_3 -Gehalte hatten, zeigten innerhalb derselben Messreihe kein verändertes Messsignal. Vergleichsmessungen von $5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ -Iodat-Standards, mit und ohne NaOH, zeigten jedoch identische Messsignale. Es wurde deshalb auf einen oxidationspotenzialabhängigen Effekt geschlossen.
2. Ein weiterer Grund für die Annahme eines oxidationspotenzialabhängigen Memoryeffekts in der Zerstäuberammer resultiert aus dem Verhalten von Iod bei der Variation der Spülflüssigkeiten, die zwischen den Messungen eingesetzt wurden.
 - 10 mmol l^{-1} Natronlauge unterdrückte das Messsignal sofort, woraus bisher auf eine effektive Reinigung geschlossen wurde. Anschließendes Spülen mit Salpetersäure (ein normal) erzielte jedoch wieder einen starken Anstieg des Messsignales, gefolgt von einem langsamen Abfall, der je nach Iod-Gehalt der letzten Probe bis zu einigen Minuten andauerte. Natronlauge senkt das Oxidationspotenzial und die Oberflächenspannung der Probe, woraus eine schlechtere Aerosolabweisung und besserer Löslichkeit von Iod in der Probe resultiert. Damit wird unwahrscheinlicher, dass Iod aus dem Flüssigkeitsfilm in der Zerstäuberammer in das Aerosol gelangt (vgl. Kapitel 4.2.1.1, Seite 31).
 - 1N Salpetersäure führte nach jeder beliebigen vorhergehenden Spülung zu einem Anstieg des Messsignales. Salpetersäure kann aufgrund des Oxidationspotenzials Iodid in I_2 überführen, so dass die Löslichkeit von Iod in der Probe verringert wird und Iod aus dem Flüssigkeitsfilm in der Zerstäuberammer in das Aerosol gelangt. Darüber hinaus steigt die Aerosolabweisung durch Absinken der Oberflächenspannung an. Es resultiert ein Messsignal, das höher ist als es der Probe entspricht.
 - Reinstwasser zeigte einen schnelleren Abfall des Messsignals nach einer Salpetersäure-Spülung als nach einer NaOH-Spülung. Hieraus ist zu schließen, dass der

Memoryeffekt aufgrund der geänderten Oberflächenspannung effektiver ist als der Memoryeffekt, der aufgrund des geänderten Oxidationspotenzials resultiert.

3. Der Memoryeffekt ist abhängig von den Bedingungen in der Zerstäuberkammer. Durch den Ersatz des bisher genutzten ICP-MS-Gerätes (PlasmaQuad II Turbo+) gegen ein neues Gerät (Thermo Elemental X Series ICP-MS) konnte die Zerstäuberkammer (beide aus Quarzglas) auf 4 °C gegenüber 20 °C bis 25 °C gekühlt werden. Durch die geringere Temperatur nimmt die Oberflächenspannung der Proben zu. Damit erhöht sich die Aerosolausbeute und die Reaktivität der Flüssigkeit in der Zerstäuberkammer nimmt ab. Der Einfluss des Flüssigkeitsfilmes auf das Messergebnis fällt somit geringer aus. Das gilt auch für die Absenkung der Oberflächenspannung durch Natriumhydroxid.

Der Einsatz des neuen Gerätes mit dem neuen Verfahren der Blankmessung führte zu gleichbleibend tiefen Blanks, die durch mehrere Säure-Reistwasser-NaOH-Spülzyklen erzielt werden konnten.

Das neue Verfahren besitzt eine andere Definition der Probenmatrix im Vergleich zum alten Messverfahren nach SCHMIDT [11] und SZIDAT [30]. Im alten Verfahren wurden alle Matrix- und Memoryeffekte auf den Natriumhydroxid-Gehalt der Probe projiziert und dieser als Matrix der Probe definiert. Im jetzigen Verfahren wird ein Memoryeffekt ausgeschlossen, wenn die Proben und Blanks etwa 5 mmol l⁻¹ Natriumhydroxid und/oder entsprechend unverbrauchtes Natriumhydrogensulfit als Matrix enthalten. Proben, die über die trockene Veraschung von Feststoffen gewonnen wurden, beinhalten etwa 1,5 mmol l⁻¹ Natriumhydroxid und 3,3 mmol l⁻¹ Natriumhydrogensulfit. Diese Proben zeigen ebenfalls keinen Memoryeffekt. Die Matrix der Proben wird bei den eingesetzten Verdünnungen als irrelevant für die Messung angesehen. Der Einfluss der vorangegangenen Probe auf den Memoryeffekt wird durch Blankmessungen an 10 mmol l⁻¹ Natriumhydroxid und Matrixanpassungen der Proben mit Natronlauge unterdrückt. Es ergibt sich somit ein anderer Verlauf der Messungen.

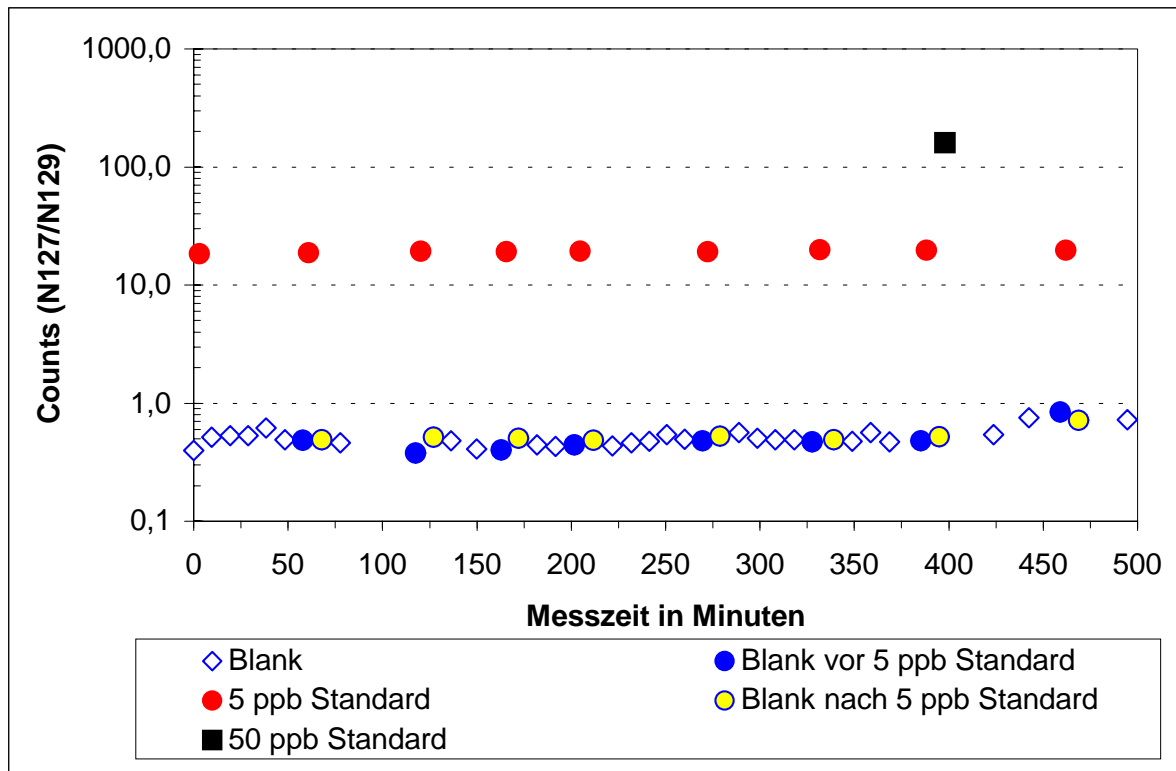


Bild 11.2-3: Verlauf der Natriumhydroxidblanks und der externen Standards innerhalb einer Messreihe nach neuem Verfahren (Thermo Elemental X Series ICP-MS, Messzeit 9 Stunden)
Vgl. Bild 11.2-2, Seite 222 altes Verfahren

Im Folgenden werden der Messablauf nach Szidat [30] (• **Alt:**) und die erfolgten Änderungen (♦ **Neu:**) beschrieben:

- **Alt:** Es werden immer abwechselnd eine Probe und ein Blank mit Reinstwasser gemessen; die Proben in sechs, die Blanks in drei Einzelmessungen. Für jede Einzelmessung wird der Quotient aus Analytensignal und Signal des internen Standards ^{129}Xe gebildet.
- ♦ **Neu:** Statt des Reinstwasser wird 10 mmol l^{-1} Natronlauge als Blindprobe (Blank) vor jeder Probe gemessen.
- **Alt:** Etwa jede zehnte Probe ist ein parallel gemessener Standard. Dieser kann ein verdünnter Iodid-Standard oder eine Probe sein. Mit diesem Standard wird eine mögliche Drift über den Messtag überwacht.
- ♦ **Neu:** Es wird aus der Woodward-Iod-Lösung (ca. 30 mg/g), die als Träger eingesetzt wird und 10 mmol l^{-1} Natronlauge ein $5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Iod-Standard verdünnt, der am Anfang der Messung, vor jeder zehnten Probe, nach jeder Unterbrechung der Messreihe, am Ende der Messung und vor dem auf gleiche Weise hergestellten $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ oder $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ gemessen wird.

- **Alt:** Für einen Untergrundabzug wird für jede Probenart je nach Aufarbeitung ein Blank untersucht. In diesen Blanks soll die Matrix der Proben simuliert werden. So wird z.B. für die Untergrundbestimmung der Aerosolproben die Flüssig-Flüssig-Extraktion nach Kap. 5.3.4 aus Reinstwasser ohne Iodzugabe durchgeführt.
- ◆ **Neu:** Dieser Punkt entfällt, da der Untergrund des alten Verfahrens aus einem Memory-effekt resultiert und nicht aus der unterschiedlichen Probenmatrix.
- **Alt:** Zur Quantifizierung werden am Ende des Messtages externe Standards mit einem Iodidgehalt von $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ analysiert. Bei diesen Standards wird die Matrix für jede Probenart wie oben für die Blanks simuliert. Diese Simulationen wurden durch die Standard-Additionsmethode an einzelnen Proben überprüft und im Rahmen der Messunsicherheit als geeignet bewertet.
- ◆ **Neu:** Die Qualifizierung erfolgt über einen $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ oder $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ Iod-Standard, der nach einer $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ Iod-Standard-Messung (inkl. Spülungen) gemessen wird. Das Ende der Messreihe als Messzeitpunkt für den $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ oder $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ Iod-Standard, ist nicht mehr zu empfehlen. Ein Anwachsen des Untergrundes mit zunehmendem Iod-Gehalt der Proben ist nach der Durchführung von mehreren Säure-Reinstwasser-NaOH-Spülzyklen nicht mehr zu beobachten, so dass Messungen zur Quantifizierung mit hohen Iod-Gehalten jederzeit möglich sind. Eine Abfolge der Proben mit zunehmendem Iod-Gehalt in der Messreihe verringert jedoch die Anzahl der notwendigen Spülzyklen. Die Standard-Additionsmethode wird ausschließlich zum Vergleich unterschiedlicher Probenaufbereitung genutzt, um den Einfluss der unterschiedlichen Matrices auf die Empfindlichkeit der Messung zu überprüfen. Dieses Verfahren ist jedoch mit mehr als der doppelten Messunsicherheit behaftet und nur bei geringer Gerätedrift und stabilem Untergrund aussagekräftig, so dass die aufgestockten Proben unmittelbar nacheinander vermessen werden müssen, was beim altem Verfahren nicht der Fall war.

11.2.2 Vergleichbarkeit der Messreihen vor und nach der Verfahrensänderung

Das Verfahren von SCHMIDT [11] und SZIDAT [30] wurde anhand externer Standards überprüft und kann nur im Einzelfall bei geringen Natriumhydroxid- und/oder Natriumhydrogensulfit-Gehalten zu erhöhten Werten geführt haben. Die Blankmessung mit Reinstwasser und die Vermessung der Proben mit zunehmendem Iod-Gehalt haben dazu geführt, dass der vermeintliche Untergrund der Messungen im Verlauf der Messreihe zunahm. Die

Blankwerte waren somit deutlich zu hoch. Die jetzige Methode der Blankmessung mit 10 mmol l^{-1} Natronlauge zeigte deutlich geringere Iod-Gehalte, die sich während der gesamten Messreihe nur unwesentlich erhöhten. Da der untere Kalibrierungswert ($5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) durch Wägung entstanden und gleich dem externen Standard ist, sind generell zu hohe Werte unterhalb von $5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ auszuschließen. Aufgrund des ständig ansteigenden Blankwertes der mit zunehmendem Iod-Gehalt der Proben fortlaufenden Messreihe wurde der obere Kalibrierungswert ($100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) gegen Ende der Messreihe gemessen. Daraus resultierte ein Blankabzug des höchsten Blankwertes der Reinstwassermessungen vom $100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Standard, obwohl dieser bei 5 mmol l^{-1} und 25 mmol l^{-1} Natriumhydroxid-Gehalt im Standard [198] nicht zum Tragen kommt.

Die Messempfindlichkeit ist definiert als Quotient aus Gehalt der Probe pro Messereignis (Counts). Durch den Blankabzug erhält man weniger Counts bei gleichem Gehalt und somit eine zu hohe Empfindlichkeit für die Messreihe. Damit wurden, in Abhängigkeit vom zunehmenden Blankwert, sowohl zu hohe (Empfindlichkeit entscheidend) als auch zu geringe Messwerte (hoher Blankwert entscheidend) ermittelt. Eigene Berechnungen durch Variation des Blankabzugs der Kalibrierdaten zeigen Unterschiede in den Ergebnissen der Einzelmessungen von bis zu 20% auf. Diese Abweichungen wurde als Messunsicherheit bei älteren eigenen Messungen am PlasmaQuad II Turbo+ berücksichtigt. Eine Messunsicherheit von 30 % bei nur wenigen $\mu\text{g kg}^{-1}$ Iod erlauben in den meisten Fällen eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus beiden Verfahren und hat in der Regel keinen nennenswerten Einfluss auf die Ermittlung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse.

Eine Korrektur alter Messwerte ist nicht möglich. Die von SZIDAT [30] ermittelten charakteristischen Grenzen der ICP-MS-Messungen nach DIN 25 842 –10 besitzen weiterhin als Richtwerte ihre Gültigkeit, da sie durch die zu hohen Blankwerte zu hoch ausfallen, was den zusätzlichen Fehler in der Kalibrierung kompensiert.

11.2.3 Modell der ICP-MS-Auswertung

Messgrößen sind die Massenladungsverhältnisse Mz/e 127/1 für I^+ und Mz/e 129/1 für Xe^+ , die als Zählraten (Counts) pro Messintervall (Run) in vorher festgelegten Detektorkanälen (c_1 bis c_n) aufgenommen werden. Die Kanäle der Zählrate $N_{127,r}$ werden anhand eines externen $5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Iod-Standards überprüft und nach Gleichung 55 erfasst.

$$N_{127,r} = \sum_{c=1}^{n_c} N_c \quad \text{mit:} \quad c_1 \equiv 126,5\text{u} \quad c_n \equiv 127,5\text{u} \quad \text{Gl. 55}$$

Entsprechend wurde die Zählrate $N_{129,r}$ für ^{129}Xe wie folgt festgelegt:

$$N_{129,r} = \sum_{c=1}^{n_c} N_c \quad \text{mit:} \quad c_1 \equiv 128,5\text{u} \quad c_n \equiv 129,5\text{u} \quad \text{Gl. 56}$$

Die Zählrate $N_{127,r}$ repräsentiert die ionisierten und im Detektor gemessenen I^+ -Ionen und ist somit von dem Grad der Ionisierung, dem Grad der Rekombination und der Effizienz des Interface abhängig. Eine vergleichbare Abhängigkeit besitzt die Zählrate $N_{129,r}$, so dass sie als interner Standard zum Ausgleich von variierenden Betriebszuständen und Matrixeffekten in der ICP-Fackel herangezogen werden, indem der Quotient der gemittelten Zählraten gebildet wird:

$$\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{me} = \overline{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_r} \equiv \frac{1}{n_r} \cdot \sum_{r=1}^{n_r} \left(\frac{N_{127,r}}{N_{129,r}} \right) \quad \text{Gl. 57}$$

Der interne Xenon-Standard, der durch die Zusammensetzung des Kühl- und Plasma-gases bestimmt ist, unterliegt nicht den Effekten, die aus der Probenzufuhr und der Aerosolbildung in der Zerstäuberkammer resultieren. Insbesondere die im Kapitel 4.2.1.1 (Seite 31) und Kapitel 11.2.1 (Seite 221) beschriebenen Matrix- und Memoryeffekte können das Messergebnis beeinflussen, werden aber durch die matrixangepasste Blindmessungen vor jeder Probe nach ein oder mehreren Säure-Reinstwasser-NaOH-Spülzyklen und die matrixangepassten Proben unterdrückt (siehe Kapitel 11.2.1, Seite 221). Nach Subtraktion der Blanks von jeder Probe, erfolgt eine erste Quantifizierung der Messungen über einen $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ oder $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ Iod-Standard, der in zeitlicher Nähe zu einem $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ gemessen wurde.

$$\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,bl} = \overline{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{me}} - \overline{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{bl}} \quad \text{Gl. 58}$$

Die Kalibrierung erfolgt durch lineare Regression zweier Standard-Messungen (je 6 Messwerte pro $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ und $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ bzw. 100 oder $100 \mu\text{g kg}^{-1}$). Die unter anderem in der ICH-Guide-Lines (International Conference on the Harmonisation of Technical Requirements of the Registration of Pharmaceuticals for Human Use), Q2B: Analytical Validation-Methodology (1996) [199] geforderten fünf equidistanten Kalibrierungs-Standards waren aufgrund der linearen Analytical Responce, die anhand Multielementstandards nachgewiesen wurden [53] [200] und den begrenzten Konzentrationsbereich der Proben ($1 \mu\text{g kg}^{-1}$ bis $100 \mu\text{g kg}^{-1}$), nicht notwendig. Der Vergleich der Ergebnisse für den externen Standard $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ bei Kalibrierungen mit $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ und $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ gegenüber $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ und $100 \mu\text{g kg}^{-1}$

zeigte dem entsprechend in derselben Messreihe Abweichungen unterhalb der Messunsicherheit des Verfahrens.

Nach Ermittlung der Empfindlichkeit der Messung durch lineare Regression wird der Achsenabschnitt innerhalb der Messunsicherheit variiert bis er den tiefstmöglichen Wert erreicht, da ein Achsenabschnitt gleichbedeutend mit einem Untergrund der Messung ist, der nach dem Blankabzug nicht mehr vorhanden sein sollte. Die Standardabweichung der Einzelmessungen beider zur Quantifizierung herangezogener Standards wird in der linearen Regression $y = m_k + b_{k,\min}$ berücksichtigt, indem eine zweite Regression beider Messungen mit dazu addierter Standardabweichung erfolgt und die Differenz beider Ergebnisse als Fehler der Regression betrachtet wird. Zur Korrektur der Gerätedrift werden erste Messwerte für alle externen Standards ($w_{127,St}$) in $\mu\text{g kg}^{-1}$ ermittelt.

$$w_{127,St} = \left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{\text{corr},St} \cdot (m_k + b_{k,\min}) \quad \text{Gl. 59}$$

Aus dem Quotienten dieser Werte und den dazugehörigen Zählraten ergibt sich die Empfindlichkeit $E_{k,i}$ zum Zeitpunkt der Messung jedes externen Standards St,i aufgrund der Kalibrierung k .

$$E_{k,i} = \frac{w_{127,St,i}}{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{\text{corr},St,i}} \quad \text{Gl. 60}$$

Durch Quotientenbildung der Empfindlichkeiten $E_{k,i}$ für jeden gemessenen externen $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ Standard durch den zur Kalibrierung herangezogenen $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ Standard $E_{St,k}$ resultiert eine normierte Empfindlichkeit E_i der Messung, die bei der Messung des Standards St,k den Wert eins annimmt und bei jedem weiteren Standard von eins abweichen kann.

$$E_i = \frac{E_{k,i}}{E_{St,k}} \quad \text{Gl. 61}$$

Die zwischen zwei externen Standards gemessenen Proben unterliegen der Änderung der Empfindlichkeit zwischen den Standardmessungen, so dass nochmals eine Regressionsanpassung $y = m_{\Delta E,St} + b_{\Delta E,St}$ erfolgt, die entweder über die Anzahl der Messungen (runs; PlasmaQuad II Turbo+) oder der Messzeit (Thermo Elemental X Series ICP-MS) und der normierten Empfindlichkeiten E_i durchgeführt wird. Eine Anpassung der Empfindlichkeit über mehrere Standards ist nur dann zu empfehlen, wenn die $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ Standards in ihren

gemessenen Gehalten über 10% nicht linear voneinander abweichen. Der Gehalt der Proben ergibt sich zu:

$$w_{127,pr} = \left(\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,pr} \cdot (m_k + b_{k,min}) \right) \cdot (m_{\Delta E,St} + b_{\Delta E,St}) \quad \text{Gl. 62}$$

Auch bei der zweiten Regression wird ein Fehler über die Abweichungen der Berechnungen durch Berücksichtigung der Standard-Gehalte mit und ohne Addition der Standardabweichung ermittelt. Die Werte $w_{127,pr}$ geben den Iod-Gehalt der Messlösungen wieder. Um den intrinsischen Gehalt (*intr*) der Probe zu ermitteln, muss die Gleichung gegebenenfalls mit dem Anteil der eingewogenen festen Probe – die der Gesamtlösung entspricht –, der Ausbeute der chemischen Probenaufbereitung η_{ausb} , dem Anteil in der Messung eingesetzten Gesamtlösung $\eta_{lös}$ und dem Anteil der Probe an der verdünnten Probe η_{verd} erweitert werden:

$$w_{127,int r} = \frac{\left(\left(\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,pr} \cdot m_k + b_{k,min} \right) \cdot m_{\Delta E,St} + b_{\Delta E,St} \right)}{\frac{m_{einw}}{m_{lös}} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot \eta_{verd}} \quad \text{Gl. 63}$$

Die relativen Messunsicherheiten der vermessenen Probe $u_{127,pr,rel}$ ergeben sich entsprechend Gleichung 62 und müssen ebenfalls durch die Messunsicherheiten durch Einwaage, Ausbeutebestimmung und Verdünnung erweitert und mit den entsprechenden Umrechnungsfaktoren η_i multipliziert werden:

$$u_{127,pr,rel} = \left[\left(\frac{\sqrt{s_{me}^2 + s_{bl}^2}}{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,pr}} \right)^2 + \left(\frac{\left(\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,pr} + \sqrt{s_{me}^2 + s_{bl}^2} \right) \cdot (m_k + b_{k,min})}{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,pr} \cdot (m_k + b_{k,min})} - 1 \right)^2 + \left(\frac{\left(\left(\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,pr} + \sqrt{s_{me}^2 + s_{bl}^2} \right) \cdot (m_k + b_{k,min}) \right) \cdot (m_{\Delta E,St} + b_{\Delta E,St})}{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,pr} \cdot (m_k + b_{k,min}) \cdot (m_{\Delta E,St} + b_{\Delta E,St})} - 1 \right)^2 \right] + u_{127,S,k}^2$$

Gl. 64

$$\text{mit: } \sqrt{s_{me}^2 + s_{bl}^2} = s^2 \left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{me} - s^2 \left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{bl}$$

$$\text{und: } u_{127,St,k,rel}^2 = \left(\frac{\sqrt{s_{me}^2 + s_{bl}^2}}{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,St,k}} \right)^2 + \left(\frac{\left(\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,St,k} + \sqrt{s_{me}^2 + s_{bl}^2} \right) \cdot (m_k + b_{k,min})}{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,St,k} \cdot (m_k + b_{k,min})} - 1 \right)^2 + \left(\frac{\left(\left(\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,St,k} + \sqrt{s_{me}^2 + s_{bl}^2} \right) \cdot (m_k + b_{k,min}) \right) \cdot (m_{\Delta E,St} + b_{\Delta E,St})}{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,St,k} \cdot (m_k + b_{k,min}) \cdot (m_{\Delta E,St} + b_{\Delta E,St})} - 1 \right)^2$$

11.2.4 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Durch die Umstellung der ICP-MS-Messung vom PlasmaQuad II Turbo+ Gerät auf das Thermo Elemental X Series ICP-MS-System und die Änderung des Messverfahrens ist eine einheitliche Angabe von charakteristischen Grenzen selbst für vergleichbare Proben innerhalb dieser Arbeit nicht möglich. Die durch DIN 25 842-10 geforderten Nachweis- und

Erkennungsgrenzen für jede Messung ist in der Aussage über die Qualität des Verfahrens nach EN ISO 8402 deshalb an die deutlich schlechteren Messbedingungen des alten Messsystems gebunden, da langjährige Messungen zu beurteilen sind. Die EN ISO 8402 definiert die Qualität jedes Verfahrens wie folgt: „Qualität ist die Gesamtheit von Merkmalen einer Einheit bezüglich ihrer Eignung, festgelegte und vorausgesetzte Erfordernisse zu erfüllen“ [201]. Die von SZIDAT [30] ermittelten Nachweis- und Erkennungsgrenzen nach DIN 25 842-10 zeigen, dass die ICP-MS für die in dieser Arbeit ermittelten Iod-Gehalte geeignet ist. Durch die Umstellung des Messverfahrens wurden die angegebenen charakteristischen Grenzen des Verfahrens durch Absenken der Blank-Messungen erheblich vermindert (vgl. Bild 11.2-2, Seite 222 mit Bild 11.2-3, Seite 225), so dass eine erneute Bewertung wünschenswert ist. Die bisherigen Messungen am Thermo Elemental X Series erfolgten jedoch mit Detektoren, welche die Leistungsdaten des Gerätes noch nicht erfüllten, so dass weitere Messungen für die endgültige Festlegung der charakteristischen Grenzen dieses Verfahrens noch ausstehen. Die von SZIDAT ermittelten Grenzen bleiben somit weiterhin als obere Schätzung gültig:

Tab. 11.2-1: Messergebnis und charakteristische Grenzen nach DIN 25 482-10 bei der Berechnung des intrinsischen ^{127}I -Gehaltes der Probe Freilandniederschlag Seesen, III/1997 aus den Ergebnissen der ICP-MS-Messung 1998-10 [30]

Parameter	Formel [30]	^{127}I in $\mu\text{g kg}^{-1}$
Primäres Messergebnis	$w_{127,me}$	0,25
Primäre Standardunsicherheit	$u_c(w_{127,me})$	0,05
Erkennungsgrenze $\alpha = 5\%$	$x^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(\xi = 0)$ $k_{1-\alpha} = 1,645$	0,05
Nachweisgrenze $\beta = 5\%$	$\xi^* = x^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\xi = \xi^*)$ $k_{1-\beta} = 1,645$	0,11

11.3 HPIC

Die für die Iod-Messung mit der Ionenaustausch-Chromatografie generierten Proben sind ausschließlich mit der im Kapitel 4.4 (Seite 37) beschriebenen Iod-Matrixtrennung aufbereitet worden. Damit sind eine Reihe von Ionen in jeder Probe vorhanden, welche die Leitfähigkeit im Detektor stärker anheben als es der Analyt Iod vermag. Aufgrund der spezifischen Wechselwirkungen der Austauschermaterialien haben mit wenigen Ausnahmen

alle durch die Probenaufbereitung in die Probe eingetragenen Ionen eine kürzere Retentionszeit, so dass sie deutlich vor dem Iod aus der Trennsäule eluiert werden. Dennoch hat der sogenannte Matrix-Peak dieser Ionen einen starken Einfluss auf die Messunsicherheit. Bedingt durch die nicht ionischen Wechselwirkungen der Matrix-Ionen in der Austauschersäule, zeigt der Matrix-Peak ein starkes Tailing, so dass der Iodid-Peak im Chromatogramm auf dem Matrix-Peaks aufgesattelt erscheint. Der Iodid-Peak muss zu Quantifizierung durch eine Basislinie abgetrennt werden, die den Verlauf des Matrix-Peaks wiedergibt. Die Abtrennung erfolgte durch manuelle lineare Festlegung der Basislinie mit der Auswertungssoftware AI-450, Version 3.32 der Firma Dionex, welches auch die Integration der Peakflächen übernahm.

11.3.1 Modell der HPIC-Auswertung

Die Empfindlichkeit der Messung wird in Abhängigkeit des Matrixgehaltes über eine Standard-Additionsmethode ermittelt. Dazu werden nach folgendem Schema Proben innerhalb einer Messreihe vermessen:

Tab. 11.3-1: Messschema für HPIC-Messungen

Messung	Probenanteil in ml	Reinstwasseranteil in ml	Standardanteil in ml	Gehalt des Standards in mg kg ⁻¹
Messung	0,3	0,2	-	-
Wiederholungsmessung	0,3	0,2	-	-
Messung	0,3	-	0,2	1
Wiederholungsmessung	0,3	-	0,2	1
Messung	0,3	0,1	0,1	5
Wiederholungsmessung	0,3	0,1	0,1	5
Messung	0,3	0,2	-	-
Wiederholungsmessung	0,3	0,2	-	-

Jede Wiederholungsmessung erfolgte ohne Zwischenspülung. Sie hat die Aufgabe Memoryeffekte aufzudecken, die eine separate Standardaddition für die entsprechende Probe erforderlich macht. Darüber hinaus werden die Areas der Daten für die erste Messung und der Daten aus den Wiederholungsmessungen sowohl separat als auch zusammen innerhalb der Standard-Additionsmethode ausgewertet. Dabei entspricht die Variable y dem Ergebnis der

Integration des Iodid-Peaks (Area: A_{iod}) und x entspricht dem Iod-Gehalt der Probe durch die Standardzugabe in $\mu\text{g kg}^{-1}$. Unterschieden sich die erhaltenen Steigungen der drei Regressionen um mehr als 5%, wurde auf die Regression zur Quantifizierung zurückgegriffen, die den besten Korrelationskoeffizienten erzielt ($(1-r) = \text{minimal}$). Es wurden dann nur die Messungen zur Auswertung herangezogen, aus denen die Regression gewonnen wurde. Dies waren in der Regel die Wiederholungsmessungen. Die über die Standard-Additionsmethode ermittelte Steigung m_k entspricht der Empfindlichkeit der Messung. Für den Iod-Gehalt, Matrix gleicher Proben $w_{127,me}$ gilt:

$$w_{127,me} = (A_{iod})_{pr} \cdot \frac{1}{m_k} \cdot \frac{V_{gesamt}}{V_{Pr}}$$

- A_{Iod} : Integration der Iodid - Peakfläche; Area Gl. 65
 V_{gesamt} : Gesamtes Probenvolumen bestehend aus Probe und Aufstockung
 V_{Pr} : Probenvolumen ohne Aufstockung
 m_k : Steigung der Kalibriergeraden

Der intrinsische Gehalt der Probe ergibt sich analog zur ICP-MS-Auswertung:

$$w_{127,int r} = \frac{w_{127,me} = (A_{iod})_{pr} \cdot \frac{1}{m_k} \cdot \frac{V_{gesamt}}{V_{Pr}}}{\frac{m_{einw}}{m_{lös}} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot \eta_{verd}}$$
Gl. 66

Die absolute Messunsicherheit $u_{127,me,abs}$ ergibt sich aus den Abweichungen der Messergebnisse aufgrund der eingeschränkten Reproduzierbarkeit u_{repro} und den Approximationsunsicherheit v_i der Regression an den beobachteten Wert x_i ($u_{(x beo, y)}$).

$$u_{127,me,abs} = \sqrt{u_{repro,abs}^2 + u_{(x beo, y),abs}^2}$$
Gl. 67

Die Messunsicherheit, aufgrund der eingeschränkten Reproduzierbarkeit, wurde mit 2 % veranschlagt und entspricht dem mittleren Abweichungen zwischen Messung und Wiederholungsmessung. Die Messunsicherheit durch die Regression berechnet sich aus den Approximationsfehlern v_i (Residuen) der Regression wie folgt [202]:

$$u_{(x beo, y),me,abs} = \sqrt{\frac{\sum_i v_i^2}{m_k^2 \cdot (n_k - 2)}} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n_k} + \frac{(A_i - \bar{A}_k)^2}{m_k^2 \cdot \left(\sum_i c_{i,k}^2 - \left(\frac{\sum_i c_{i,k}^2}{n_k} \right) \right)}}$$
Gl. 68

11.3.2 Charakteristische Grenzen der HPIC

Die lineare Basislinienanpassung gibt nur den angenäherten Verlauf des Matrix-Peaks unterhalb des Iod-Peaks wieder. Die Messunsicherheit, die aus der Basislinienanpassung resultiert ist nur dann von Bedeutung, wenn eine konzentrationsabhängige Peakverbreiterung auftritt oder das Verhältnis zwischen Peakhöhen und Peakbreiten sehr gering wird. Die konzentrationsabhängige Peakverbreiterung wird über die Quantifizierung mit der Standard-Additionsmethode kompensiert. Die Basislinienanpassung bei ungünstigen Peakhöhen/Peakbreiten-Verhältnissen macht eine korrekte Ermittlung des Untergrundes und somit der charakteristischen Grenzen des Verfahrens nach DIN 32 646 und DIN 25 842 unmöglich.

Um dennoch Aussagen über die Qualität des Verfahrens zu machen, wurde die halb-quantitative Methode der „optische Ermittlung“ des kritischen Wertes der Messgröße durchgeführt. Dabei prüft man, ob im fraglichen Bereich der Retentionszeit ein Peak über den Verlauf des Untergrundes ausgemacht werden kann; ist das der Fall, gilt ein Probenbeitrag als signifikant, die Nullhypothese wird somit verworfen. Wenn man die kleinsten erkannten Peaks im Laufe dieser Arbeit für eine Verbrennungsprobe vergleicht, resultieren Nachweisgrenzen im Sinne von DIN 32 645.

Die optische Ermittlung der Nachweisgrenze im Sinne von DIN 32 645 ergab selbst bei der Nutzung der IonPac AS-4-Säule ohne TAC-Säule Werte unterhalb von $50 \mu\text{g kg}^{-1}$. Dieser Wert wurde von SZIDAT [30] als Nachweisgrenze für Böden angegeben und entspricht einer Peakfläche von etwa 30.000 Einheiten. Das Verhältnis zwischen Peakhöhen und Peakbreiten bei einer Area von 30.000 Einheiten lässt eine lineare Basislinienanpassung als nicht mehr sinnvoll erachten. In diesem Fall ist der kritische Wert der Messgröße nicht durch die Irrtumswahrscheinlichkeit α gegeben, dass ein Probenbeitrag vorliegt, sondern aus einer geringeren Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha-x$, die einen Probenbeitrag trotz linearer Basislinienanpassung ermöglicht. Die lineare Basislinienanpassung schneidet bei abnehmenden Peakhöhen/Peakbreiten-Verhältnis einen zunehmenden relativen Probenbeitrag vom erhaltenen Peak ab. Die fehlende Möglichkeit der Quantifizierung, welche eine Nachweisgrenze ausmacht, ergibt sich somit nicht aus der Irrtumswahrscheinlichkeit α , sondern zusätzlich aus der unzureichenden grafischen Trennung der erfassten Iod-Peaks vom Matrix-Peak.

In der folgenden Grafik wird dieser Sachverhalt am Beispiel der Messung Twenge 125 cm bis 150 cm Bodentiefe gezeigt.

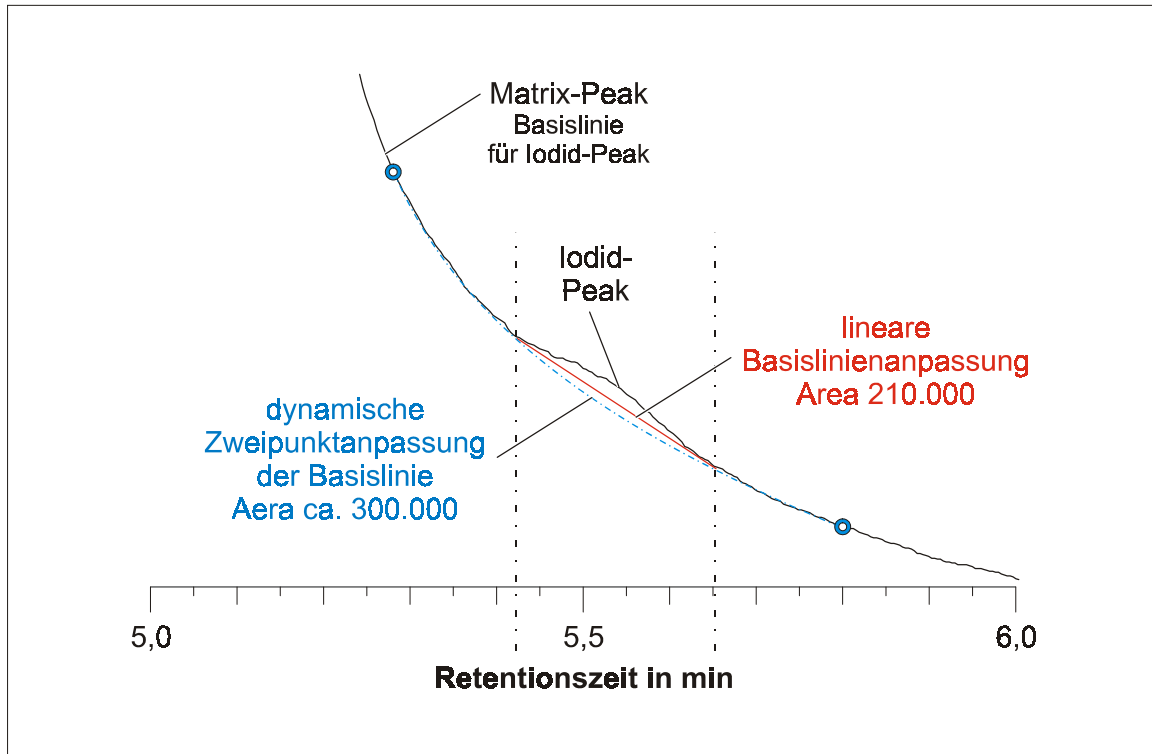


Bild 11.3-1: Änderung des erfassten Probenbeitrages durch unterschiedliche Anpassungen der Basislinie; Messung Twenge 125 cm bis 150 cm Bodentiefe

Die Überprüfung der Messung in Bild 11.3-1 mit Hilfe der ICP-MS ergab dementsprechend einen wesentliche höheren Iod-Gehalt, der aber unterhalb des ermittelten Gehaltes für die Bodentiefe 100 cm bis 125 cm lag und somit plausibel für den Iod-Konzentrationsabfall im Boden ist.

Tab. 11.3-2: Vergleichsmessung zur Plausibilitätskontrolle von IC-Messungen zwischen Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze nach DIN 32 645

Messmethode	Bodentiefe	Iod-Gehalt in $\mu\text{g kg}^{-1}$
IC	125 cm – 150 cm	$35 \pm ?$
ICP-MS	125 cm – 150 cm	140 ± 80
IC	100 cm – 125 cm	204 ± 50

Entsprechend der Vergleichsmessung wurden die Messungen der Bodentiefen 100 cm bis 140 cm und 140 cm bis 180 cm des Bodens Vestrup, die oberhalb des kritischen Wertes der Messgröße (DIN 32 645) lagen, linear aus der IC-Messung Vestrup 75 cm bis 100 cm Bodentiefe quantifiziert (siehe Tabelle A. 8.4-3, Seite 306). Eine Angabe der Messunsicherheit erschien hier nicht mehr als sinnvoll. Für die Aussage der Bodenuntersuchung sind die innerhalb dieses Verfahrens erzielten Messunsicherheiten nicht relevant, so dass weitere Messungen mit der ICP-MS nicht gerechtfertigt waren.

Im Gegensatz zum Verfahren nach SZIDAT [30] wurde keine TAC-2-Säulen (Trace Anion Concentrator) verwendet. Der Einsatz der TAC-Säule ist mit einem zweifachen Tailing verbunden, was zu einer Peakverbreiterung führt und somit im Bereich des kritischen Wertes der Messgröße (DIN 32 645) keine Verbesserung erzielt. Nach Überprüfung der in [30] eingesetzten IonPac AS-5-Säule durch Vergleichsmessungen mit einer neun IonPac AS4-Säulen, wurde ein Teil der Messungen mit der IonPac AS4-Säule durchgeführt, die später durch eine neue IonPac AS-5 Trennsäule mit Vorsäule ersetzt wurde. Hierdurch konnte die Nachweisempfindlichkeit gegenüber der Messungen von SZIDAT [30] in zwei Stufen verbessert werden, ohne auf TAC-Säulen zurückgreifen zu müssen.

12 Probenentnahme aus der Umwelt

12.1 Kontinuierliche Probenentnahmen (Messreihen)

Die in dieser Arbeit fortgesetzten Untersuchungen an Böden, Aerosolen, Niederschlägen, Oberflächenwässern, Grundwässern, Milch und Bewuchsproben sind langjährige Messreihen zur Untersuchung der Entwicklung der ^{129}I -Kontamination in Niedersachsen vorausgegangen.

Die Probenentnahme erfolgte ausschließlich durch das NLÖ. Parallel zur Bodenentnahme in den ersten 10 cm wurde Bewuchs in Form von Weidegrasschnitt im Frühsommer beprobt. Die Probenentnahmen durch das NLÖ erfolgten in der niedersächsischen Region Wendland im Wassereinzugsgebiet der Elbe. Aus dieser Region wurden auch Milchproben vom NLÖ zur Untersuchung bereitgestellt. Das Verfahren der Probenentnahme, Lagerung und Aufbereitung ist bereits bei SCHMIDT [11] und SZIDAT [30] beschrieben und hat sich seit 1997 nicht wesentlich verändert. Das Gleiche gilt für die Entnahme und Behandlung natürlicher Wässer.

12.2 Probenentnahmen an Bodentiefenprofilen

Die einmalige Bodenentnahme zur Erforschung der Migration an sieben niedersächsischen Bodenprofilen wurde bereits im Kapitel 8.4.8 (Seite 158) behandelt.

12.3 Aerosolsammlung

Eine neue Art der Probenentnahme am ZSR Universität Hannover stellt die Sammlung von Aerosolen mit dem im Kapitel 8.2.3 (Seite 93) beschriebenen Aerosolsammler dar. Ein wesentlicher Teil des Sammlers ist ein BERNER Impaktor, der aufgrund seiner komplexen Sammeleigenschaften genauer betrachtet werden muss. Die dem Impaktor nachgeschalteten Filter- und Adsorptionseinheiten wurden bereits bei der Konzeption des Aerosolsammlers beschrieben (siehe Kapitel 8.2.3, Seite 93).

12.3.1 *Prinzip der Impaktion*

Die Impaktion ist das Niederschlagen von Partikeln aus einem durch Druckdifferenz erzeugten und umgelenkten Aerosolstrahl. Der Aerosolstrahl wird durch Düsenplatten mit einer oder mehreren identischen Bohrungen in Richtung einer Stauplatte geführt. Die

Stauplatte besitzt eine Öffnung, durch die der veränderte Aerosolstrahl außerhalb der Staustromung fortgesetzt wird.

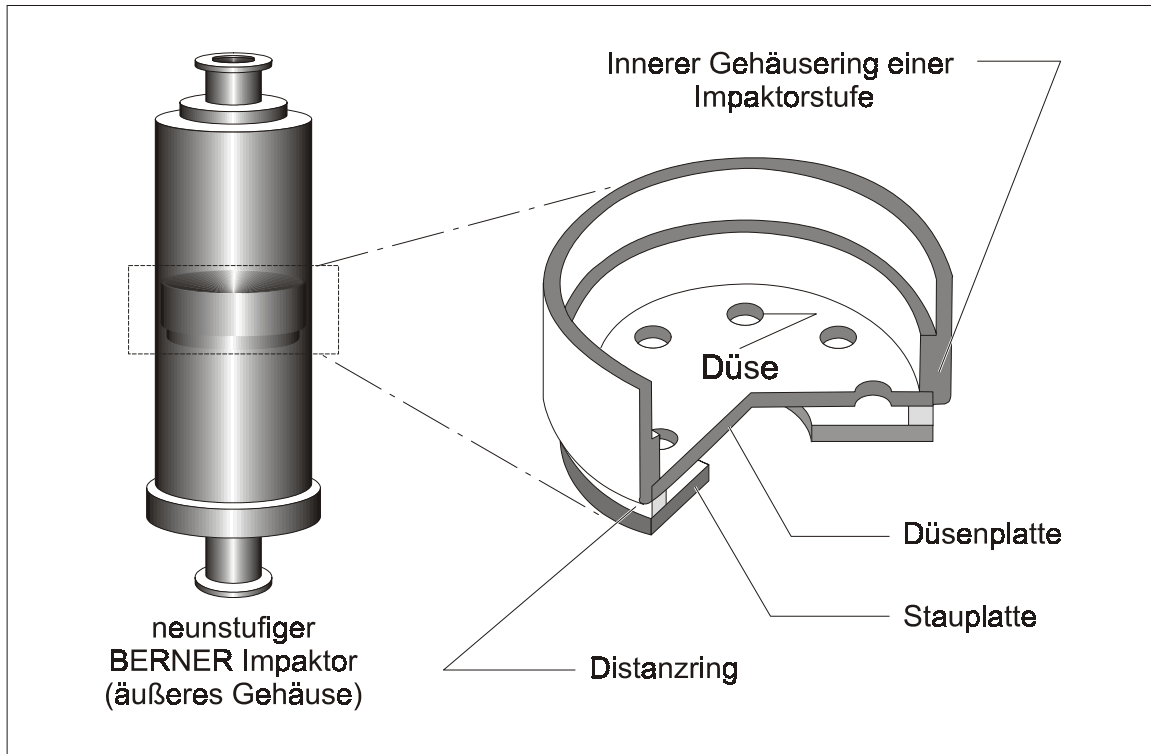


Bild 12.3-1: Schnittbild einer Impaktorstufe eines neunstufigen BERNER Impaktors

Die Folge ist, dass der aus den Düsen entweichende definierte Aerosolstrahl in einen Freistrah, Wandstrahl und eine Staustromung zerlegt wird [203]. Der Freistrah bestimmt die Geschwindigkeit oberhalb der Staustromung, mit der die Partikel in Richtung Stauplatte bewegt werden. Oberhalb des Staupunktes resultiert ein Wandstrahl, der parallel zur Stauplatte den Aerosolstrahl durch eine Öffnung der Stauplatte führt. Unterhalb des Wandstrahles treten in der Staustromung Relativgeschwindigkeiten zwischen Partikel und Gas auf, die abhängig von der Partikelmasse m_p , dem Partikeldurchmesser D_p und der Viskosität des Gases η sind. Für kugelförmige Partikel gilt das STOKES'sche Gesetz, welches die Änderung der Partikelgeschwindigkeit bei einer Differenz zwischen momentaner Partikelgeschwindigkeit und der Gasgeschwindigkeit am Ort des Partikels beschreibt.

$$d v_x = \frac{\Delta p}{2\eta l} x dx \quad \text{Gl. 69}$$

Das STOKES'sche Gesetz in seiner einfachsten Form für kugelförmige Partikel, aufgelöst nach der Änderung der Partikelgeschwindigkeit, lautet:

$$\dot{v} = - \left(\frac{3\pi \cdot \eta \cdot D_p}{m_p \cdot C} \right) \cdot (v - u) \quad \text{Gl. 70}$$

- η = Gasviskosität
- D_p = Partikeldurchmesser
- m_p = Partikelmasse
- C = Schlupfkorrekturfaktor
- v = momentane Partikelgeschwindigkeit
- u = Gasgeschwindigkeit am Ort des Partikel

Aus der Zusammenfassung der Größen Gasviskosität η , Partikelmasse m_p , Partikeldurchmesser D_p und dem dimensionslosen Schlupfkorrekturfaktor C (vgl. Gleichung 19, Seite 89) resultiert eine Relaxationszeit, welche die Dimension einer reziproken Zeit hat.

$$\tau_p = \frac{1}{18} \cdot \left(\frac{D_p^2 \cdot \rho_p \cdot C}{\eta} \right) \quad \text{Gl. 71}$$

ρ_p = Partikeldichte

Je größer für ein Partikel diese Relaxationszeit τ_p ist, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Partikel die Richtung des Freistrahles bis in die Stauströmung hinein beibehält und so auf der Stauplatte niedergeschlagen wird. Die Relaxationszeit bestimmt somit die Partikelgeschwindigkeit des Auftreffens auf die Stauplatte und die Aufenthaltszeit des Partikels in der Gasströmung.

Die definierte Relaxationszeit, bei der eine Impaktion mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit erfolgt, wird kritische Relaxationszeit τ_0 genannt. Die kritische Relaxationszeit τ_0 hängt von der mittleren Strahlgeschwindigkeit v_0 , der Düsenweite W , nicht aber von den Stoffeigenschaften des Gases und der Partikel ab, so dass τ_0 eine Kennzahl der Trennleistung eines Impaktor ist. Der Quotient aus der Relaxationszeit der Partikel τ_p und der kritischen Relaxationszeit τ_0 – die relative Relaxationszeit ϕ – bestimmt über die Impaktion des Partikels.

Der durch die Lochplatte entweichende Aerosolstrahl kann nun wiederum durch eine Düsenplatte gelenkt werden, so dass erneut eine Impaktion auf einer weiteren Stauplatte erfolgen kann. Es resultiert ein Kaskadenimpaktor, in dem die Gasgeschwindigkeit von Düsenplatte zu Düsenplatte zunehmen muss, während die kritische Relaxationszeit nur in engen Grenzen variiert.

12.3.2 *Eigenschaften von Impaktoren*

Mit Kaskadenimpaktoren ist es möglich, Aerosolgemische innerhalb bestimmter Wahrscheinlichkeiten nach Größe und Gewicht aufzutrennen. Die Erfassung von Absolutmengen ist in der Regel jedoch mit Filtern sicherer. Dennoch ist der Impaktor Filtersystemen überlegen, da er bei der Klärung folgender Fragestellungen eingesetzt werden kann:

- a) Wie groß ist der aerodynamische Radius von Schwebstoffen?

Über den Radius kann die Verweilzeit der Partikel in der Atmosphäre abgeschätzt werden. Es kann somit auf global und lokal verteilte Aerosole geschlossen werden.

- b) Ändert sich die Zusammensetzung der Analyten mit der Größe der Partikel?

Im Idealfall können Änderungen der Analyt/Aerosolgrößenverhältnisse auf unterschiedliche Quellen von Aerosolen zurückgeführt werden, so dass die Informationen über die Verbreitungswege der Analyten gewonnen werden können.

- c) Wie groß ist die Konzentration der Analyten in der Luft?

Die Konzentration kann nur innerhalb der Trennleistung des Impaktors untersucht werden. Beim Einsatz vielstufiger Impaktoren ist der Analytverlust jedoch gering, wenn der Hauptteil der zu quantifizierenden Sammelmengen im mittleren Größenbereich liegt.

Wird der Impaktor vor allem für die Beantwortung der Fragestellung c) eingesetzt ist es notwendig, den Sammelverlust des Impaktors durch entsprechende Stauplattenauflagen zu erhöhen.

12.3.3 *Sammelverluste im Impaktor*

Sammelverluste treten vor allem dadurch auf, dass die zu sammelnden Partikel von den Stauplatten nicht über die gesamte Sammelzeit aus dem Aerosolstrom herausgehalten werden können. Das Verhältnis zwischen Aerosolstrahl, Wandstrahl und Stauströmung führt ebenfalls zu Sammelverlusten innerhalb jeder Impaktorstufe. Dies ist konstruktiv bedingt und ermöglicht erst die Größenselektion über Wahrscheinlichkeiten der Abscheidung von Partikeln einer Größe. Das Resultat ist eine Trennschärfe der Größenklassifikation, die mit Ausnahme der letzten Impaktorstufe durch folgende Sammelstufen – zum Teil in Bezug auf Sammelverluste – wieder aufgefangen werden. Im Wesentlichen verbleiben vier Effekte, die zu nennenswerten Sammelverlusten führen:

1. **Der Bounce-off-Effekt**

Die Partikel haben bei der Niederschlagung auf die Stauplatte eine endliche kinetische Energie, die von der Stauplatte aufgenommen werden muss, damit das Partikel in Ruhe

auf der Stauplatte verbleibt. Kommt es bei der Niederschlagung zu elastischen Stößen, werden gerade die Partikel mit der langer Relaxationszeit wieder in den Wandstrahl getragen, so dass sie der Impaktorstufe verloren gehen. Die folgenden Impaktorstufen trennen Partikel mit kürzeren Relaxationszeiten ab, so dass sich der Bounce-off-Effekt für die größeren Partikel wiederholt. Es kommt zu einem Analytverlust über alle Impaktorstufen.

2. **Der Blow-off-Effekt**

Die Partikel werden unterhalb der Lochdüsen als Niederschlagsflecken auf der Stauplatte abgeschieden. Die Ausbreitung der Niederschlagsflecken entsprechen dem 1,2fachen bis 1,7fachen Düsendurchmesser. Liegt eine Überladung vor bildet sich ein Kegel, der soweit in die Stauströmung reichen kann, dass der Partikel, trotz ausreichender Relaxationszeit, an der Kegeloberfläche nicht abgeschieden wird. Der Blow-off-Effekt ist somit eine Folge der Überladung des Impaktors und führt ebenfalls zu einem Analytverlust über alle Impaktorstufen.

3. **Bildung von Wandniederschlägen**

Ablagerungen von Aerosolen außerhalb der Stauplatten lassen sich konstruktiv nicht ganz vermeiden und werden als Wandniederschläge bezeichnet. Die Wandniederschläge sind aufgrund ihrer Entstehung den Sammelmengen der Impaktorstufen zuzurechnen. Doch ist der Aufwand ihrer Erfassung nicht praktikabel, so dass sie als Sammelverlust akzeptiert werden müssen. Der Anteil am Sammelverlust liegt unterhalb von 3 %, ist aber abhängig von der Sammelmenge. Je höher die Beladung der Stauplatten ist, desto mehr Wandniederschläge treten auf. Sie sind die Folge von Strömungsüberlagerungen, die in Kombination von Bounce-off- und Blow-off-Effekten Aerosole niederschlagen.

4. **Resuspensionen**

Diese Art des Analytverlustes ist nicht an die Größe des Aerosoles gebunden, sondern an die Umsetzung des bereits niedergeschlagenen Aerosols. Aufgrund der notwendigen Druckdifferenz im Impaktor gehen unter Umständen flüchtige Analyten verloren. Darüber hinaus ändert sich die chemische Umgebung durch saure und/oder basische Aerosole auf den Stauplatten, so dass Umsetzungen, die zur Analyt-Freisetzung führen, nicht ausgeschlossen werden können.

12.3.4 Unterdrücken von Sammelverlusten

Bounce-off- und Blow-off-Effekte lassen sich durch Belegung der Stauplatten beeinflussen. Der Einfluss resultiert aus der Änderung der laminaren Grenzströmung an den Stauplatten gegenüber der turbulenten Stauströmung. Die Turbulenz nimmt mit der Durch-

flussgeschwindigkeit im System zu und mit der Viskosität des Fluids und den Durchfluss begrenzenden Durchmesser ab. Dies wird mit der dimensionslosen Kennzahl der STOKES-zahl St beschrieben:

$$St = \frac{\rho_p D_p^2 VC}{9\mu W} \quad \text{Gl. 72}$$

- St : STOKESzahl
- ρ : Dichte des Partikels
- D : Durchmesser des Partikels
- V : Durchflussgeschwindigkeit in der Düse
- C : CUNNINGHAM- Schlupf - Faktor
- μ : Luftviskosität
- W : Düsendurchmesser

Die kritische Größe STOKESzahl St_{50} beschreibt analog der kritischen Relaxationszeit τ_0 die Eigenschaften des Impaktors und wird durch die Beschichtungen verändert. Mit zunehmender STOKESzahl nehmen elastische Stöße zwischen Aerosolpartikeln und der Stauplatten zu, so dass eine Verringerung der elastischen Stöße durch Stauplattenauflagen zu höheren Sammelausbeuten führen. Die Beschichtungen erhöhen in der Regel auch die auftretenden Adhäsionkräfte. Das folgende Bild zeigt den Einfluss unterschiedlicher Stauplatten-Beschichtungen auf die effektive Sammelmenge.

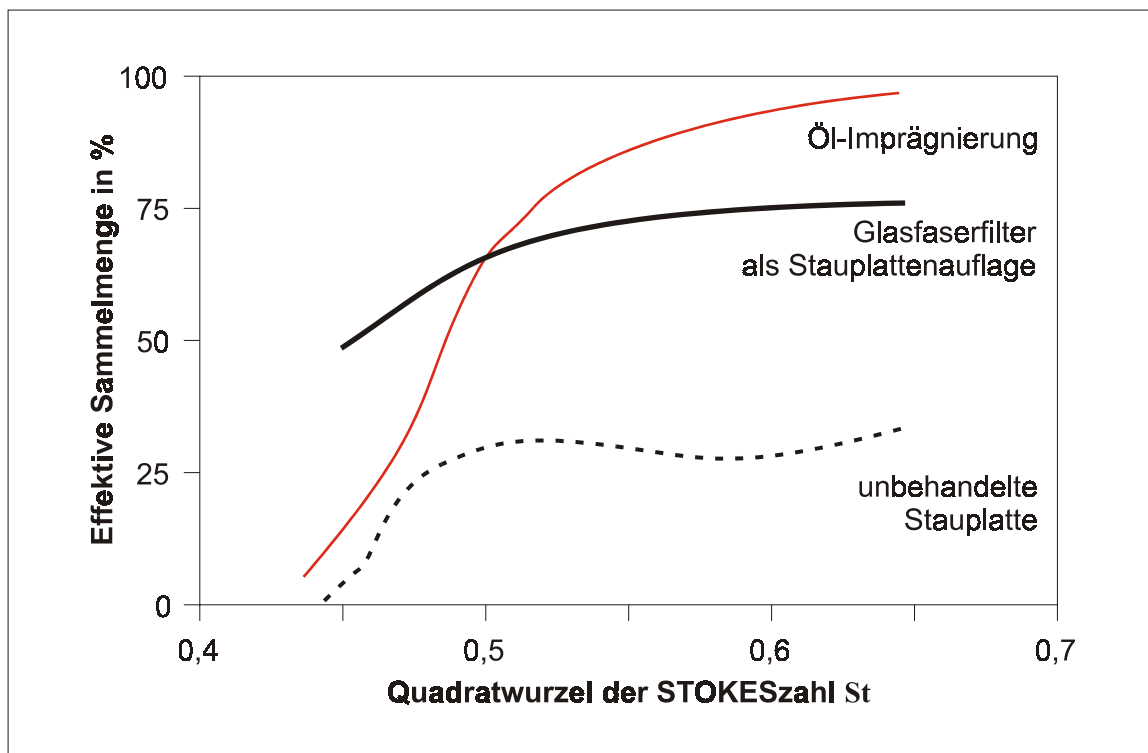


Bild 12.3-2: Reduzierung von Sammelverlusten durch Stauplattenauflagen nach [204]

Die effektive Sammelmenge ist die niedergeschlagene Menge normierter Partikel einer Größe die innerhalb einer Impaktorstufe anfällt. Diese Größe ist nicht identisch mit der Gesamtmenge des zu sammelnden Aerosols. Je nach Anzahl der Impaktorstufen, ihrer Trennschärfe und der Aerosolgrößenverteilung ist die Sammelausbeute deutlich größer.

Ein Nachteil von Stauplattenauflagen ist, dass sie in die Trennschärfe der Impaktoren eingreifen, so dass die Größenverteilung verschoben werden kann. Das ist vor allem dann der Fall, wenn Filterscheiben benutzt werden. Filterscheiben verändern die Stauströmung, da sie den Abstand zwischen Düsenplatte und Stauplatte verringern und eine andere Oberflächenstruktur besitzen. Für Vergleichsmessungen ist dennoch keine erneute Festlegung der Größenverteilung im Impaktor notwendig, da der Einfluss auf nicht normierte Aerosole uneinheitlich ist und somit in erster Näherung die Impaktorkennzahlen weiter ihre Gültigkeit behalten.

12.3.4.1 Wahl der Stauplattenauflagen

Ein Vorteil der Nutzung von Stauplattenauflagen ist, dass sie den Sammelbedingungen und den anschließenden Analyseverfahren angepasst werden können. Folgende Kriterien waren für die Auswahl der Stauplattenaufgabe entscheidend:

- a) Das Material der Beschichtung sollte möglichst rückstandsfrei in der trockenen Veraschung verbrennen (siehe Kapitel 4.4, Seite 37).
- b) Aktives Sammeln durch die nicht zu verhindernde Anreicherung von Feuchtigkeit (Kondensation) muss weitestgehend ausgeschlossen sein.
- c) Luftfeuchtigkeit darf nicht zur Überladung und Überbrückung der Impaktorstufen führen.
- d) Der ^{129}I - und ^{127}I -Blindwert sollte die Sammelzeit und Qualität der Messung möglichst wenig bestimmen.
- e) Das Entnehmen und Ersetzen der Beschichtungen sollte ohne Analytverlust am Sammelort möglich sein.
- f) Das Eigengewicht der Beschichtungen sollte so gering wie möglich sein und nicht von der Luftfeuchtigkeit abhängen.

Schwarzband-Cellulose-Filterpapier 598¹ der Firma Schleicher & Schuell verhält sich optimal in Bezug auf die Kriterien a), d) und e). Positiv sind auch b) und c), anhand der Niederschlagsflecken auf den Stauplattenaufgaben, zu beurteilen. Die Niederschlagsflecken zeigten auf chromatografischen Effekten beruhende Durchmessererweiterungen auf. Das heißt, es hat eine Verteilung der Feuchtigkeit über das Filterpapier unter Vergrößerung der Ablage-

rungsfläche gegeben. Eine Durchnässung des Filterpapiers ist anhand der chromatografischen Muster auszuschließen. Offenbar konnte die auf die Niederschlagsflecken auftreffende Feuchtigkeit über die Oberflächenvergrößerung wieder verdunsten, wobei die abgeschiedenen Aerosole im Filter zurückgehalten wurden. Die Gefahr der Stauplattenüberladung durch Feuchtigkeit ist somit durch die Stauplattenaufgabe verringert worden.

Negativ für Cellulose-Filterpapiere ist das Kriterium e) zu bewerten. Je nach Luftfeuchtigkeit variiert das Eigengewicht der Cellulose-Filterpapiere um 20 mg bei Sammelmengen zwischen 2,5 mg und 6 mg. Es musste ein Verfahren entwickelt werden, das eine Auswaage der gesammelten Aerosole mit einer Messunsicherheit von kleiner 0,01 mg erlaubte. Dieses Verfahren wird innerhalb des Kapitels 12.3.5.3 (Seite 247) beschrieben.

12.3.4.2 Wahl des Impaktors (*BERNER Impaktor*)

Der eingesetzte Impaktor muss in der Lage sein, Partikel kleiner als 1 μm aus der Luft abzuscheiden. Hierfür sind ausschließlich Niederdruckimpaktoren geeignet. Es gilt: Je geringer das Druckgefälle zwischen Impaktor und Außenluft ist, desto kleinere Partikel können abgeschieden werden. Der Nachteil eines Niederdruckimpaktors ist die hohe Durchflussgeschwindigkeit, die zwar tolerable Sammelzeiten zulässt, aber zu Sammelverlusten führt, die jedoch durch Stauplattenaufgaben und eine hohe Anzahl von Impaktorstufen aufgefangen werden können (siehe Kapitel 12.3.4, Seite 242).

Eine Sonderstellung unter den Impaktoren nimmt der *BERNER Impaktor* ein. Er zählt zu den Niederdruckimpaktoren mit stabiler Durchflussgeschwindigkeit. In der letzten Impaktorstufe liegt die berechnete Relaxationszeit der Partikel deutlich unterhalb der berechneten Verweilzeit in der Düse. Daraus resultiert, dass die Partikel mit Schallgeschwindigkeit in das Staugebiet eintreten, was der höchsten erreichbaren Partikelgeschwindigkeit entspricht. Eine weitere Erhöhung des Volumenstromes ist unmöglich. Diese durch die Bauart bedingte Eigenart ermöglicht es, zwischen dem Impaktor und der Saugpumpe Filtergeräte einzufügen, die keinen konstanten Druckabfall über die Messdauer einhalten können. Bedingung ist, dass eine ausreichende Saugleistung bestehen bleibt, um die Funktion der kritischen Düse aufrecht zu halten. Die Wahl fiel auf einen neunstufigen *BERNER Impaktor* mit einer Flussrate von 30 l min^{-1} , wie er in [205] und [206] beschrieben ist.

12.3.5 Vorbereitung der Messung

12.3.5.1 Aufbau des Aerosolsammelsystems

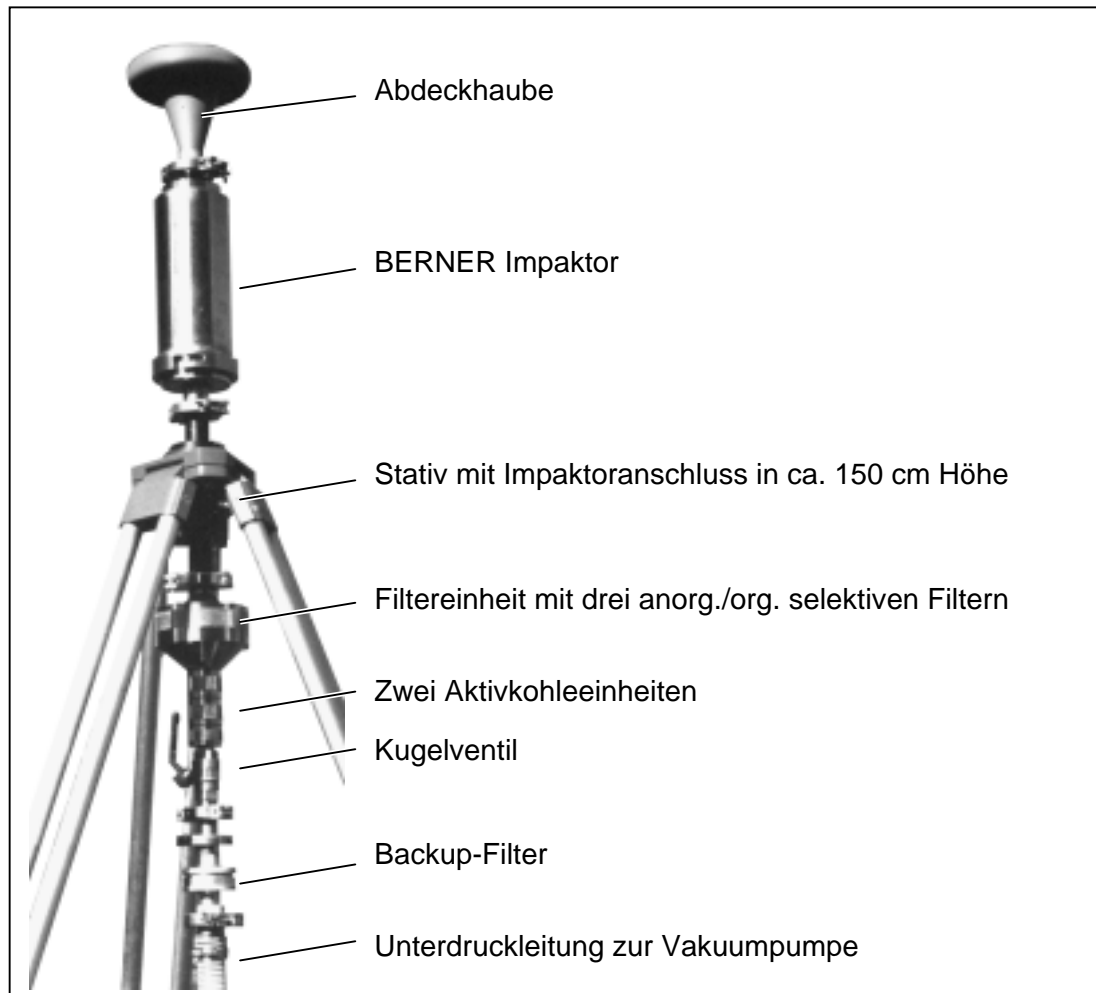


Bild 12.3-3: Aufbau des Aerosolsammelsystems

Neben dem bereits beschriebenen Impaktor (Kapitel 12.3.1, Seite 238), der anorganisch/organisch selektiven Filtereinheit (Kapitel 8.2.3.1, Seite 94), der Aktivkohleeinheiten (Kapitel 8.2.3.3, Seite 98) und dem Backup-Filter kam eine Abdeckhaube zum Einsatz. Die Abdeckhaube hat die Funktion, Einträge durch Sedimentation, Wind und/oder Niederschläge zu verhindern. Sie besteht aus einer Kappe mit ringförmiger Kreppe kreisförmigen Querschnittes, in deren Mitte ein innen offener Kegel in einem Abstand von der Hälfte der Kreppe eingesetzt ist. Zwischen der Kreppe und dem Kegel befindet sich ebenfalls ein Spalt, durch den die Luft angesaugt werden kann. Die Kappe führt zu einer Impaktion größerer Aerosol- und Wassertropfen an der äußeren Wandung der Kreppe und des Kegels, die weitgehend unabhängig von der Anströmgeschwindigkeit ist. In den Kegel eingesaugte Partikel werden

durch die Querschnittsverengung im Volumenstrom der Luft gehalten, so dass eine weitgehend isokinetische Aerosolsammlung erfolgt. Die Abdeckhaube wurde bereits bei Impaktormessungen aus Flugzeugen heraus mit Erfolg eingesetzt.

Der notwendige Saugdruck für das Aerosolsammelsystem wurde mit Drehschieber-Pumpen mit Saugvermögen größer 300 l min^{-1} und Enddrücken mit Gasballast von 16 mbar und 20 mbar eingesetzt. Die einzelnen Bauteile wurden mit DN ISO-KF Vakuumverbindungen nach DIN 28 403 mit Zentrierring und O-Ring verschraubt.

12.3.5.2 Reinigung des Filtersystems

Das Innere und Äußere der Apparatur oberhalb des Kugelventils wurde mit handelsüblichen Detergenzien gereinigt und anschließend mit entionisiertem Wasser und Reinstwasser gespült. Zur weiteren Entfernung von eventuellen Iodanhaftungen wurden alle Bauteile, je nach thermischer Stabilität, zwischen $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und $300 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und anschließend luftdicht in Folienbeuteln eingeschweißt oder mit Dichtringen verschlossen.

12.3.5.3 Ein- und Auswaage der Stauplattenauflagen

Die Stauplattenauflagen wurden aus der selben Filterpapier-Charge, aus der die selektiven Filter gewonnen wurden, gestanzt und unter Vakuum, über Blaugel in einem kleinen Exsikkator eine Woche getrocknet. Die Einwaage der Stauplattenauflagen erfolgte einzeln auf einer Mikrowaage unter Aufnahme der Messzeit bis zur Gewichtskonstanz, der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur. Auflagen, die weniger als 230 mg und mehr als 260 mg wogen, wurden verworfen. Der Zeitraum pro Wägung betrug jeweils mehr als 75 Minuten. Die Auswaage erfolgte bei gleicher Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit nach identischer Trockenprozedur.

Im zeitlichen Verlauf jeder Wägung ergibt sich ein Bereich, in dem nur noch eine geringe, annähernd lineare Gewichtszunahme zu verzeichnen ist.

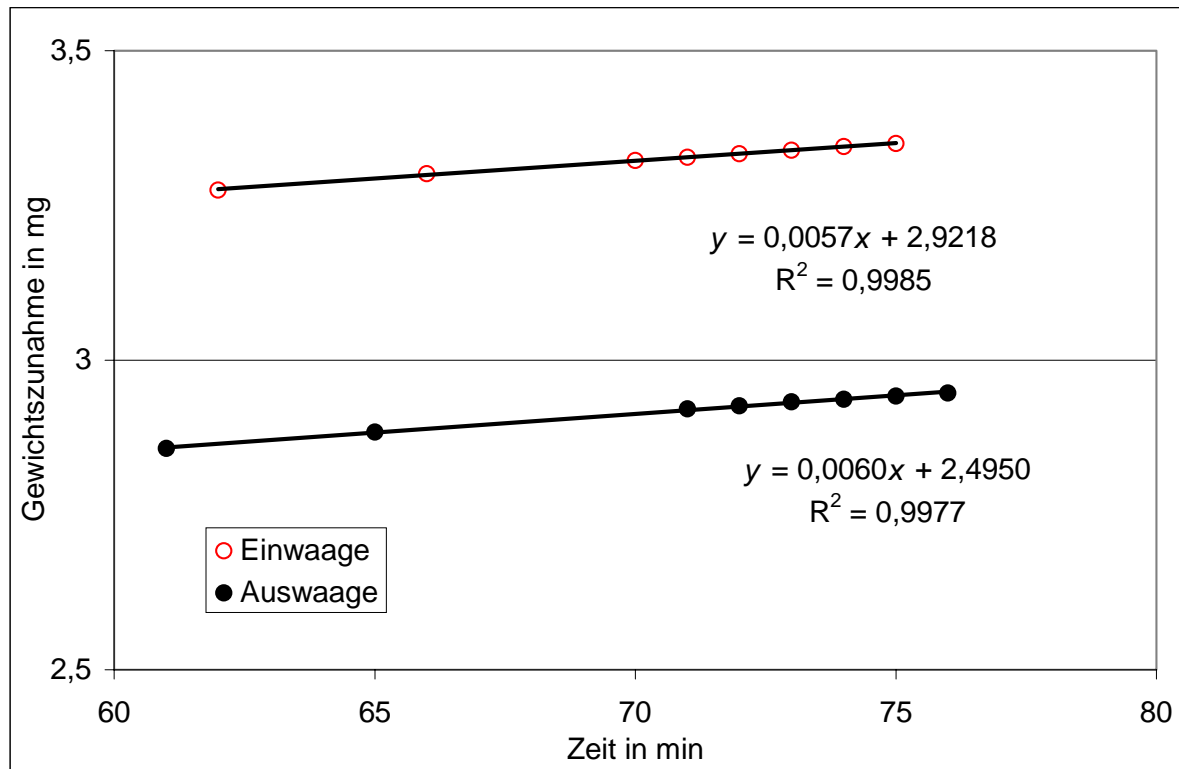


Bild 12.3-4: Lineare Gewichtszunahme während der Ein- und Auswaage der Stauplattenauflagen der Impaktorstufe 6 (Einwaage 242,59 mg, Auswaage 246,27 mg)

Innerhalb dieses Bereiches wird über die jeweilige lineare Funktion das Gewicht der Stauplattenauflagen mit und ohne Belegung in Minuten-Abständen ermittelt. Das Intervall der linearen Anpassungsrechnung umfasste jeweils 11 Minuten pro Filter. Der Mittelwert der Massendifferenzen über diesen Bereich ergibt das Gewicht der Sammelmenge mit der dazugehörigen Standardabweichung. Damit wird der Einfluss der Gewichtszunahme während des Wiegens soweit reduziert, dass das Gewicht der Sammelmengen mit einer Messunsicherheit von 0,02 % bis 0,35 % bestimmt werden konnte.

12.3.5.4 Imprägnierung der selektiven Filter

Die handelsüblichen Filter (Schwarzband Cellulose-Filterpapier 598¹ Ø = 49 mm) wurden an der Wandung eines Becherglases durch mehrfaches waagerechtes Rotieren einzeln mit einer normalen Lithiumhydroxidlösung, die 10 % Gewichtsanteil Glycerin enthält, durchnässt. Anschließend wurden die Filter vorsichtig von der Glaswandung abgezogen und auf Siebeinlagen der Maschenweite 1 mm aus Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) im Exsikkator über Blaugel im Vakuum getrocknet. Während des Trocknens verfärbten sich die Filter leicht gelb, so dass Inhomogenitäten und Beschädigungen der Filter erkannt und die Filter verworfen werden können. Nur unbeschädigte Filter halten den hohen Volumenstrom

von 30 l min^{-1} in der Filterapparat Stand. Zur Lagerung bis zum Einsatz werden die getrockneten imprägnierten Filter in Polyethylenbeuteln luftdicht eingeschweißt.

12.3.5.5 Imprägnierung der Aktivkohle

Im Gegensatz zur technischen Herstellung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Triethylendiamin: TEDA) imprägnierter Aktivkohle wurde auf den Einsatz von Lösungsmitteln verzichtet, um weitere Quellen für ^{129}I -Kontaminationen auszuschließen. Für die Imprägnierung wurde eine eigens dafür entwickelte Kugelrohrdestillationsapparatur benutzt, die dem engen Bereich zwischen TEDA-Schmelzpunkt (155 °C bis 158 °C) und Siedepunkt (174 °C bis 176 °C) ebenso gerecht wird, wie dem Ausschluss einer ^{129}I -Kontamination beim Abkühlen der notwendigerweise erhitzten Aktivkohle. Die Apparatur besteht aus zwei zentrisch angeschmolzenen ovalen Kugeln unterschiedlichen Durchmessers, die mit einem Rohr so verbunden sind, dass das TEDA nur aus der Mitte der größeren Kugel in die kleinere und damit auf die Aktivkohle gelangen konnte.

Der Unterschied der Durchmesser erlaubt es, dass nur die größere Kugel in das Ölbad eintaucht, während die kleinere ausschließlich über die Wärmestrahlung des Öles erwärmt wird.

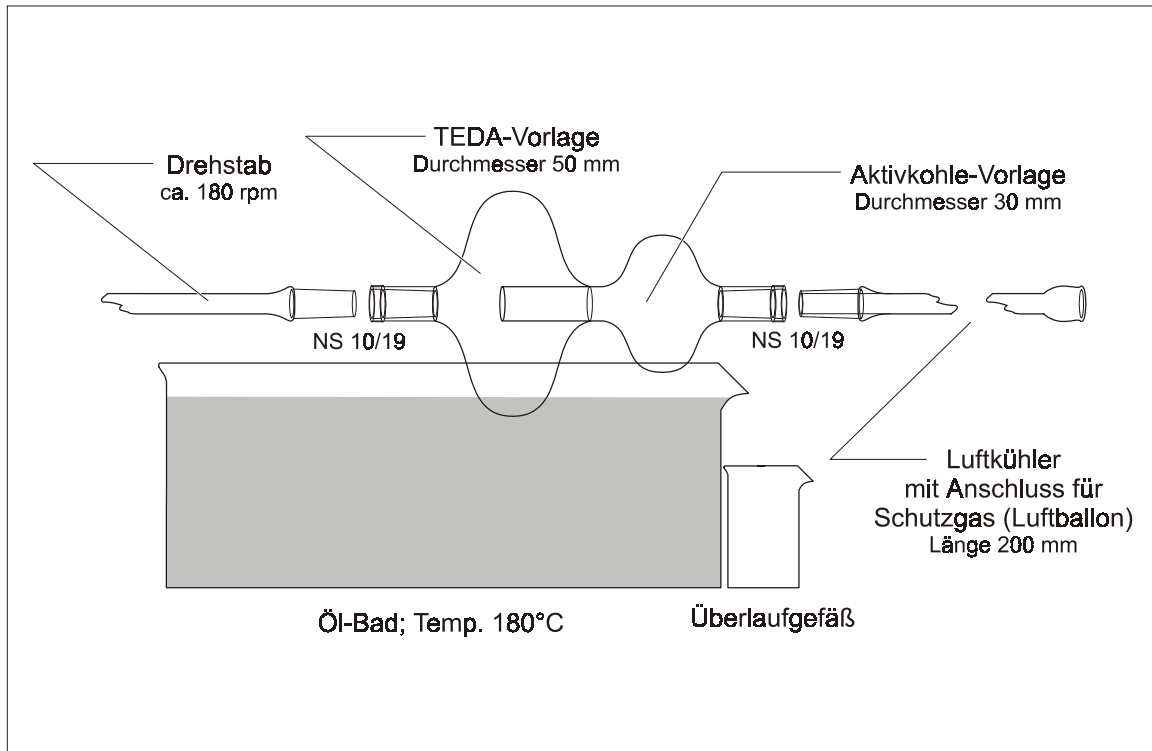


Bild 12.3-5: Kugelrohrdestillationsapparatur zur Aktivkohleimprägnierung mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (TEDA; Siedpkt.: 174 °C bis 176 °C)

Der Nachteil der Apparatur ist neben der diskontinuierlichen Prozessführung, dass das TEDA nicht vollständig umgesetzt werden kann. Somit musste durch Rückwaage der Apparaturteile eine Bilanzierung der auf der Aktivkohle abgeschiedenen TEDA-Menge erfolgen. Bei Ölbad-Temperaturen oberhalb von 190 °C trat eine langsame Zersetzung des TEDAs ein, während unterhalb von 180 °C die Ausbeuten langsam abnahmen. Optimale Imprägnierung wurden beim Einwaagenverhältnis Aktivkohle/TEDA von eins und einer Ölbad-Temperaturen von $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ erreicht. Bei optimalen Bedingungen nahm die Aktivkohle zwischen 10 Gew.-% und 18 Gew.-% TEDA auf. Zum Einsatz kamen Aktivkohlen mit TEDA-Gehalten zwischen 10 Gew.-% und 12 Gew.-%.

Eingesetzt wurden ausschließlich Aktivkohlen für die Gaschromatographie der Korngröße 0,3 mm bis 0,5 mm und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan mit der Qualitätsbezeichnung zur Synthese der Firma Merk. Zum Schutz vor Kontamination während der 60 Minuten dauernden Destillation und der Abkühlphase bis zum Erreichen der Raumtemperatur war die Destillationsapparatur mit einem schwach mit Stickstoff (Reinheit 5.0) aufgeblasenen Luftballon verschlossen. Der eingesetzte Luftballon wurde vorher mit entionisiertem Wasser mehrfach gespült und bei 50 °C getrocknet. Die Auswaage der imprägnierten Aktivkohle erfolgte in vorher bereitgestellten luftdicht verschließbaren Präparatengläsern. Bei der gesamten Verarbeitung der Aktivkohle ist zu berücksichtigen, dass eine aktive ^{129}I -Anreicherung aus der Raumluft nachgewiesen werden konnte. Es muss somit darauf geachtet werden, dass die Aktivkohle nur so kurz wie möglich der Raumluft ausgesetzt werden darf.

12.3.5.6 Zusammenbau des Aerosolsammelsystems

Die Apparatur kann aufgrund der Anordnung am Stativ (siehe Bild 12.3-3, Seite 246) vor jeder Messung nur in zwei Teilen vorinstalliert werden. Der obere Teil besteht aus dem Impaktor ohne Abdeckhaube. Die untere Einheit aus der selektiven Filtereinheit, der Aktivkohleeinheiten und dem vakuumdichten Kugelventil.

Grundsätzlich muss die Apparatur dicht gegenüber dem Außendruck sein. Wird mit undichter Apparatur gemessen, ist aufgrund des hohen Druckabfalls in der Filter- und Aktivkohleeinheit das Betreiben der kritischen Düse nicht mehr möglich, so dass das gesammelte Luftvolumen nicht mehr ermittelt werden kann. Es ist deshalb notwendig, alle gereinigten Dichtringe auf Risse und Quetschungen zu überprüfen. Darüber hinaus ist genauestens auf zentrischen Sitz der Filterscheiben und Stauplattenauflagen zu achten. Nach dem Zusammenbau der einzelnen Bauteile sind diese mit vakuumdicht verschraubaren Kappen zu schließen. Die Überprüfung auf Dichtigkeit erfolgt vor der Messung durch Anlegen und

Messen des maximalen Unterdrucks unter Ersatz der Impaktor-Abdeckhaube durch eine vakuumdichte Kappe. Unterscheidet sich der Unterdruck am Manometer um mehr als das Dreifache der Ablesegenauigkeit vom Unterdruck, der ohne Aerosolsammler erzielt wird, liegt eine Undichtigkeit vor. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Betriebstemperatur der Pumpe erreicht wurde. Kann die Undichtigkeit nicht durch Nachziehen der Verschraubungen behoben werden, empfiehlt es sich, einzelne Bauteile aus dem System zu entfernen und erneut auf Dichtheit zu überprüfen.

Der Zusammenbau der Apparatur ergibt sich weitgehend aus dem Übersichtsbild Bild 8.2-4, Seite 94 und den dazugehörigen Konstruktionszeichnungen im Anhang (Kapitel A. 8.2.4, Seite 282). Nur das Befüllen der Aktivkohleeinheit bedarf einer Beschreibung und ist ohne Übung nicht fehlerfrei durchzuführen.

Vor dem Einsetzen der PTFE-Schliffhülse in die Aktivkohleeinheit ist eine PE-HD-Siebeinlagen der Maschenweite 1 mm so mit einem Stanzeisen zurecht zu stanzen, dass sie den ringförmigen Querschnitt des nach unten abschließenden Dichtrings beim Verschrauben gerade nicht überdeckt, aber dennoch durch den Dichtring zentriert und fixiert wird. Nach dem Verschrauben wird die jetzt feste PE-HD-Siebeinlage mit einer 1 mm dicken Faserschicht aus Quarzglaswolle belegt. Das Vlies darf keine Lücken aufweisen, die weiter als 0,1 mm sind. Nach dem Einsetzen der PTFE-Schliffhülse sollte die Quarzglaswolle annähernd plan auf der PE-HD-Siebeinlagen aufliegen. Auf das Vlies wird abschließend die Aktivkohle aufgebracht und mit weiterer, nur wenig verdichteter Quarzglaswolle abgedeckt. Die Abdeckung soll gewährleisten, dass die Aktivkohle mit gleichmäßiger Schichtdicke in der Aktivkohleeinheit verbleibt und gleichzeitig von, aus der oberen Aktivkohleeinheit durchbrechender Aktivkohle getrennt bleibt. Aktivkohleverluste der unteren Aktivkohleeinheit werden über den Backup-Filter aufgefangen.

12.3.6 Auswahl der Messstandorte / Ausschluss lokaler Emitenten

Da der Aerosolsammler Partikel unterhalb von 16 µm Durchmesser sammelt, muss bei der Aufstellung vermieden werden, dass sich in der Hauptwindrichtung lokale Aerosol-Emitenten befinden.

12.3.6.1 Messung Herrenhausen

Der Standort des ZSR Universität Hannover in Herrenhausen ist in unmittelbarer Umgebung durch Gartenanlagen der Universität und der Stadt Hannover geprägt. Im Umkreis von 1000 m gibt es jedoch Bahn- und innerstädtischen Straßenverkehr. Der Ort der Samm-

lung wurde nur wenige Meter von einem Gebäude entfernt festgelegt, um den Einfluss des Straßen- und Schienenverkehrs abzuschirmen. Die Messung sollte vor allem Aufschluss über die Einsatzfähigkeit des Systems geben.

12.3.6.2 *Messung Föhr*

Der Messstandort Nordseeinsel Föhr wurde gewählt, um ein maritimes Aerosol mit möglichst wenig Landeinfluss zu sammeln. Die Nordseeinsel Föhr hat in Nord/Südrichtung eine Breite von 8 km und in West/Oststrichtung von 13 km. Das Aerosolsammelsystem wurde auf der Kläranlage Utersum betrieben, die in Ostrichtung 18 km vom Festland und in Westrichtung 1,2 km von der Nordsee entfernt liegt. In Süd/Nordrichtung lag der Messstandort jeweils 2,2 km von der Nordsee entfernt. Der Standort Kläranlage ermöglichte eine Sammlung in einem nicht frei zugänglichen Gebiet 500 m von der Ortschaft Utersum und 400 m von der nächsten Durchgangsstraße entfernt.

Für den Messzeitraum vom 02.04.2002 bis zum 11.04.2002 konnte aufgrund von Windmessungen der Wetterstation am Gymnasium der Insel Föhr in den Jahren 1999 bis 2001 von der Hauptwindrichtung West/SüdWest ausgegangen werden. Somit war die Entfernung zur Nordsee optimal gewählt. Leider kam der Wind während der Messung vorwiegend aus Ostrichtung (Wetterdaten siehe Anhang, Tabelle A. 12.3-1 bis A. 12.3-3, Seite 346ff.).

Bei der Wahl des Messstandortes auf der Kläranlage musste das dortige Belebungsbecken berücksichtigt werden, da es eine lokale Quelle für Aerosole darstellte. Dementsprechend wurde das Aerosolsammelsystem etwa 70 m von der Belebungsanlage des Belebungsbeckens entfernt aufgestellt. Zusätzlich wurde sichergestellt, dass sich das Belebungsbecken parallel zur Hauptwindrichtung (Ost/West) befand und von einem Vorlage- und Nachklärbecken abgeschirmt wurde. Die im Querschnitt runden Becken hatten einen Durchmesser von 7 m und einer Höhe von ca. 5 m. Darüber hinaus wurde die Windrichtung mehrfach arbeits-tätig kontrolliert. Es konnte kein Wind aus der Richtung vom Belebungsbecken ausgemacht werden. Da die Windgeschwindigkeit in der Regel 4 Bfl deutlich überstieg, konnte ein Einfluss des Belebungsbeckens ausgeschlossen werden. Die während der Messzeit auf Föhr großflächig ausgebrachte Gülle führte ebenfalls zu keinen erkennbaren Emissionen aus der Hauptwindrichtung im Umkreis von zwei Kilometern.

12.3.7 Durchführung der Messung

Nach dem Aufbau und der Dichtheitsprüfung der Apparatur wurde die Aerosolsammlung parallel mit der Messaufnahme von Wetterdaten gestartet. Der Luftdruck, die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit wurden kontinuierlich mechanisch erfasst und die Kontrollen des Aerosolsammelsystem auf das aktuelle Messblatt der Wetterstation vermerkt.

Die ablesbaren Wettertendenzen dienten vor allem zur Beurteilung der Überladungs- und Verstopfungsgefahr des Sammlers (siehe Kapitel 8.2.4.2, Seite 101), so dass die notwendigen Kontrollintervalle der Überladungs- und Verstopfungsgefahr angepasst werden konnten. Die Kontrollen des Aerosolsammelsystem umfassten folgende Punkte:

- Überprüfung auf konstanten Volumenstrom.
- Temperatur- und Ölstandskontrolle der Vakuumpumpe.
- Funktionsüberprüfung und Plausibilitätskontrolle der Wetterstation.
- Überprüfung der Hauptwindrichtung.
- Überprüfung des Backup-Filter auf Abscheidung von Aktivkohle und Kondensat.

Die Überprüfung auf konstanten Volumenstrom erfolgte mittels Schwebekörperdurchflussmesser (SDM) zwischen Auslass und Ölnebelabscheider der Vakuumpumpe. Mit dieser Methode konnte trotz geeichtem SDM kein absoluter Volumenstrom ermittelt werden, weil gegen den konstanten Strömungswiderstand des Ölnebelabscheiders gemessen wurde. Da der absolute Volumenstrom über die kritische Düse im Impaktor festgelegt ist, war das Abbruchkriterium für die Messung eine relative Zu- oder Abnahme des Volumenstroms. Dieser konnte zu keiner Zeit am SDM festgestellt werden. Vorsorglich musste jedoch zweimal das aus der Pumpe ausgeworfene Öl aus dem SDM entfernt werden und der Strömungswiderstand des Ölnebelabscheiders überprüft werden. Eine Änderung der SDM-Anzeige vor und nach der Reinigung konnte nicht festgestellt werden.

Im Fall der Volumenstromzunahme hätte eine Dichtigkeitskontrolle der gesamten Apparatur durchgeführt werden müssen und gegebenenfalls, bei zu langem Messzeitraum ohne Kontrolle vor Bemerken des Defektes, die gesamte Messung neu begonnen werden.

Bei Volumenstromabnahme hätten die Aktivkohlen und/oder Filter im Sammelsystem ausgetauscht werden müssen. Für beide Fälle waren Vorbereitungen getroffen worden. Für den Ausfall der Vakuumpumpe stand ein Ersatzgerät bereit.

13 Ausblick

Diese Arbeit gibt einen qualitativen und halbquantitativen Überblick über die ^{129}I -Radioökologie. Als weiterer Schritt der Forschung ist eine verbesserte Quantifizierung des Austausches zwischen und innerhalb aller Umweltkompartimenten notwendig. Nur so lassen sich realistische Aussagen über die weitere Entwicklung von ^{129}I -Immissionen und -Akkumulationen in der Umwelt machen.

Aufgrund des hohen materiellen, personellen und finanziellen Bedarfs für die Ermittlung von ^{129}I und ^{127}I in Umweltproben, ist es notwendiger denn je, konkrete Ziele aufzuzeigen. Im folgenden sind deshalb Ansätze für Forschungsvorhaben – nach Dringlichkeit geordnet –, dargestellt. Hierdurch wird die Relevanz bisheriger Untersuchungen für die Radioökologie und der technischen Bewertung von nuklearen Zwischen- und Endlagern herausgestellt.

13.1 Vorhaben zur Radioökologie

Der erfolgreiche Einsatz von ^{129}I als Tracer zur Klärung von Umweltprozessen hat gezeigt, dass die Erkenntnisse zur ^{129}I -Radioökologie auf andere Nuklide übertragen werden können (vgl. Kapitel 9, Seite 178). Das dringlichste Ziel weiterer Untersuchungen ist, bisherige Aussagen zum radiologisch relevanten ^{137}Cs und ^{90}Sr anhand des ^{129}I -Migrationsverhaltens in Böden zu überprüfen.

Eine wesentliche Aussage dieser Arbeit ist, dass Radionuklide (Ultraspurenstoffe) im Boden eine hohe Mobilität besitzen. Nur im Oberboden wird die hohe Mobilität der Radionuklide durch hydrologische Besonderheiten kompensiert. Die hieraus resultierende Akkumulation führte in der Vergangenheit dazu, dass man die Beweglichkeit von Radionukliden unterschätzte und vornehmlich nach Bindungen zwischen Radionukliden und Bodenkörpern forschte. In dieser Arbeit wurde aufgezeigt, dass es für die Akkumulation von Radionukliden keinerlei spezifischen Bindungen bedarf. Spezifische Bindungen werden durch die zum Radionuklid korrespondierenden stabilen Nukliden bevorzugt eingenommen, so dass sie nur eine untergeordnete Rolle für die Immobilisierung von Radionukliden sein können (vgl. Kapitel 8.4 ff., Seite 121 ff.).

Dieses Ergebnis führt dazu, dass man abhängig von hydrologischen, geografischen und strukturellen Bodeneigenschaften, Quellen und Senken für Radionuklide in der Pedosphäre zwingend annehmen muss. Dies berührt unmittelbar Depositions- bzw. Dosisabschätzungen und verlangt nach Systemen, die eine Quantifizierung der horizontalen und

vertikalen Verlagerung von Radionukliden erlaubt. Das ist nur dann möglich, wenn die kapillaren Aufstiegshöhen und Aufstiegsraten ebenso bekannt sind, wie die vorherrschenden Niederschlagshöhen, Abflussraten und Evapo-Transpirationsraten. Um hier halbquantitative Ergebnisse zu erzielen ist es zwingend, weitere Untersuchungen an bodenkundlich erfassten Böden zu unternehmen. Dafür ist es unerlässlich, Bodenprofile bis in den Unterboden hinein in unterschiedlichen Wassereinzugsgebieten zu beproben. Erst dann können realistische Depositionen und Verlagerungen ermittelt werden. Ziel ist es auch, den Übergang zwischen Oberboden und Unterboden zu erfassen, um Aussagen über die Verluste an Radionukliden aus dem Oberboden in den Unterboden zu erhalten.

Eine erste schnelle und kostengünstige Verbesserung der Datenlage ist durch die Nutzung von bereits bodenkundlich und radiologisch auf ^{137}Cs untersuchten Böden zu erzielen, wenn diese nach der Probennahme ausschließlich luftgetrocknet wurden. Entsprechend charakterisierte Bodenprofile aus dem bayrischen Wald wurden dem ZSR Universität Hannover freundlicherweise von der Arbeitsgemeinschaft Bodenkunde der „Carl von Ossietzky“ Universität Oldenburg überlassen. Hierfür sei Herrn Dr. Sven Kruse-Irmer nochmals ausdrücklich gedankt.

Ein weiterer Schritt wären Untersuchungen von stark kontaminierten Böden unter Berücksichtigung der bodenkundlichen Eigenschaften. Damit wird es möglich, Konzentrationsgradienten zwischen Oberboden und Unterboden zu ermitteln, was eine erste halbquantitative Abschätzung des Verlustes von Radionukliden über den Unterboden ermöglicht. Daten ohne bodenkundliche Erfassung für ^{137}Cs liegen weltweit vor, so dass eine nachträgliche bodenkundliche Charakterisierung zu einer Verbesserung des auswertbaren Datenmaterials führen kann. Dass damit weitreichende Aussagen möglich sind, zeigen die bisher am ZSR Universität Hannover vorliegenden ^{137}Cs -Profile aus der Ukraine. Die unterschiedlichen Verläufe der ^{137}Cs -Gehalte lassen auf sehr unterschiedliche Böden schließen, was das Potenzial nachträglicher bodenkundlicher Charakterisierungen als sehr hoch erscheinen lässt. Darüber hinaus reichten in einigen Profilen die ^{137}Cs -Kontaminationen bis über den Übergang Oberboden/Unterboden hinaus. Diese Böden sollten als vornehmliches Ziel bodenkundlich charakterisiert werden und soweit wie möglich einer ^{129}I - und ^{127}I - Analytik unterzogen werden.

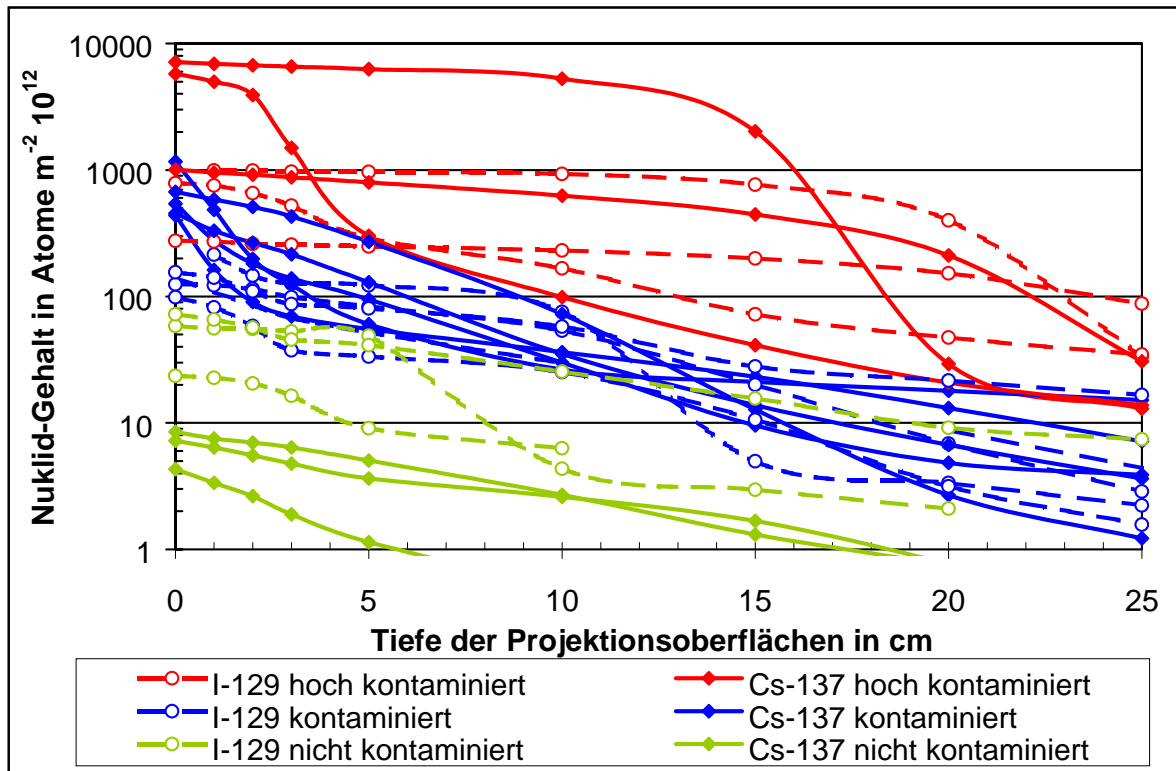


Bild 13.1-1: Oberflächenprojizierte ^{129}I - und ^{137}Cs -Gehalte ukrainischer Böden um Tschernobyl (11 von 51 Profilen) [207]

13.2 Vorhaben für die Ermittlung realistischer Transferfaktoren

Das bisher größte Problem von Transferfaktoren ist die hohe Variabilität. Ein Grund hierfür ist die unzureichende Charakterisierung der Böden. Zwar wurde versucht, über den Gehalt an Sand, Schluff und Ton eine Korrelation zu erzielen, doch auch dieses Verfahren beruht auf der Annahme, dass ^{137}Cs an Ton besonders gut gebunden wird, was zu geringeren Transferfaktoren führen sollte. Aufgrund dieser Arbeit ist aber davon auszugehen, dass die Eigenschaft des Bodenwassers an unterschiedlichen Bodenkörpern und die Wassersättigung im Boden ausschlaggebend für den Transfer von Radionukliden aus dem Boden in die Pflanze sind. Damit werden Parameter wie Korngefüge, Grundwasserstand, Neigung der Böden und Verhältnisse zwischen Niederschlagshöhen, Evapotranspiration und Direktabfluss entscheidend für die Ermittlung von realistischen Transferfaktoren, die auf entsprechend charakterisierte Böden übertragen werden könnten. Hierzu fehlen Untersuchungen vollständig.

13.3 Vorhaben für die Endlagertechnik

Ein bisheriges Verfahren für die Beurteilung der Mobilität von Radionukliden außerhalb des Bereiches der technischen Barrieren ist die Ermittlung von Mobilitätsfaktoren aufgrund von Feststoff-Flüssigkeits- und Flüssigkeits-Feststoffverteilungen [135] (vgl.

Kapitel 8.4.1, Seite 122). Diese Verfahren berücksichtigen ausschließlich das Verhalten der Adsorptionsplätze am Bödenkörper. Es entspricht einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorption und Desorption durch ständigen Austausch des Bodenwassers über konvektiven Fluss innerhalb des Zwischenkornvolumens bei maximaler Wassersättigung des Bodens. In der Realität besteht jedoch weder vollständige Wassersättigung noch ein auch nur annähernd konvektiver Stoffstrom innerhalb der Makroporen, die durch das Korngefüge und der Lagerungsdichte vorgegeben sind. Anders als beim Ausschütteln von aufgeschlemmtem Boden, ist das Bodenwasser in der Realität – abhängig von der Wassersättigung – nur schwer auszutauschen, so dass die Einstellung der Adsorptions/Desorptionsgleichgewichte über den langsameren diffusionskontrollierten Transport vonstatten geht. Es entstehen zwangsläufig Konzentrationsgradienten an den Sorptionszentren und innerhalb der größeren Poren, die zu einer Aufspaltung der Stoffströme führen (vgl. Kapitel 8.4.4.2, Seite 138). So ist es möglich, dass bei einem Überangebot an Sickerwasser ein Teil des Wassers, ohne einen Einfluss auf die Konzentrationsverteilungen in der Grenzschicht Bodenkörper/Haftwasser, an der laminaren Grenzschicht größerer Poren vorbei fließt. Deshalb ergeben sich für die Feststoff-Flüssigkeits- und Flüssigkeits-Feststoffverteilungen durchweg geringere Mobilitäten, als sie in der Realität zu erwarten sind. Darüber hinaus bleiben Konzentrationsgradienten der Hauptkomponenten an und über den Sorptionszentren unberücksichtigt, auch wenn man realitätsbezogene Bodenlösungen zur Radionuklidadsorption und -desorption innerhalb der Feststoff-Flüssigkeits- und Flüssigkeits-Feststoffverteilungen einsetzt.

Es ist somit dringend geboten, die herkömmlichen Verfahren (K_d -Werte) an realen Böden über die Ermittlung von $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnissen in Tiefenprofilen zu überprüfen, um gegebenenfalls durch Simulationsrechnungen die Auswirkungen der hydrodynamischen Dispersion auf die Radionuklidmobilität zu berechnen. Darüber hinaus ist es sinnvoll, den anthropogenen ^{129}I -Gehalt in der Umgebung von Endlagern zu untersuchen. Hierdurch kann eine Verbindung der Pedosphäre zum Endlagerbereich ermittelt oder ausgeschlossen werden. Dazu kann es jedoch notwendig werden, die Verfahren zur Feststoff-Iod-Matrixtrennung (vgl. Kapitel 4.4, Seite 37) für größere Probenvolumen zu erweitern. Für tiefere Bodenwässer kann es notwendig werden, eine Festphasenextraktion auch für die Ermittlung von ^{127}I durchzuführen (vgl. Kapitel 4.5, Seite 40), was nicht ohne Ausbeutetracer möglich ist.

Wie notwendig diese Vorhaben sind, zeigt eine Untersuchung der ^{129}I -Gehalte in der Umgebung einer überirdischen Deponie in Canada, aus der erhebliche Mengen an ^{129}I innerhalb weniger Jahre weiträumig ausgetreten sind [208].

13.4 Vorhaben zur weiteren Erforschung der Verbreitung von ^{129}I

Das Potenzial des im Kapitel 8.2.3, Seite 93 beschriebenen Aerosolsammlers zur Erforschung der lokalen und globalen Verbreitung von ^{129}I über den Luftpfad, ist als außerordentlich hoch einzuschätzen. Der Nachteil ist jedoch der hohe personelle und finanzielle Aufwand. Eine Aerosolmessung inkl. Vorbereitungszeit, Messzeit und Analysenverfahren bedarf einer Arbeitszeit von mindestens sieben Wochen. Darüber hinaus werden pro Aerosolsammlung zehn AMS-Messungen notwendig. Aus diesem Grund müssen weitere Messungen sehr genau vorbestimmt werden.

Eine Aerosolsammlung bestimmt jeweils den Anteil lokalverteilter zu globalverteilten Aerosolen an der Verbreitung von ^{129}I und ^{127}I . Lokalverteilte Aerosole sedimentieren bevorzugt. Sie stellen den größten Anteil der trockenen Deposition dar. Damit ist es möglich, durch eine Aerosolsammlung am Sammelort Buer-Ostenwalde für Freiland- und Bestandsniederschlag eine Abschätzung des Verhältnisses zwischen nasser und trockener Deposition zu erzielen.

Eine weitere Aerosolsammlung sollte in der Nähe zum Fiescherhorngletscher (Berner Oberland 3950 m ü NN) durchgeführt werden, um die von WAGNER [209] ermittelten Niederschlagsdaten aus Eisbohrkernen verifizieren zu können. Bisher wurden die im Gletschereis enthaltenen und datierten ^{129}I -Gehalte vollständig als nasse Deposition gewertet, was aufgrund der langjährigen Messreihen und der Aerosolsammlungen (vgl. Kapitel 10.4, Seite 197, Kapitel 8.2.6 und Kapitel 8.2.7, Seite 104 ff.) nicht mehr plausibel erscheint. Als erster Aerosolsammelort bietet sich der Berg Pilatus (2132 m ü NN) in der Zentralschweiz an. Neben ausreichender Logistik (Hotel mit Bergbahn auf 2060 m ü NN) würde darüber hinaus die Verteilung von Iod innerhalb des für die Alpen typischen Aerosols vermessen. Hierdurch können Rückschlüsse auf die ^{129}I -Gehalte im Regen der Alpen und in der Nähe von Zürich [118] geschlossen werden.

Weitere Aerosoltypen mit charakteristischen Größenverteilungen, die Rückschlüsse auf die Verbreitung von ^{129}I und ^{127}I erlauben und deshalb vermessen werden sollten, sind in Tabelle 8.2-3, Seite 90 zu finden.

Allein für dieses Projekt sind inkl. Auswertung mindestens drei Jahre zu veranschlagen, da die Messungen nach Möglichkeit nur in den Monaten durchzuführen sind, in denen die Temperaturen nicht unter vier °C absinken können. Der Personalbedarf umfasst eine wissenschaftliche Vollzeitkraft mit optimaler Unterstützung durch weiteres technisches Personal.

Das Durchführen dieses Forschungsvorhaben ist entscheidend für die Klärung der Auswirkungen der flüssigen und aerosolgetragenen Emissionen aus den europäischen Wiederaufbereitungsanlagen auf die zu erwartenden zukünftigen ^{129}I -Immissionen in Europa. Schon aufgrund der in Kapitel 8.2.6 und Kapitel 8.2.7 (Seite 104 ff.) gewonnenen Erkenntnisse sind die Auswirkungen der flüssigen Emissionen auf die ^{129}I -Immissionen in der Pedosphäre als nicht vernachlässigbar zu werten. Darüber hinaus sind im Kapitel 10.4.1, Bild 10.4-4, Seite 203 Anhaltspunkte zu erkennen, dass zukünftige ^{129}I -Immissionen zunehmend über flüssige Emissionen gespeist werden könnten, was im Zusammenhang mit der zeitlichen Entwicklung, der noch immer zunehmenden flüssigen Emissionen, weitreichende Folgen hat.

14 Literaturverzeichnis

- [1] G. CHOPPIN, J. O. LIJENZIN, J. RYDBERG, Radiochemistry and Nuclear Chemistry, Butterworth-Heinemann, second edition (1995) Reprint (1996) 594.
- [2] H. WAGNER, J. OSTHEIMER, S. LANG, Isotopenaustausch unter Auflöserbedingungen zwischen Mikromengen organisch gebundenem Iod-129 und Makromengen inaktiver anorganischer Iodverbindungen, Schlussbericht, Bundesministerium für Forschung und Technologie, BMFT FB (1994).
- [3] www.cogemalahague.com (10.04.2003).
- [4] J. GRAY, S. R. JONES, A. D. SMITH, Discharges to the environment from the Sellafield Site, 1952 – 1992, J. Radiol. Prot. 15 (1995) 99 - 131.
- [5] G. M. RAISBECK, F. YIOU, Z.Q. ZHOU, L.R. KILIUS, ^{129}I from nuclear fuel reprocessing facilities at Sellafield (U.K.) and La Hague (France); potential as an oceanographic tracer, Journal of Marine Systems 6 (1995) 561 - 570.
- [6] Inventaire des rejets radioactifs des installations nucléaires, Volume 1: Historique des rejets, Groupe Radioécologie Nord-Cotentin, c/o Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, Fontenay-aux-Roses (1999).
- [7] BNFL, Discharges and Monitoring of the Environment in the United Kingdom, Annual Report (1999) (2000) (2001), British Nuclear Fuels plc Risley Warrington Cheshire WA3 6AS BN.
- [8] CH. SCHNABEL persönliche Mitteilung: Zusammenstellung der Emissionen aus La Hague 5.10.2000.
- [9] J. E. MORAN, S. OKTAY, P.H. SANTSCHI, D.R. SCHINK, Atmospheric Dispersion of ^{129}I from nuclear reprocessing facilities, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 2536-2542.
- [10] A.C. CHAMBERLAIN, Radioactive aerosols, Cambridge University Press (1991) 61-66 / 77-80 / 115-117.
- [11] A. SCHMIDT, ^{129}I und stabiles Iod in Umweltproben - Vergleich von Analysemethoden und Qualitätskontrolle, Transport von ^{129}I und retrospektive Dosimetrie, Dissertation, Universität Hannover (1998), erhältlich unter: <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e002/2454038921.pdf> (11.11.2000).
- [12] J. HANDL, Concentrations of iodine-129 in the biosphere, Radiochim. Acta 72 (1996) 33-38.
- [13] T. P. KOHMAN, R. R. EDWARDS, Iodine-129 as a geochemical and ecological tracer, Report NYO-3624-1, Carnegie Institute of Technology (1966).
- [14] J. FABRYKA-MARTIN, H. BENTLEY, D. ELMORE, P. L. AIRLEY, Natural iodine-129 as an environmental tracer, Geochim. Cosmochim. Acta 49 (1985) 337-347.
- [15] B. BOLIN, Note on the exchange of iodine between the atmosphere, land and sea, Int. J. Air Poll. 2 (1959) 127-131.

-
- [16] D. C. KOCHER, A dynamic model of the global iodine cycle and estimation of dose to the world population from releases of iodine-129 to the environment, *Environ. Int.* 5 (1981) 15-31.
- [17] D. C. WHITEHEAD, The distribution and transformations of iodine in the environment, *Environ. Int.* 10 (1984) 321-339
- [18] B. L. COHEN, The origin of I in soil and the ^{129}I problem, *Health Phys.* 49 (1985) 279-285.
- [19] J. T. FABRYKA-MARTIN, Natural ^{129}I as a ground-water tracer, M.S. thesis, University of Arizona (1984).
- [20] X. LIU, U. FEHN, R. T. D. TENG, Oil formation and fluid convection in Railroad Valley, NV: a study using cosmogenic isotopes to determine the onset of hydrocarbon migration, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*123 (1997) 356-360.
- [21] J. E. MORAN, U. FEHN, R. T. D. TENG, Variations in $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component, *Chem. Geol.* 152 (1998) 193-203.
- [22] J. E. MORAN, U. FEHN, J. S. HANOR, Determination of source ages and migration patterns of brines from the U.S. Gulf Coast basin using ^{129}I , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 No. 24 (1995) 5055-5069.
- [23] U. FEHN, S. TULLAI, R. T. D. TENG, D. ELMORE, P. W. KUBIK, Determination of I-129 in heavy residues of two crude oils, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*29 (1987) 380-382.
- [24] E. BOARETTO, D. BERKOVITZ, G. HOLLOS, M. PAUL, Measurements of natural concentrations of ^{129}I in uranium ores by AMS, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*50 (1990) 280-285.
- [25] U. FEHN, G. R. HOLDREN, D. ELMORE, T. BRUNELLE R. TENG, P. W. KUBIK, Determination of natural and anthropogenic ^{129}I in marine sediments, *Geophys. Res. Lett.* 13 (1986) 137-139.
- [26] L. R. KILIUS, A. E. LITHERLAND, J. C. RUCKLIDGE, N. BABA, Accelerator mass spectrometry measurements of heavy long-lived elements, *J. Appl. Radiat. Isot.* 43 (1992) 279-287.
- [27] D. R. SCHINK, P. H. SANTSCHI, O. CORAPCIOGLU, P. SHARMA, U. FEHN, ^{129}I in Gulf of Mexico waters, *Earth Planet. Sci. Lett.* 135 (1995) 131-138.
- [28] S. D. OKTAY, P. H. SANTSCHI, J. E. MORAN, P. SHARMA, The ^{129}I iodine bomb pulse recorded in Mississippi River Delta sediments: Results from isotopes of I, Pu, Cs, Pb, C, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 989-996.
- [29] A. SCHMIDT, CH. SCHNABEL, J. HANDL, D. JAKOB, R. MICHEL, H.-A. SYNAL, J. M. LOPEZ, M. SUTER, On the analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental materials by accelerator mass spectrometry and ion chromatography, *Sci. Total Environ.* 223 (1998) 131.
- [30] S. SZIDAT, Iod-129: Probenvorbereitung, Qualitätssicherung und Analyse von Umweltmaterialien. Dissertation, Univ. Hannover (2000), erhältlich unter: <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e002/32217211X.pdf>. (11.11.2000).

- [31] J. M. LOPEZ-GUTIERREZ, M. GARCIA-LEON, Ch. SCHNABEL, M. SUTER, H.-A. SYNAL, S. SZIDAT, R. GARCIA-TENORIO, Relative influence of ^{129}I sources in a sediment core from the Kattegat area, *Science of the Total Environment*, in press.
- [32] X. L. HOU, H. DAHLGAARD, S. P. NIELSEN, Iodine-129 time series in Danish, Norwegian and Northwest Greenland coast and the Baltic Sea by seaweed, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51 (2000) 571 - 584.
- [33] X. L. HOU, H. DAHLGAARD, B. RIETZ, U. JACOBSEN, S. P. NIELSEN, A. AARKROG, Determination of ^{129}I in seawater and some environmental material by neutron activation analysis, *Analyst*.124(1999) 1109-1114.
- [34] X. L. HOU, H. DAHLGAARD, S. P. NIELSEN, J. KUCERA, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ and $^{129}\text{I}/^{99}\text{Tc}$ in the Norwegian coastal current from 1980 to 1998, *Journal of Environmental Radioactivity* 60 (2002) 61-71.
- [35] J. E. MORAN, S. OKTAY, P. H. SANTSCHI, D. R. SCHINK, Atmospheric Dispersal of ^{129}I from nuclear reprocessing facilities, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2536-2542.
- [36] G. KRUPP, Stabiles Iod und das langlebige Spaltprodukt Iod-129 in Niederschlägen über Deutschland, Dissertation, Universität Bonn (1997).
- [37] D. SCHNELL, Stabiles Iod und das langlebige radioaktive Spaltprodukt Iod-129 in Böden in Deutschland, Dissertation, Universität Bonn (1997).
- [38] N. BURAGLIO, A. ALDAHAN, G. POSSNERT, Analytical techniques and applications of ^{129}I in natural waters, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*172 (2000) 518-523.
- [39] G. KRUPP, D. C. AUMANN, Iodine-129 in rainfall over Germany, *J. Environ. Radioactivity* 46 (1999) 287-299.
- [40] J.M. LÓPEZ-GUTIÉRREZ, M. GARCÍA-LEÓN, CH. SCHNABEL, S. SZIDAT, M. SUTER, H.-A. SYNAL, ^{129}I as a tracer of marine air masses movements, *J. Environ. Radioactivity*, eingereicht (1999).
- [41] C. SCHNABEL, J. M. LÓPEZ-GUTIÉRREZ, S. SZIDAT, J. BEER, H.-A. SYNAL, ^{129}I in rain water near Zurich, Tagungsband zur 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, 3.–8.9.2000, Pontresina, Schweiz, 585–588.
- [42] C.FRÉCHOU, D. CALMET, P. BOUISSET, D. PICCOT, A. GAUDRY, F. YIOU, R. RAISBECK, ^{129}I and $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio determination in environmental biological samples by RNAA, AMS and direct γ -X spectrometry measurements, MARC V Conference 2000.
- [43] P. BOUISSET, O. LEFÈVRE, X. CAGNAT, G. KERLAU, A. UGRON, D. CALMET, Direct gamma-X spectrometry measurement of ^{129}I in environmental samples using experimental self-absorption corrections, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Resarche A* 437 (1999) 114 -127.
- [44] S. F. BOULYGA, J. S. BECKER, ICP-MS with hexapole collision cell for isotope ratio measurements of Ca, Fe, and Se, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 618 - 623.
- [45] S. F. BOULYGA, J. S. BECKER, Improvement of abundance sensitivity in a quadrupole-based ICP-MS instrument with a hexapole collision cell, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1- 6.

- [46] KATSU KAWABATA, The Benefits of Dynamic Reaction Cell ICP-MS Technology to Determine Ultratrace Metal Contamination Levels in High-Purity Phosphoric and Sulfuric, *Spectroscopy Bd. 18*, 1 (2003) 16-31.
- [47] M. SUTER, persönliche Mitteilung (2001) ETH-Zürich.
- [48] K.H. LIESER, Einführung in die Kernchemie, 3. Aufl., VCH, Weinheim (1991).
- [49] E. BOARETTO, D. BERKOVITS, R. DELMAS, R.R. JOHNSON, A. KAUFMAN, M. MAGARITZ, M. PAUL, M. POURCHET, Measurements of anthropogenic radionuclides in environmental samples, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B92* (1994) 350-356.
- [50] J. M. LOPEZ-GUTIERREZ, Aplicaciones de la Espectrometría de Masas con Aceleradores a la determinación de radionúclidos de semivida grande en la Naturaleza ; Dissertation, Universidad de Sevilla (1999).
- [51] P. SHARMA, D. ELMORE, T. MILLER, S. VOGT, The ^{129}I AMS program at PRIME Lab, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B123* (1997) 347-351.
- [52] R. S. HOUK, Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas, *Anal. Chem.* 58 (1986) 97A-105A
- [53] D. WOLLENWEBER, Instrumentelle Leistungssteigerung der ICP-MS Ultrapurenanalytik durch neue Zerstäuber oder Kaltplasma und Einsatz der Isotopenverdünnung, Dissertation, Universität Hannover (2000), erhältlich unter: <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e002/309715768.pdf> (11.11.2000).
- [54] U. ENGEL, Anwendung und Entwicklung von Mikrowelleninduzierten Plasmen für die Analytische Atomspektrometrie, Dissertation, Universität Dortmund (2000).
- [55] J. WEIß, Ionenchromatographie, 2. Aufl., VCH, Weinheim (1991).
- [56] International Commission on Radiological Protection, Radionuclide transformations, energy and intensity of emissions, ICRP Publication 30, Pergamon Press, London (1983).
- [57] P. JOPKE, J. Fleckenstein, E. Schnung, M. Bahadir, Spurenanalytik von Iod in Böden und Pflanzen, *Analytik Taschenbuch Bd. 15*, Springer-Verlag (1997) 122-128.
- [58] H.-E. GÄBLER, K. G. HEUMANN, Determination of atmospheric iodine species using a system of specifically prepared filters and IDMS, *Fresenius J. Anal. Chem.* 345 (1993) 53-59.
- [59] H.-E. GÄBLER, K. G. HEUMANN, Determination of particulate iodine in aerosols from different regions by size fractionating impactor sampling and IDMS, *Intern. J. Anal. Chem.* 50 (1993) 129-146.
- [60] J. J. GABAY, C. J. PAPERIELLO, S. GOODYEAR, J. C. DALY, J. M. MATUSZEK, A method for determining iodine-129 in milk and water, *Health Phys.* 26 (1974) 89-96.
- [61] X. L. HOU, H. DAHLGAARD, B. RIETZ, U. JACOBSEN, S. P. NIELSEN, Pre-separation neutron activation analysis of seawater, urine, and milk for iodide and iodate, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 244 (2000) 87-91.
- [62] YSATE BÜRGER PHYTOPHARMAKA seit 1903, Hannes Bürger Ysatisfabrik GmbH 38667Bad Harzburg Katalog von 1990 oder später (fünfstellige Postleitzahl).

- [63] G. HABILD: Über den bakteriellen Abbau von 3,5-Dijod-tryosin, Zeitschrift für Biologie Band 99 Heft 5 (1939).
- [64] F. BRÜMMER, M. NICKEL, Universität Stuttgart, Biologisches Institut, Abteilung Zoologie, www.uni-stuttgart.de/bio/zoologie (05.08.2000).
- [65] A. BEYTHIEN, Merck's Warenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe, G.A. Glockner, Verlag für Handelswissenschaft, Leipzig (1919) 178.
- [66] O. STUTZER, Die Wichtigsten Lagerstätten der „Nicht-Erze“ Band 5, Verlag von Gebrüder Borntraeger Berlin (1933) 205-219.
- [67] C. H. MACDOWELL, Science and the Coming Agriculture, Chemical and metallurgical Engineering Vol. 25 No. 17 (1921) 788.
- [68] W. HAASE, Die Chilenische Salpeterindustrie und ihre Zusammenfassung in der Compania de Salitre de Chile, Diss. der Hessischen Ludwigs-Universität zu Gießen (1934).
- [69] O. LENTZ Herausgeber, Veröffentlichungen aus dem Gebiete der Medizinalverwaltung, Band 19 Teil I & II (1929) 5- 91.
- [70] J. ROEBER, Der Iodgehalt der deutschen Salzlagerstätten, Diss. Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg (1938).
- [71] G. E. ERICKSEN, Geological survey professional paper 1188 United stats goverment printing office, Waschington (1981).
- [72] H. SCHRÖDER, D. SCHMIDT, Cordillera de la Atacama - das trockenste Hochgebirge der Welt. Petermanns Geographische Mitteilungen 146, H. 4, 24-33.
- [73] M. GROSEJEAN, et al. A 22,000 ¹⁴C year BP sediment and pollen record of climate change from Laguna Miscanti (23°S), northern Chile, Global and Planetary Cange 28 (2001) 35-51.
- [74] C. KULL, M. GROSEJAN, Albedo changes, Milankovitch forcing, and late Quaternary climate changes in the central Andes, Climate Dynamics 14 (1998) 871 – 881.
- [75] M. GROASJEAN, J. QUADE, J. RECH, J. BETANCOURT, Technical Comment, Science 292 (2001) 2391a.
- [76] M. GROSEJEAN, L. NÚÑEZ, A Lateglacial, Erly and Middle Holocen Environments, Human Occupation, and Resourse Use in the Atacama (Notthern Chile), Geoarchology Vol. 9 No. 4 (1994) 271-286
- [77] N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, Chemie der Elemente, 1., korrigierter Nachdruck, VCH, (1990) 1042 ff. / 1107.
- [78] C. A.COULSON, H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. A. 192, 16 (1947).
- [79] K. FUKUI, Accts. Chem. Res. 4, 57 (1971).
- [80] I. FLEMING, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, 1., korrigierter Nachdruck, VCH, (1988) 28-38, 42, 217, 222.
- [81] G. KLOPMANN, J. Amer. Chem. Soc. 90, 223 (1968).
- [82] M. RECHINGER, Beiträge zur Struktur und Reaktivität von hypervalenten Organo-Iodverbindungen, Diss. Universität Erlangen-Nürnberg (1995).

-
- [83] R. VOGT, et al. , Iodine Chemistry and its Role in Halogen Activation and Ozone Loss in the Marine Boundary Layer: A Model Study, *Journal of Atmospheric Chemistry* 32 (1999) 375-395.
- [84] L. CARPENTER, W. STRUNGES, S. PENKETT, P. LISS, Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production, *Journal of Geophysical Research*, Vol 104, No. D1 (1999) 1679-1689.
- [85] O. C. ZAFIRIOU, Reaction of Methyl Halides with seawater and marine aerosols, *Marine Research* Vol. 33, 1 (1975) 75-81.
- [86] J. SEUBERT, Elektrostatische Aktivierung von hypervalenten Iodsystemen, Diss. Universität Erlangen-Nürnberg (1995).
- [87] KIN-YA AKIBA (Editor), Chemistry of Hypervalent Compounds, Wiley-VCH (1998) 327-359.
- [88] M. J. S. DEWAR, W. THIEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899.
- [89] N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, *Chemie der Elemente*, 1. , korrigierter Nachdruck, VCH (1990) 1042 ff. .
- [90] R. KÜMMEL, E. WORCH, Adsorption aus wässrigen Lösungen, 1. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990) 18 ff. .
- [91] E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie, Eine Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 2. , unveränderte Auflage Springer –Verlag (1982) 184-193.
- [92] D. R. LINDE (Editor-in-Chief) *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC 80TH (1999-2000) 5-95.
- [93] P.W. ATKINS, *Physikalische Chemie*, 2. , korrigierter Nachdruck, VCH (1990) Tab. 27-2.
- [94] W. SCHULZ, Zur Kinetik des Überganges von elementarem Iod aus einer wässrigen Lösung in eine Gasphase, Diss. Technische Hochschule Aachen (1995).
- [95] A. F. M. BARTON (Editor-in-Chief) *handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, CRC 2nd (1991) N5,04.
- [96] O. REGEN, *Chemische-technische-Stoffwerte*, Verlag Harri Deutsch Verlag (1987) Tab. 33.
- [97] R. C. RHEW, B. R. MILLER, F. WEISS, Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes, *Nature* Vol. 403 (2000) 292-295.
- [98] Y. YOKOUCHI, et al. ,A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land, *Nature* Vol. 403 (2000) 295-298.
- [99] F. KEPPLER, et al. , Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter, *Nature* Vol. 403 (2000) 298-301
- [100] F. KEPPLER, P. ELSNER, I. FAHIMI, J. PRACHT, H.F. SCHÖLER, Formation of volatile iodinated organic compounds in soil – results from laboratory studies. *Chemosphere Special Issue – Chemosphere* Bd. 52, 2 (2003) 477-484.
- [101] J. M. BAKER, et al. , Emission of CH₃Br, organochlorines, and organoiodines from temperate macroalgae, *Chemosphere – Global Change Science* 3 (2001) 93-106 .
- [102] P. JEFFERS, N. WOLFE, V. NZENGUNG, Green plants: A terrestrial sink for atmospheric CH₃Br, *Geophysical Research Letters*, Vol. 25, No. 1 (1998) 43-46.

- [103] K. REDEKER, et al. , Emission of Methyl Halides and Methan from Rice Paddies, Science, Vol. 290 (2000) 966-969, inkl.
<http://www.sciencemag.org/feature/data/1052822.shl> (8.10.2002)
- [104] S. AMACHI, Y. KAMAGATA, T. KANAGAWA, Y. MURANATSU, Bacteria Mediate Methylation of Iodine in Marine and Terrestrial Environments, Applied and Environmental Microbiology, June (2001) 2718-2722.
- [105] D. SAXENA, S. AOUAD, J. ATTIETH, H. SAINI, Biochemical Characterization of Chloromethan Emission from the Wood-Rotting Fungus *Phellinus pomaceus*, Applied and Environmental Microbiology, June (1998) 2831-2835.
- [106] J. ATTIETH, A. HANSON, H. SAINI, Purification and Characterization of a Novel Methyltransferase Responsible for Biosynthesis of Halomethans and Methanethiol in *Brassica oleracea*, The Journal of Biological Chemistry Vol 260, 16 (1995) 9250-9257.
- [107] G. GOTTSCHALK, Bacteria metabolism, zweite Ausgabe, Springer-Verlag (1986) Kap. 8 und 9.
- [108] R. SASS, F. FISHER, S. LEWIS, M. JUND, F. TURNER, Methane emissions from rice fields: Effect of soil properties, Global Biochemical Cycles, Vol. 8, No. 2 (1994) 135-140.
- [109] J. SHORTER, et al., Rapid degradation of atmospheric methyl bromide in soils, Nature Vol. 377 (1995) 717-719.
- [110] W. L. CHAMEIDES, D. D. DAVIS, J. GEOPHYS. RES. 85, 7383-7398.
- [111] S. A. MANLEY, J. H. MYERS, et al. Marine Chemistry 46 (1994) 361.
- [112] F. LATURNUSA, A. WEGENER, Volatile halocarbons released from Arctic macroalgae, Marine Chemistry, Vol. 55 (3-4) (1996) 359-366.
- [113] L.J. CARPENTER, W.T. STURGES, S.A. PENKETT, P. S. LISS, Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production, Journal of Geophysical Research, Vol. 104, No. D1 (1999) 1679-1689.
- [114] R. M. MOORE, W. GROSZKO, Methyl iodide distribution in the ocean and fluxes to the atmosphere, Journal of Geophysical Research, Vol. 104, No. C5 (1999) 11.163 – 11.171.
- [115] V. W. TRUESDALE, G. NAUSCH, A. BAKER, The distribution of iodine in the Baltic Sea during summer, Marine Chemistry 74 (2001) 87-98.
- [116] CH. SCHNABEL, persönliche Mitteilung / ZSR Universität Hannover, Seminarvortrag (2001).
- [117] S. SZIDAT, A. SCHMIDT, J. HANDL, D. JAKOB, W. BOTSCH, R. MICHEL, H.-A. SYNAL, C. SCHNABEL, M. SUTER, J.M. LÓPEZ-GUTIÉRREZ, W. STÄDE, Iodine-129: Sample preparation, quality control and analyses of pre-nuclear materials and of natural waters from Lower Saxony, Germany. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B172 (2000) 699 - 710.
- [118] C. SCHNABEL et al. , On the origin of ¹²⁹I in rain water near Zürich, Radiochim. Acta 89 (2001) 815-822.
- [119] P. H. SANTOSCHI, J. E. MORAN, S. OKTAY, E. HOEHN, P. SHARMA; ¹²⁹Iodine: A new tracer for surface water/groundwater interaction; IAEA-SM-361/10 (1998).

- [120] R. GUDERIAN (Hrsg.), Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Band 1B: Atmosphäre, Springer-verlag (2000) 1 - 21, 31 - 32, 39.
- [121] M. KRIEWS, Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozessstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/ Meerwasser, Dissertation, Schriftenreihe Angewandte Analytik, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg Nr.15 (1992) 4-6.
- [122] K. A. RAHN et al. , Tropospheric Halogen Gases: Inorganic and Organic Components, Science Vol. 192 (1976) 549 - 550.
- [123] H. WERSHOFEN, Die Bestimmung von Konzentration und chemischer Form der Iodisotope I-129 und I-127 in der Luft der Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe, Dissertation Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (1988).
- [124] S. YOSHIDA, Y. MURAMATSU, Determination of organic, inorganic and particulate iodine in the coastal atmosphere of Japan, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 196, No. 2 (1995) 295 - 302.
- [125] C. P. BIRCH, et al. , ^{129}I in the vicinity of the Sellafield reprocessing plant: The development of an Experimental method to examine the atmospheric behavior of ^{129}I , Portsmouth 1994 proceedings of the 17th IRPA regional congress, Nuclear Technology Publishing (1994) 265 - 268.
- [126] J. P. LODGE, T.L. CHAN, Cascade Impactor Sampling & Data Analysis, American Industrial Hygiene Association (1986) 16, 45-57, 106, 108-109.
- [127] A. BERNER, CH. LÜRZER, Mass Size Distributions of Traffic Aerosols at Vienna, J. Phys. Chem. 84 (1980) 2079 - 2083.
- [128] M. BARAKET, Das dynamische Verhalten von Faserfiltern für feste und flüssige Aerosole, Forschungsbericht Nr. 12, Laboratorium für Energieisotope ETH Zürich, Juris Druck + Verlag Dietikon (1992) 106 - 114, 120 - 122.
- [129] H. WERBER, Einführung in die Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik für Ingenieure, 3. , überarbeitete und erweiterte Auflage, B. G. Teubner Verlag (1992) 115.
- [130] G. GRAVENHORST, The sulphate component in aerosol samples over North Atlantic, Meteor Forsch.-Ergebnisse Reihe B No. 10 (1975) 22 - 31
- [131] R. GUDERIAN (Hrsg.), Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Band 1A: Atmosphäre, Springer-verlag (2000) 76 - 82, 365.
- [132] N. MÖLDERS, Einfache und akkumulierte Landnutzungsänderungen und ihre Auswirkungen auf Evapotranspiration, Wolken- und Niederschlagsbildung, Wissenschaftliche Mitteilungen aus dem Institut für Meteorologie der Universität Leipzig und dem Institut für Troposphärenforschung e. V. Leipzig, Band 15 (1999).
- [133] L. LUCKNER, M. SCHESTAKOW, Migrationsprozesse im Boden- und Grundwasserbereich, VEB Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1986), engl.: Migration processes in the soil and groundwater zone / by Ludwig Luckner and Wsewolod M. Schestakow, Chelsea, Mich. : Lewis Publ., (1991).
- [134] G. KIRCHNER, Transportprozesse von Spurenstoffen in terrestrischen Ökosystemen, Habilitationsschrift Universität Bremen (1997) 1-8, erhältlich unter: <http://lmst02.physik.uni-bremen.de/habil.pdf> (12.04.2001).

- [135] L. KOß, Stand des Wissens zur Sorptionsmodellierung für die Bewertung der Radionuklidmigration in der Sicherheitsanalyse, GSF-Bericht 39/91 /TL 34/91, Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (1991).
- [136] Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung (Hrsg.) CD-ROM: Böden in Niedersachsen (1997), bezug über www.nlfb.de (03.08.2000).
- [137] S. YOSHIDA, Y. MURAMATSU, S. UCHIDA, Soil-Solution Distribution Coefficients, K_{ds} , of I^- and IO_3^- for 68 Japanese Soils, Radiochimica Acta 82, (1998) 293-297.
- [138] J. BORS, Sorption of Radioiodine in Organo-Clays and -Soils, Radiochimica Acta 51, (1990) 139 – 143.
- [139] B. RIEBE, J. BORS, ST. DULTZ, Retardation capacity of organophilic bentonite for anionic fission products, Journal of Contaminant Hydrology 47 (2001) 255-264
- [140] H. J. M. BOWEN, Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, London, England, (1979) 29, zitiert in [152].
- [141] D. R. LINDE (Editor-in-Chief) Handbook of Chemistry and Physics, CRC 80TH (1999-2000), 5-19 / 5-86.
- [142] O. REGEN et al., Chemisch-technische Stoffwerte, Verlag Harri Deutsch (1987) 179.
- [143] P. SCHACHTSCHNABEL, H.-P. BLUME, G. BRÜMMER, K. HARTGE, U. SCHWERTMANN, Scheffer / Schachtschnabel Lehrbuch der Bodenkunde, 14., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Ferdinand Enke Verlag (1998) 56ff, 110, 183 ff. , 202 ff. , 216, 389ff. .
- [144] P. KRAHE, M. GLUGLA, Abfluss und Wasserbilanz der Bundesrepublik Deutschland. Information 1/96 Bundesanstalt für Gewässerkunde Berlin-Koblenz zitiert in [145].
- [145] H. HELLMANN, Lehrbuch der Hydrologie Band2: Qualitative Hydrologie – Wasserbeschaffenheit und Stoff-Flüsse, Gebrüder Borntraeger (1999) 51-52.
- [146] M. JAHUBITH, Chemie und Chemietechnik, Memofix, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1992) 198.
- [147] A. GELLER, Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung, Schriftenreihe Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 7, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1991) Kap. 2.4.2.2 Vergriffen, erhältlich unter: <http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/berichte/abstracts/band07.html> (15.05.2001).
- [148] K. MENGEL, Ernährung und Stoffwechsel der Pflanzen, 3. Auflage G. Fischer Verlag (1968) zitiert in [163] Seite 6.
- [149] W. HAUDE, Zur Bestimmung der Verdunstung auf möglichst einfache Weise, Mitteilung des DWD, Nr. 11, Bad Kissingen (1995) zitiert in [163] Seite 7.
- [150] H. ERNSTBERGER, Einfluss der Landnutzung auf Verdunstung und Wasserbilanz, Verlag Beiträge zur Hydrologie Kirchzarten (1987) 29.
- [151] C.W. FETTER, Applied hydrogeology, third edition, Macmillan College Publishing Company (1994) 33-34.
- [152] E. Pel, Zum Verhalten von Iod im System Boden-Pflanze-Luft, KfK 5118 (1993)57-58, 81-82.

- [153] Y. MURAMATSU, et al. , Tracer experiments on transfer of radioiodine in the soil-rice plant system, *Water, Air and Soil Pollution* 45 (1989) 157-171.
- [154] J. HANDL, A. PFAU, F. W. HUTH, Measurements of ^{129}I in Human and bovine thyroids in Europe – transfer of ^{129}I into the food chain, *Health Physics* 58 No. 5 (1990) 6069-618.
- [155] E. SCHLICHTING, Einführung in die Bodenkunde, 3. durchges. Auflage (1993).
- [156] Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Exkursionsführer Band 90 (1999) ISSN-0343-107x, Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft.
- [157] T. ERNST et al. , ^{129}I und ^{127}I in europäischen Böden, in : R. Michel, M. Täschner, A. Bayer (Hrsg.) Praxis des Strahlenschutzes: - Messen, Modellieren, Dokumentieren -, Tagungsband der 34. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e.V., Kloster Seon, 21. - 25. April 2002, TÜV-Verlag, Köln (2002) 167-174.
- [158] A. F. M. Barton (Editor-in-Chief) handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, CRC 2nd, (1991) N5,04.
- [159] M. Schäfer, Iod-Dynamik im Boden. Dissertation, TU München (1994) 121-133.
- [160] A. MENGEL, Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze (1984)
- [161] S. HARB, Natural and anthropogenic radionuclides in soils, Diss. Universität Hannover – in Vorbereitung.
- [162] A. L. SANCHEZ et al. , High plant uptake of radiocesium from organic soils due to Cs mobility and low soil K content. *Environmental Science and Technology* 33, 16 (1999) 2752-2757.
- [163] S. KRUSE-IRMER, Assoziation von ^{137}Cs mit geobiochemischen Bodenphasen, Diss. Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2002)
- [164] A. SCHMIDT, et al. , On the analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental materials by accelerator mass spectrometry and ion chromatography, *The Science of the Total Environment* 223 (1998) 131-156.
- [165] J. HANDL, A. PFAU, F.W. HUTH, Measurements of ^{129}I in human and bovine thyroids in Europe – transfer of ^{129}I into the food chain, *Health Physics* 58 No. 5 (1990) 609-618.
- [166] L. GIANI, H. HELMERS, Migration of Cesium-137 in typical soils of North Germany ten years after the Chernobyl accident. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 160 (1997) 81-83.
- [167] G. H. RIISE, E. BJÖRNSTAD , H. N. LIEN, D. H. OUGHTON, B. SALBU, A study on radionuclide association with soil components using a sequential extraction procedure. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* 142 (1990) 531-538.
- [168] C. BECKMANN, C. FAAS, Radioactive contamination of soils in Lower Saxony, Germany, after Chernobyl accident. *Analyst* 117 (1992) 525 – 527.
- [169] W. SCHIMMACK, H. FLESSA, K. BUNZL, Vertical migration of Chernobyl – derived radiocesium in Bavarian grassland soil. *Naturwissenschaften* 84 (1997) 204-207.

- [170] K. ROSEN, I. OBORN, H. LONSSJO, Migration of radiocaesium in Swedish soil profiles after the Chernobyl accident, 1987-1995. *Journal of Environmental Radioactivity* 46, 1 (1999) 45-66.
- [171] Z. HÖLGYE, M. MALY, Sources, vertical distribution and migration rates of ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²³⁸Pu and ¹³⁷Cs in grassland soils in three localities of central Bohemia. *Journal of Environmental Radioactivity* 47 (2000) 135-147.
- [172] M. ISAKSSON, B. ERLANDSON, S. MATTSON, A 10-year study of ¹³⁷Cs distribution in soil. *Journal of Environmental Radioactivity* 55, 1 (2001) 47-60.
- [173] D. BARISIC, A. VERTACNIK, S. LULIC, Caesium contamination and vertical distribution in undisturbed soils in Croatia. *Journal of Environmental Radioactivity* 46, 3 (1999) 361-374.
- [174] K. BUNZL, W. SCHIMMACK, M. BELLI, M. RICCARDI, Sequentielle Extraction of fallout radiocesium from the Soil: Small scale and large scale spatial variability. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 226, 1-2 (1997) 47 – 53.
- [175] K. BUNZL, W. KRACKE, G.I. AGAPKINA, A. TIKHOMIROV, A.I. SHEGLOV, Association of Chernobyl-derived ²³⁹+²⁴⁰ Pu, ²⁴¹ Am, ⁹⁰ Sr and ¹³⁷ Cs with different molekular size fraction of organic matter in the soil solution of two grassland soils. *Radiation and Environmental Biophysics* 37 (1998) 195-200.
- [176] S. FORSBERG, K. ROSEN, F. BRÉCHIGNAC, Chemical availability of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr in undisturbed lysimeter soils maintained under controlled and close-toreal conditions. *Journal of Environmental Radioactivity* 54 (2001) 253-265.
- [177] K. BUNZL, W. KRACKE, W. SCHIMMACK, H. FLESSA, Association of fallout ²³⁹+²⁴⁰ Pu and ²⁴¹Am with various soil components in successive layers of grassland soil. *Environmental Science & Technology* 29 (1995) 2513 – 2517.
- [178] M. HAFFELDER, Radiocäsium im Waldökosystem des Hinteren Bayerischen Waldes nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl unter besonderer Berücksichtigung der Äsungspflanzen des Schalenwildes. Diss. Universität Ulm (1995)
- [179] Gewässerkundlicher Monatsbericht des Niedersäsischen Landesamt für Ökologie (NLÖ) Juni (2003) 7, erhältlich unter:
<http://193.218.216.17/crome/projekt6/downloads/d659752.pdf> / www.nloe.de (30.07.2003).
- [180] M. BRAEUNIG, R. FITCH, WinSTAT 3.1 Benutzerhandbuch (Stdentenversion), Springer-Verlag (1998) 83-85.
- [181] DIN 1319, Teil 3, Grundlagen der Messtechnik: Auswertung von Messungen einer einzelnen Messgröße, Messunsicherheit. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1996).
- [182] International Organization for Standardization; Guide to the expression of uncertainty in measurement, corrected and reprinted. ISO, Genf (1995).
- [183] DIN 25 482 Teil 1, Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Zählende Messung ohne Berücksichtigung des Probenbeeinflussungseinflusses. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1989).

-
- [184] S. L. R. ELLISON, M. RÖSSLEIN, A. WILLIAMS; Quantifying uncertainty in analytical measurement, EURACHEM/CITAC Guide. 2nd ed.; EURACHEM, c/o Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (2000).
- [185] Beiblatt 1 zu DIN 25 482 Teil 1, Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Zählende Messung ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses – Erläuterungen und Beispiele. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1992).
- [186] ISO/FDIS 11 929, Teil 1, Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements, Part 1: Fundamentals and applications to counting measurements without the influence of sample treatment. International Organization for Standardization, Genf (1999).
- [187] DIN 25 482 Teil 6, Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Zählende Messungen mit Berücksichtigung des Probenbehandlungs- und Geräteinflusses. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1993).
- [188] Beiblatt 1 zu DIN 25 482 Teil 6, Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Zählende Messungen mit Berücksichtigung des Probenbehandlungs- und Geräteinflusses – Erläuterungen und Beispiele. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1998).
- [189] ISO/FDIS 11 929, Teil 2, Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements, Part 2: Fundamentals and applications to counting measurements with the influence of sample treatment. International Organization for Standardization, Genf (1999).
- [190] DIN 25 482 Teil 10, Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Allgemeine Anwendungen. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (2000).
- [191] ISO/FDIS 11 929, Teil 7, Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements, Part 7: Fundamentals and general applications. International Organization for Standardization, Genf (1999).
- [192] R. MICHEL, Quality assurance of nuclear analytical techniques based on Bayesian characteristic limits. *J. Radioanal. Chem.* 245 (2000) 137-144.
- [193] K. WEISE, Bayesian-statistical decision threshold, detection limit and confidence interval in nuclear radiation measurement. *Kerntechnik* 63 (1998) 214-224.
- [194] K. DOERFFEL, Statistik in der analytischen Chemie, 3. Aufl.; VCH, Weinheim (1984).
- [195] DIN 32 645, Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze - Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1994).
- [196] R.M. BARNETT et al. , Review of particle physics; *Phys. Rev. D* 54 (1996) 1-708.
- [197] E.T. JAYNES, Prior probabilities. *IEEE Trans. Sys. Sci. Cybern.* SSC-4 (1968) 227-241.
- [198] S. SZIDAT, ZSR Laborjournal 7.5.98 / 15.10.98 / 18.3.99 / 29.9.99 / 1.3.00.

- [199] M4: Common Technical Document. Modules IIA, IIB Nonclinical, Module III, Quality, Modules IV, Nonclinical Module V, Efficacy. International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use report PB2000-104096 (1999).
- [200] T. MAJEWSKI, Spurenbestimmung metallischer Verunreinigungen in γ -TiAl und den hochreinen Ausgangsmaterialien Al und Ti mittels ICP-Massenspektrometrie, Diss. Universität Hannover (2002).
- [201] EN ISO 8402, Deutsche Fassung, Qualitätsmanagement, Begriffe (1995).
- [202] P. C. MEIER, R. E. ZÜND, Statistical Methods in Analytical Chemistry, Second Edition, Wiley & Sons, Inc (2000) 98.
- [203] A. BERNER, Ein fünfstufiger Kaskadenimpaktor zur Messung der Massen-Größen-Verteilung von Aerosolen, Chemie-Ingenieur-Technik Vol. 50 Heft 5 (1978) 399 ff..
- [204] W. HINDS, Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles, 2nd ed, John Wiley & Sons, Inc. (1999) 133.
- [205] A. BERNER, CH. LÜRZER et al., The size distribution of the Urban Aerosol in Vienna, The Science of the Total Environment, 13 (1979) 245-261
- [206] J.P. LODGE, T. CHAN, Cascade Impactor Sampling & Data Analysis, American Industrial Hygiene Association Monograph Series (1986) 103-125.
- [207] J. HANDL et al., teilweise veröffentlicht in R. MICHEL, J. HANDL et al. Iodine-129 in Soils from Northern Ukraine and the Retrospective Dosimetry of the Iodine-131 Exposure after the Chernobyl Accident. The Science of the Total Environment (2003) in Vorbereitung
- [208] NICOLAS G. et al. , Partitioning of ¹²⁷I and ¹²⁹I in an unconfined glaciofluvial aquifer on the Canadian shield, Radiochim. Acta 90 (2002) 469–478.
- [209] M. J. M. Wagner, Mittelschwere Radionuklide: Neue Nachweismethoden und Anwendungen von Nickel-59, Zinn-126 und Iod-129; Diss. ETH Zürich (1995).
- [210] M. ELSHOLZ, H. BERGER, Oberirdische Gewässer Nr. 6/98 Hydrologische Landschaften im Raum Niedersachsen, Veröffentlichung des Niedersächsischen Landesamts für Ökologie (1998).
Übersichtskarten erhältlich unter: www.nloe.de/
http://193.218.216.17/crome/projekt6/downloads/D619194_1.pdf (12.06.03)

Anhang

A. 2 Einführung in die ^{129}I -Radioökologie

A. 2.3 Der zeitliche Verlauf der ^{129}I -Emissionen

Tab. A. 2.3-1/2: Entwicklung der gasförmigen und flüssigen Emissionen der westeuropäischen Wiederaufbereitungsanlagen

Jahr	gasförmige ^{129}I -Emissionen				flüssige ^{129}I -Emissionen						^{129}I -Emissionen
	gesamt gas		Sellafield	La Hague	gesamt flüssig		Sellafield	La Hague		gesamt	
	kg a ⁻¹	GBq a ⁻¹	GBq a ⁻¹	GBq a ⁻¹	kg a ⁻¹	TBq a ⁻¹	TBq a ⁻¹	kg a ⁻¹	TBq a ⁻¹	kg a ⁻¹	kg a ⁻¹
1952-1965	3,38	22,01									47,13
1966	3,38	22,09			3,29	0,02	0,02	3,20	0,001	0,09	6,67
1967	3,40	22,24			6,97	0,05	0,04	6,70	0,002	0,27	10,37
1968	3,48	22,78			11,11	0,07	0,07	10,20	0,006	0,91	14,59
1969	3,49	22,79			27,82	0,18	0,18	26,90	0,006	0,92	31,30
1970	3,44	22,52			17,20	0,11	0,11	16,60	0,004	0,60	20,65
1971	3,58	23,42			19,52	0,13	0,12	17,90	0,011	1,62	23,10
1972	3,67	24,02			25,64	0,17	0,15	23,30	0,015	2,34	29,31
1973	3,66	23,92			11,00	0,07	0,06	8,80	0,014	2,20	14,66
1974	4,21	27,52			29,23	0,19	0,15	22,80	0,042	6,42	33,43
1975	4,15	27,12			18,05	0,12	0,08	12,10	0,039	5,95	22,20
1976	4,15	27,12			27,68	0,18	0,16	24,04	0,024	3,64	31,83
1977	3,09	20,21			23,69	0,15	0,11	16,84	0,045	6,85	26,79
1978	2,72	17,81			21,60	0,14	0,07	11,34	0,067	10,26	24,32
1979	3,73	24,42			29,48	0,19	0,12	18,38	0,073	11,10	33,21
1980	9,49	62,04			35,05	0,23	0,14	21,44	0,089	13,61	44,53
1981	5,63	36,82			44,70	0,29	0,19	29,10	0,102	15,60	50,33
1982	7,34	48,03			33,67	0,22	0,10	15,32	0,12	18,35	41,01
1983	7,34	48,03			55,56	0,36	0,20	30,64	0,16	24,92	62,90
1984	8,72	57,04			43,16	0,28	0,10	15,33	0,18	27,83	51,88
1985	6,43	42,03			61,21	0,40	0,10	15,34	0,30	45,87	67,64
1986	6,27	41,03			54,02	0,35	0,12	18,39	0,23	35,63	60,29
1987	5,05	33,02			64,42	0,42	0,10	15,34	0,32	49,08	69,47
1988	6,89	45,03			50,50	0,33	0,13	19,61	0,20	30,89	57,39
1989	7,80	51,03			65,81	0,43	0,17	25,75	0,26	40,06	73,61
1990	4,59	30,02			67,33	0,44	0,11	17,33	0,33	50,00	71,92
1991	5,36	35,02			94,88	0,62	0,17	25,31	0,46	69,57	100,24
1992	4,59	30,02			84,16	0,55	0,07	10,92	0,48	73,24	88,75
1993					123,95	0,81	0,16	25,18	0,65	98,78	123,95
1994	7,04	46,03	25	21,03	192,79	1,26	0,16	24,46	1,12	171,25	199,83
1995	7,96	52,03	20	32,03	267,76	1,75	0,25	38,23	1,53	233,94	275,72
1996	9,64	63,04	25	38,04	322,84	2,11	0,41	62,69	1,69	258,41	332,48
1997	6,31	41,27	25	16,27	328,20	2,15	0,52	79,51	1,63	248,69	334,51
1998	6,42	41,97	27	14,97	356,96	2,33	0,55	84,10	1,78	272,86	363,37
1999	4,97	32,51	25,3	7,21	353,46	2,31	0,49	74,16	1,83	279,30	358,43
2000	4,86	31,80	25	6,80			0,47	71,87			4,86
2001	3,62	23,66	20	3,66			0,63	96,33			3,62
2002				6,47							
Summe	kg	TBq			kg	TBq					Kg
	234	1,53			2972	19,4					3206

Quellen: siehe nächste Seite

Sellafield gasförmige und flüssige Emissionen 1952-92 [4]

Sellafield gasförmige und flüssige Emissionen seit 1994 bis 2000 [7]

La Hague gasförmige und flüssige Emissionen bis 1996 [6]

La Hague gasförmige und flüssige Emissionen 1997 bis 1998 [8]

La Hague gasförmige Emissionen 1999 bis 2002 [3]

A. 2.4 Die Entwicklung der ¹²⁹I-Immissionen

Tab. A. 2.4-1: ¹²⁹I-Immissionen in Algen im Vergleich zu den flüssigen ¹²⁹I-Emissionen in Westeuropa [32] [33] [34]

Jahr	Immissionen in ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I-Verhältnissen 10 ⁻⁸				Emissionen ¹⁾
	Klingt	Utsira	Bornholm	Roskild	kg
1980		2,6			44,5
1981		2,0			50,3
1982		1,9			41,0
1983		2,5			62,9
1984		2,7			51,9
1985		4,2			67,6
1986	4,4	4,1			60,3
1987	4,4	3,8			69,5
1988	3,7	5,3			57,4
1989	5,1	4,3			73,6
1990	4,6	5,3			71,9
1991	4,6	4,9			100,2
1992	6,4	5,5			88,8
1993	9,5	7,9			124,0
1994	11,9	15,6			199,8
1995	15,2	18,5	2,9	7,9	275,7
1996	17,3		2,5		332,5
1997	30,6		3,2	7,6	334,5
1998	35,6		3,5	9,1	363,4
1999	37,1		4,9		358,4

¹⁾ Emissionen entsprechend Tabelle 2.3-1/2 Seite 273

A. 5 Untersuchungen an prä nuklearen Iod-Präparaten

A. 5.2 Die Iod-Quelle der Präparate

A. 5.2.1 Weltweit industriell nutzbare Iod-Vorkommen vor dem Jahre 1940

Tab. A. 5.2-1: Exportaufkommen am Weltmarkt vor 1930 nach O. STUTZER [66]

Jahr	Chile		Japan		Java		Frankreich		England		Norwegen	
	t a ⁻¹	Anteil global	t a ⁻¹	Anteil global	t a ⁻¹	Anteil global	t a ⁻¹	Anteil global	t a ⁻¹	Anteil global	t a ⁻¹	Anteil global
1880	84	100%										
1890	201	100%										
1900	326	93%			26	7%						
1910	590	100%										
1916	1323	100%										
1920	350	69%	75	15%			45	9%	37	7%		
1924	598	75%	51	6%	38	5%	54	7%	47	6%	4	1%
1925	569	74%	61	8%	56	7%	55	7%	25	3%	5	1%
1926	1132	90%	63	5%	67	5%						
1927	871	81%	140	13%	65	6%						
1928	788	80%	125	13%	74	8%						
1929	1188	91%	115	9%								

A. 5.3 Das Iod der Atacama-Wüste

A. 5.3.3 Iodgewinnung und Iodverteilung

Tab. A. 5.3-1: Verhältnisse der im wasserlöslichen Anteil der Caliche enthaltenen Ionen an unterschiedlichen Abbauorten [71]

	Iodat	Iod ges.	Chlorid	Chlorat	Chlor ges.	Sulfat	Nitrat	Calcium
Jahr	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
1908	0,14	0,0023	14,97		15,0	2,38	44,46	0,36
1910	0,08	0,0012	12,92	0,56	12,9	2,72	49,65	0,14
1934	0,004	0,0002	11,11	0,57	11,1	3,47	17,67	1,06
1934	0,04	0,0033	4,73	0,4	4,7	2,69	8,77	1
1935	0,061	0,0070	3,87	0,035	3,9	6,6	6,35	1,15
1951	0,068	0,0074	7,07	0,027	7,1	12,43	6,66	2,27
1966	0,04	0,0009	21,84	0,25	21,8	8,3	32,63	0,32
	berechnete Verhältnisse:				Chlor/ Iod	Sulfat/ Iod	Nitrat/ Iod	Calcium/ Iod
Jahr					-	-	-	-
1908					6552	1042	19459	158
1910					11051	2327	42469	120
1934					67641	21126	107580	6454
1934					1429	813	2650	302
1935					555	947	911	165
1951					954	1678	899	306
1966					24554	9332	36685	360

A. 5.5 Ergebnis der AMS-Messungen

Tab. A. 5.5-1/1: Messwerte aller Proben von 1918

Probe	Messergebnisse				Normierung				Ergebnis		
	^{129}I -Ereignisse	Ionenstrom-Detektor	Messzeit	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis	Wurzel Messzeit	$\frac{A}{\bar{A}}$	$\frac{D}{\bar{D}}$	(C-E)	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis (C·E·F)	Wichtung (C ² ·G)	$\frac{1}{\sqrt{N}}$
	-	µA	Zyklen	10 ⁻¹³	$\sqrt{\text{Zyklen}}$	-	-	-	10 ⁻¹³		
Abk.:	N	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Iod-tinktur A	5	500	10	1,569	3,16	0,8189	0,90	0,74	1,207	0,182	3,85
	4	601	10	1,228	3,16	0,9844	0,90	0,89	1,135	0,134	3,70
	10	634	10	3,136	3,16	1,0384	0,90	0,94	3,058	0,921	9,75
	74	776	90	2,116	9,48	1,2710	2,71	3,44	7,577	1,540	264,98
	3	381	10	1,229	3,16	0,6240	0,90	0,56	0,720	0,085	1,76
Iod-Sublimat A	9	429	10	3,285	3,16	0,7027	0,90	0,63	2,168	0,684	5,94
	5	519	10	1,412	3,16	0,8501	0,90	0,77	1,127	0,153	3,99
	5	352	10	2,218	3,16	0,5765	0,90	0,52	1,201	0,256	2,70
	3	399	10	1,173	3,16	0,6535	0,90	0,59	0,720	0,081	1,84
	8	534	10	2,243	3,16	0,8746	0,90	0,79	1,842	0,397	6,57
Iod-tinktur B	98	852	67	2,478	8,18	1,3955	2,33	3,26	8,406	2,000	332,44
	8	403	10	3,098	3,16	0,6601	0,90	0,60	1,920	0,571	4,96
	5	450	10	1,739	3,16	0,7370	0,90	0,66	1,204	0,201	3,46
	3	569	10	0,750	3,16	0,9320	0,90	0,84	0,656	0,047	2,63
	7	347	10	3,157	3,16	0,5683	0,90	0,51	1,685	0,511	3,74
Iod-tinktur A	8	391	10	3,209	3,16	0,6404	0,90	0,58	1,930	0,595	4,81
	14	557	10	3,565	3,16	0,9123	0,90	0,82	3,054	1,046	12,00
	6	749	10	1,608	3,16	1,2268	0,90	1,11	1,853	0,286	6,91
	17	920	10	3,468	3,16	1,5068	0,90	1,36	4,908	1,635	24,06
	15	940	10	2,997	3,16	1,5396	0,90	1,39	4,333	1,247	21,69
Iod-Sublimat B	8	658	10	2,604	3,16	1,0777	0,90	0,97	2,636	0,659	8,10
	2	737	10	0,545	3,16	1,2071	0,90	1,09	0,618	0,032	2,27
	9	767	10	2,201	3,16	1,2563	0,90	1,13	2,597	0,549	10,62
	12	736	10	3,069	3,16	1,2055	0,90	1,09	3,474	1,024	13,59
	6	588	10	2,173	3,16	0,9631	0,90	0,87	1,965	0,410	5,43
Iod-Sublimat B	2	602	10	0,646	3,16	0,9860	0,90	0,89	0,598	0,037	1,85
	7	618	10	2,144	3,16	1,0122	0,90	0,91	2,038	0,420	6,65
	5	787	10	1,232	3,16	1,2890	0,90	1,16	1,491	0,176	6,05
	2	913	10	0,467	3,16	1,4954	0,90	1,35	0,656	0,029	2,81
	1	451	10	0,434	3,16	0,7387	0,90	0,67	0,301	0,013	0,69
Iod-Sublimat B	11	673	10	3,065	3,16	1,1023	0,90	0,99	3,173	0,934	11,39
	8	650	10	2,311	3,16	1,0646	0,90	0,96	2,311	0,513	8,00
	1	665	10	0,344	3,16	1,0892	0,90	0,98	0,352	0,012	1,02
Mittelwerte	\bar{A} : 611			\bar{D} : 3,51				\bar{H} : 2,12	\bar{I} : 0,527		
									$\sqrt{\frac{\bar{I} - \bar{H}^2}{N}}$	$\frac{1}{\sqrt{\sum J}}$	
absolute Messunsicherheit:									±0,15		
relative Messunsicherheit:									±7,17%	±3,61%	

Tab. A. 5.5-1/2: Messwerte Probe Iodtinktur A von 1918

Probe	Messergebnisse				Normierung				Ergebnis		
	¹²⁹ I- Ereignisse	Ionen- strom- Detektor	Mess- zeit	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhält- nis	Wurzel Mess- zeit	$\frac{A}{\bar{A}}$	$\frac{D}{\bar{D}}$	(C·E)	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältn- is (C·E·F)	Wich- tung (C ² ·G)	$\frac{1}{\sqrt{N}}$
	-	µA	Zyklen	10 ⁻¹³	$\sqrt{\text{Zyklen}}$	-	-	-	10 ⁻¹³		
Abk.:	N	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Iod- tinktur A	5	500	10	1,569	3,16	0,77	0,85	1,214	1,027	0,016	3,27
	4	601	10	1,228	3,16	0,93	0,85	1,142	0,967	0,012	3,15
	10	634	10	3,136	3,16	0,98	0,85	3,077	2,604	0,082	8,30
	74	776	90	2,116	9,49	1,20	2,54	2,541	6,451	0,137	225,62
	3	381	10	1,229	3,16	0,59	0,85	0,725	0,613	0,008	1,50
	9	429	10	3,285	3,16	0,66	0,85	2,181	1,846	0,061	5,06
	5	519	10	1,412	3,16	0,80	0,85	1,134	0,960	0,014	3,40
	6	749	10	1,608	3,16	1,16	0,85	1,864	1,577	0,025	5,89
	17	920	10	3,468	3,16	1,42	0,85	4,938	4,179	0,145	20,48
	15	940	10	2,997	3,16	1,45	0,85	4,360	3,690	0,111	18,47
8	658	10	2,604	3,16	1,02	0,85	2,652	2,244	0,058	6,89	
Mittelwerte	\bar{A} :				\bar{D} :				\bar{H} :	\bar{I} :	
	646				3,74				2,38	0,061	
									$\sqrt{\frac{\bar{I} - \bar{H}^2}{N}}$	$\frac{1}{\sqrt{\sum J}}$	
									absolute Messunsicherheit:	±0,19	
									relative Messunsicherheit:	±8,12%	±5,75%

Tab. A. 5.5-1/3: Messwerte Probe Iodtinktur B von 1918

Probe	Messergebnisse				Normierung				Ergebnis		
	¹²⁹ I- Ereignisse	Ionen- strom- Detektor	Mess- zeit	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhält- nis	Wurzel Mess- zeit	$\frac{A}{\bar{A}}$	$\frac{D}{\bar{D}}$	(C·E)	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältn- is (C·E·F)	Wich- tung (C ² ·G)	$\frac{1}{\sqrt{N}}$
	-	µA	Zyklen	10 ⁻¹³	$\sqrt{\text{Zyklen}}$	-	-	-	10 ⁻¹³		
Abk.:	N	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Iod- tinktur B	8	403	10	3,098	3,16	0,65	1	2,013	2,013	0,062	5,20
	5	450	10	1,739	3,16	0,73	1	1,262	1,262	0,022	3,63
	3	569	10	0,75	3,16	0,92	1	0,688	0,688	0,005	2,75
	2	602	10	0,646	3,16	0,97	1	0,627	0,627	0,004	1,94
	7	618	10	2,144	3,16	1,00	1	2,136	2,136	0,046	6,97
	5	787	10	1,232	3,16	1,27	1	1,563	1,563	0,019	6,34
	2	913	10	0,467	3,16	1,47	1	0,687	0,687	0,003	2,94
Mittelwerte	\bar{A} :				\bar{D} :				\bar{H} :	\bar{I} :	
	620				3,16				1,28	0,023	
									$\sqrt{\frac{\bar{I} - \bar{H}^2}{N}}$	$\frac{1}{\sqrt{\sum J}}$	
									absolute Messunsicherheit:	±0,31	
									relative Messunsicherheit:	±24,1%	±18,3%

Tab. A. 5.5-1/4: Messwerte Probe Iodid/Iodat-Sublimat A von 1918

Probe	Messergebnisse				Normierung				Ergebnis		
	¹²⁹ I- Ereignisse	Ionen- strom- Detektor	Mess- zeit	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhält- nis	Wurzel Mess- zeit	$\frac{A}{\bar{A}}$	$\frac{D}{\bar{D}}$	(C·E)	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältn is (C·E·F)	Wich- tung (C ² ·G)	$\frac{1}{\sqrt{N}}$
	-	µA	Zyklen	10 ⁻¹³	$\sqrt{\text{Zyklen}}$	-	-	-	10 ⁻¹³		
Abk.:	N	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Iod-Sub- limat A	5	352	10	2,218	3,16	0,57	0,83	1,258	1,050	0,233	2,37
	3	399	10	1,173	3,16	0,64	0,83	0,754	0,629	0,074	1,61
	8	534	10	2,243	3,16	0,86	0,83	1,930	1,610	0,361	5,74
	98	852	67	2,478	8,19	1,37	2,16	3,402	7,347	1,821	290,55
	2	737	10	0,545	3,16	1,19	0,83	0,647	0,540	0,029	1,98
	9	767	10	2,201	3,16	1,24	0,83	2,720	2,269	0,500	9,28
	12	736	10	3,069	3,16	1,19	0,83	3,640	3,037	0,932	11,87
	6	588	10	2,173	3,16	0,95	0,83	2,059	1,718	0,373	4,74
Mittelwerte	\bar{A} :				\bar{D} :				\bar{H} :	\bar{I} :	
	621				3,79				2,27	0,540	
									$\sqrt{\frac{\bar{I} - \bar{H}^2}{N}}$	$\frac{1}{\sqrt{\sum J}}$	
									absolute Messunsicherheit:	±0,17	
									relative Messunsicherheit:	±7,42%	±5,52%

Tab. A. 5.5-1/5: Messwerte Probe Iodid/Iodat-Sublimat B von 1918

Probe	Messergebnisse				Normierung				Ergebnis		
	¹²⁹ I- Ereignisse	Ionen- strom- Detektor	Mess- zeit	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhält- nis	Wurzel Mess- zeit	$\frac{A}{\bar{A}}$	$\frac{D}{\bar{D}}$	(C·E)	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältn is (C·E·F)	Wich- tung (C ² ·G)	$\frac{1}{\sqrt{N}}$
	-	µA	Zyklen	10 ⁻¹³	$\sqrt{\text{Zyklen}}$	-	-	-	10 ⁻¹³		
Abk.:	N	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Iod-Sub- limat B	7	347	10	3,157	3,16	0,21	1	2,054	2,054	0,648	4,55
	8	391	10	3,209	3,16	0,24	1	2,352	2,352	0,755	5,86
	14	557	10	3,565	3,16	0,37	1	3,723	3,723	1,327	14,62
	1	451	10	0,434	3,16	0,04	1	0,367	0,367	0,016	0,85
	11	673	10	3,065	3,16	0,39	1	3,867	3,867	1,185	13,88
	8	650	10	2,311	3,16	0,28	1	2,816	2,816	0,651	9,75
	1	665	10	0,344	3,16	0,04	1	0,429	0,429	0,015	1,25
	Mittelwerte	\bar{A} :				\bar{D} :				\bar{H} :	\bar{I} :
	533				3,16				2,23	0,657	
									$\sqrt{\frac{\bar{I} - \bar{H}^2}{N}}$	$\frac{1}{\sqrt{\sum J}}$	
									absolute Messunsicherheit:	±0,48	
									relative Messunsicherheit:	±24,4%	±14,0%

Tab. A. 5.5-1/6: Messwerte Probe Diiodtryosin von 1935 nicht blankkorrigiert

Probe	Messergebnisse				Normierung				Ergebnis		
	¹²⁹ I- Ereignisse	Ionen- strom- Detektor	Mess- zeit	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhält- nis	Wurzel Mess- zeit	$\frac{A}{\bar{A}}$	$\frac{D}{\bar{D}}$	(C·E)	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältn- is (C·E·F)	Wich- tung (C ² ·G)	$\frac{1}{\sqrt{N}}$
	-	µA	Zyklen	10 ⁻¹³	$\sqrt{\text{Zyklen}}$	-	-	-	10 ⁻¹³		
Abk.:	N	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Diiod- tryosin	7	484	10	2,260	3,16	0,91	1	2,055	2,055	0,465	6,37
	12	454	10	4,908	3,16	0,85	1	4,187	4,187	2,055	10,24
	4	485	10	1,653	3,16	0,91	1	1,506	1,506	0,249	3,65
	8	312	10	4,038	3,16	0,59	1	2,367	2,367	0,956	4,69
	9	366	10	3,864	3,16	0,69	1	2,657	2,657	1,027	6,19
	14	457	10	4,503	3,16	0,86	1	3,867	3,867	1,741	12,02
	7	634	10	2,158	3,16	1,19	1	2,571	2,571	0,555	8,34
	10	621	10	3,061	3,16	1,17	1	3,572	3,572	1,093	11,67
	10	731	10	2,580	3,16	1,37	1	3,544	3,544	0,914	13,74
	14	778	10	3,861	3,16	1,46	1	5,644	5,644	2,179	20,47
Mittelwerte	\bar{A} :				\bar{D} :				\bar{H} :	\bar{I} :	
	533				3,16				3,20	1,1123	
									$\sqrt{\frac{\bar{I} - \bar{H}^2}{N}}$	$\frac{1}{\sqrt{\sum J}}$	
									absolute Messunsicherheit:	±0,32	±0,32
									relative Messunsicherheit:	±9,95%	±10,1%

Tab. A. 5.5-1/7: Blankkorrektur der Probe Diiodtryosin von 1935

	Probe	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältnis		¹²⁹ I	Träger Woodward-Iod	
		10 ⁻¹³	± %	fg	mg	± %
A	Blank ¹⁾	2,32	25,5	0,75	6,05	10
	Diiodtryosin	3,20	10,1	2,18	-	-
	Diff			1,43	6,05	10
Normierung						
		10 ⁻¹³	± %	fg	mg	± %
B	Blankabzug	2,356		1,43	6,05	10
C ²⁾	Diiodtryosin ²⁾	3,595		2,18	6,05	10
D	A/B	1,125				
B/D	Korr. Diiod- tryosin	2,09	29,2			

¹⁾ 50 ml Reinstwasser mit Woodward-Iod-Träger

der Oxidation/Reduktion und Festphasenextraktion ausgesetzt

²⁾ Berechneter Wert für die Festphasenextraktion bei hypothetischer Zugabe von Woodward-Iod als Träger (entspricht Blank).

A. 5.6 Bewertung als pränukleares $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis

A. 5.6.1 Ermitteltes pränukleares Verhältnis im Vergleich mit Literaturdaten

Tab. A. 5.6-1: Berechnung der Einschusszeit korrigierten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse (Reihenfolge Tab. 5.6-2)

Ort	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	mittleres Einschluss- alter	B geteilt durch ^{129}I - Halbwertszeit	C^2	$A+(A \cdot C^2)$ korrigiertes $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis
	10^{-12}	Ma	-	-	10^{-12}
Abk.:	A	B	C		
Louisiana	0,26	15	0,96	0,91	0,5
Louisiana	0,07	170	10,83	117,25	8,3
Utah	0,83	309	19,68	387,36	322,3
Railroad Vally	2,22	15	0,96	0,91	4,2
Kalifornien	4,1	10	0,64	0,41	5,8
Utah	0,6	309	19,68	387,36	233,0
Utah	0,43	15	0,96	0,91	0,8
Oklahoma	0,04	300	19,11	365,13	14,6

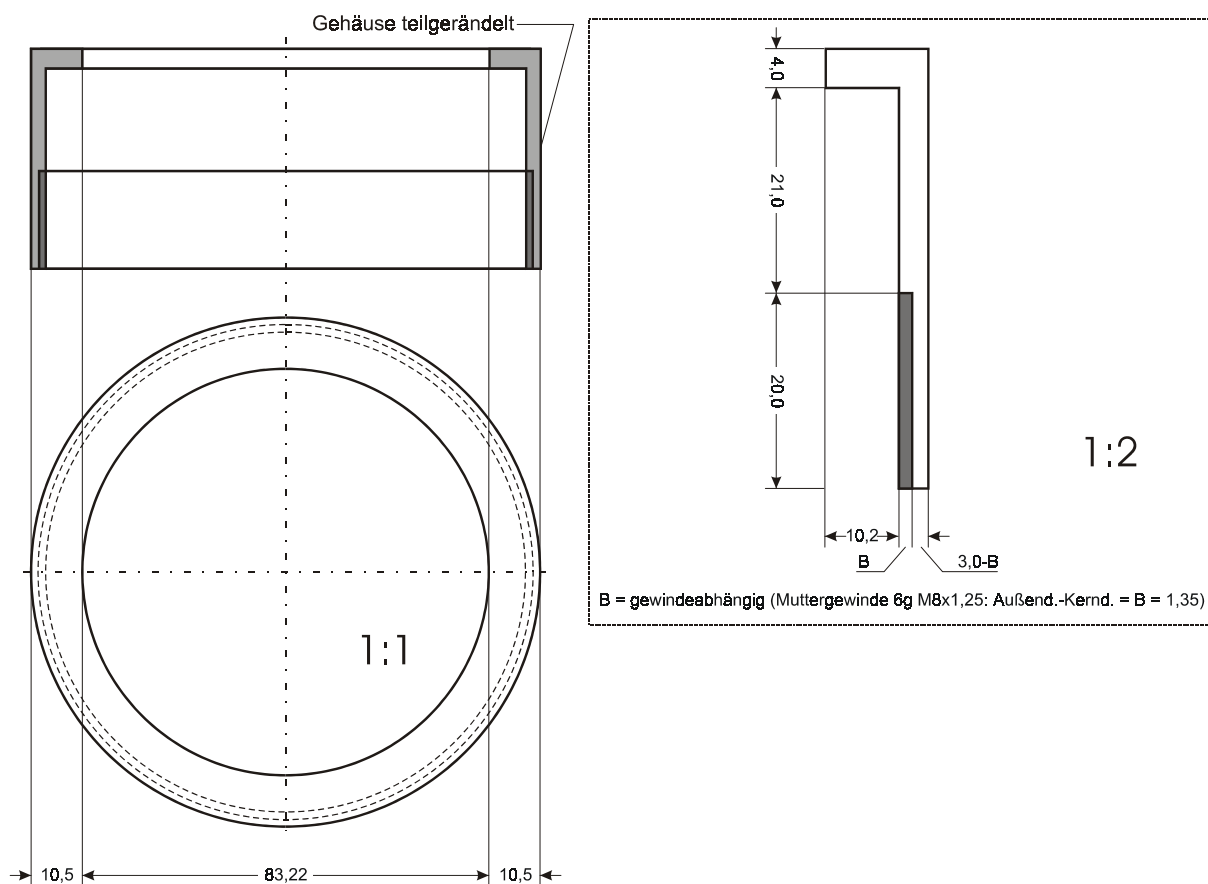
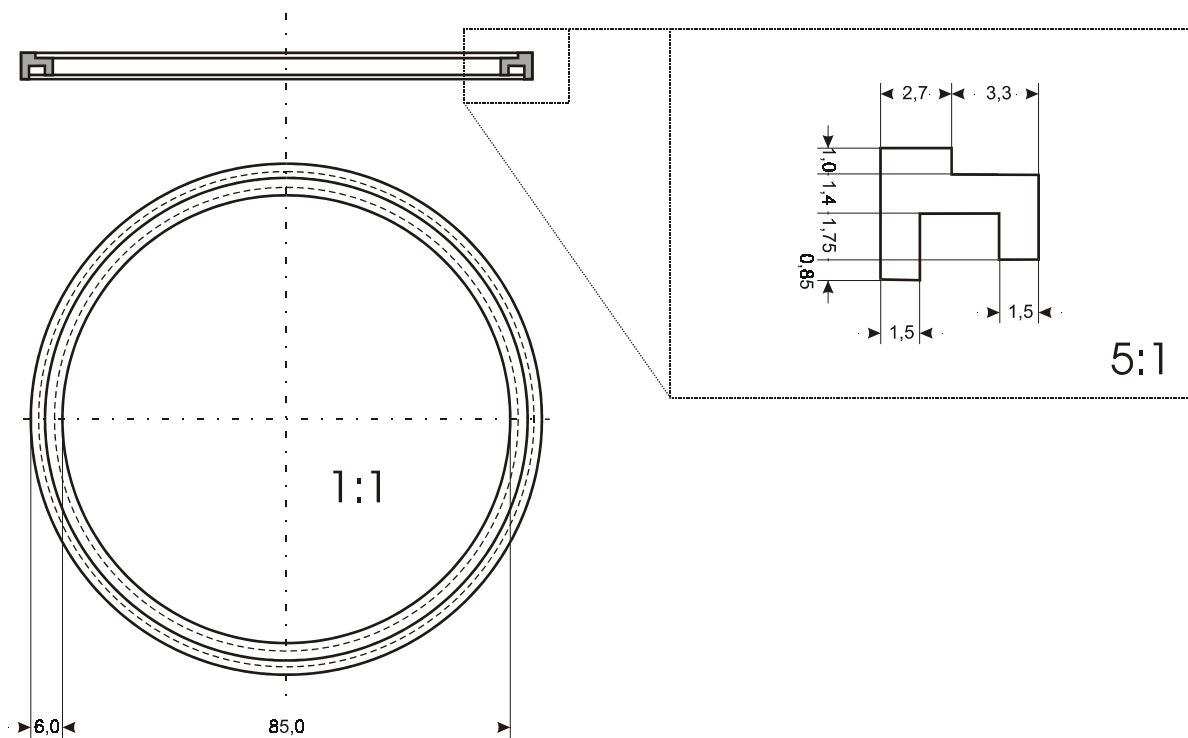


Bild 8.2-4/2: Gehäusewandung für anorganisch/organisch selektive Filter



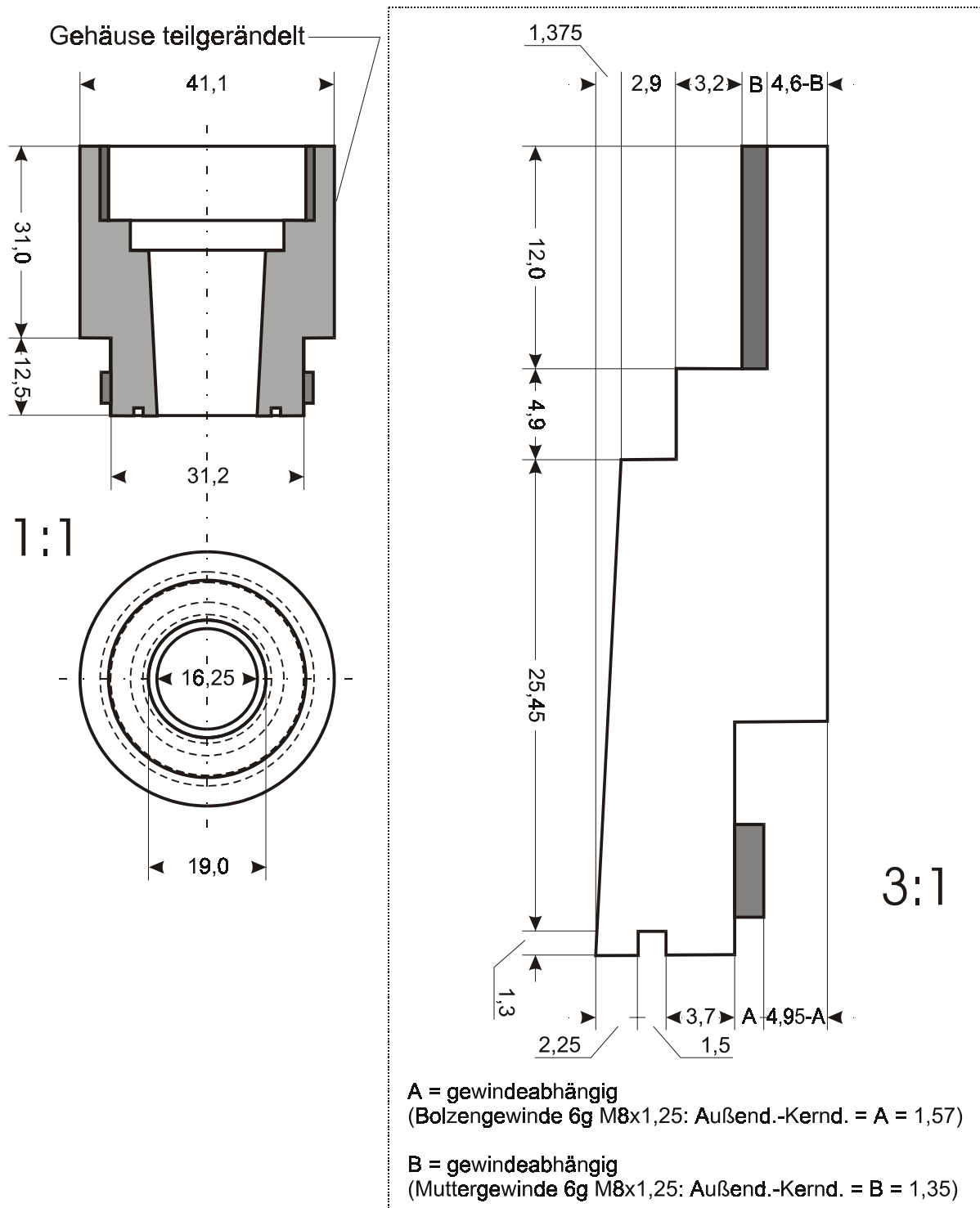


Bild 8.2-4/5: Gehäuse für Aktivkohle in PTFE-Schliffhülle mit Griffbund (NS 19/26)

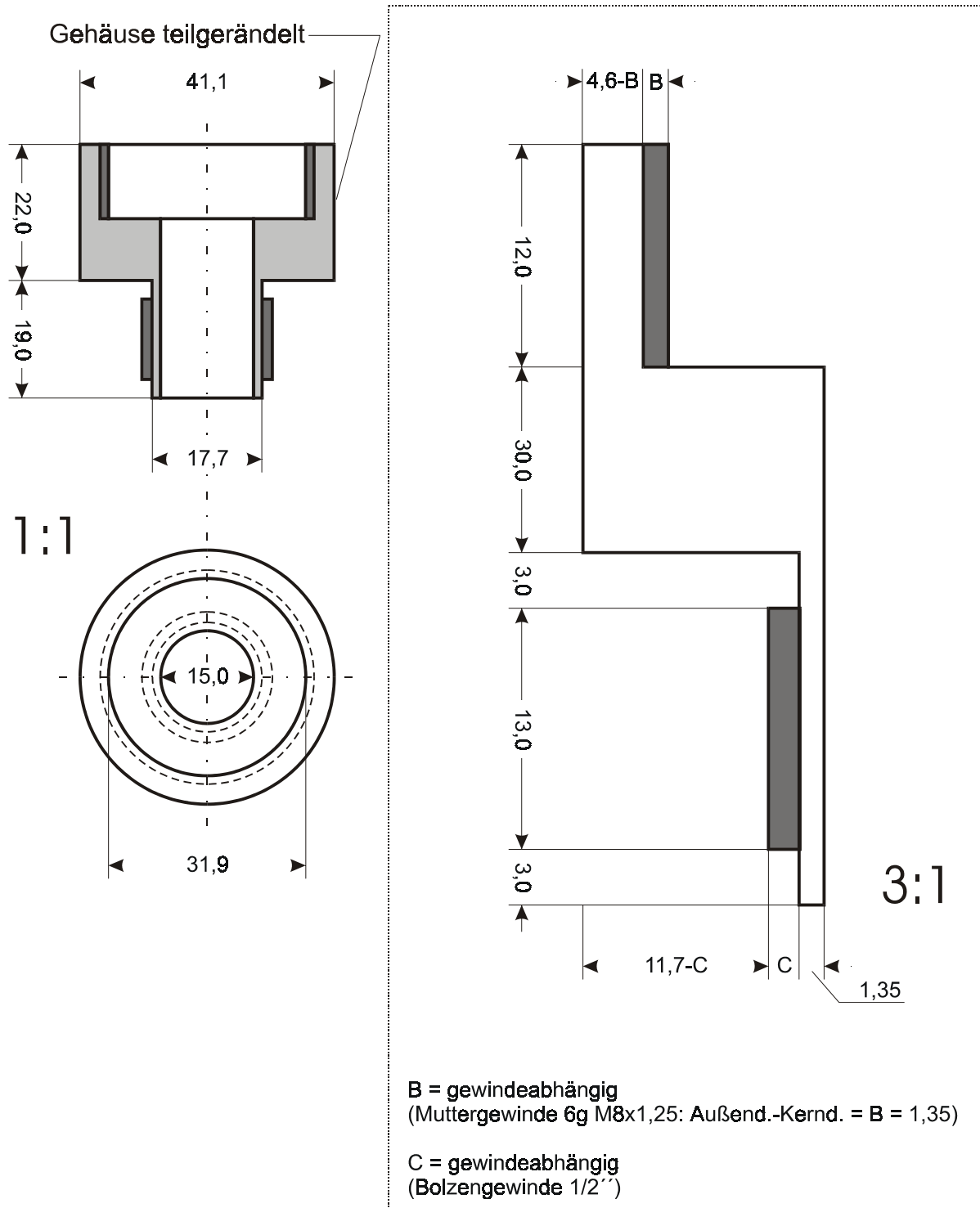


Bild 8.2-4/5: Verbindungsstück zwischen Aktivkohleeinheit und Kugelventil

A. 8.2.6 Ergebnisse der Aerosolmessungen**Tab A. 8.2-5/1: Filtermaterialeinwaage Messung Föhr**

Filtermaterial	Einwaage in g
Filterscheiben Impaktor	1,9788 ± 0,00002
Filter oben Filter Mitte Filter unten	0,8226 ± 0,0317 ¹⁾
Aktivkohle oben	0,9602 ± 0,0002
Aktivkohle unten	1,0106 ± 0,0002

¹⁾ Mittelwertbildung aus 20 Wägungen gleicher Filter einer Charge

Tab. A. 8.2-5/2: Aerosolmessung Föhr (¹²⁷I- und ¹²⁹I- Blank Berechnung)

	¹²⁹ I ohne Blankabzug	Blank Filter- material	Blank Filterim- prägnierung	Blank Geräte	Σ Blank	¹²⁹ I nach Blankabzug
	fg	fg	fg	fg	fg	fg
Impaktor	576,7 ± 41,8	2,73 ± 0,40	0,20 ± 0,07	0,29 ± 0,13	3,03 ± 0,43	573,6 ± 41,8
Filter oben	204,6 ± 14,8	1,14 ± 0,25	0,20 ± 0,07	0,16 ± 0,14	1,49 ± 0,30	203,1 ± 14,8
Filter Mitte	31,6 ± 1,1	1,14 ± 0,25	0,20 ± 0,07	0,16 ± 0,14	1,49 ± 0,30	30,2 ± 1,1
Filter unten	14,7 ± 0,6	1,14 ± 0,25	0,20 ± 0,07	0,16 ± 0,14	1,49 ± 0,30	13,2 ± 0,7
Aktivkohle oben	521,1 ± 21,7	0,53 ± 0,13		0,53 ± 0,22	1,06 ± 0,26	520,0 ± 21,7
Aktivkohle unten	50,0 ± 1,9	0,53 ± 0,13		0,53 ± 0,22	1,06 ± 0,26	48,9 ± 2,0
	¹²⁷ I ohne Blankabzug	Blank Filter- material	Blank Filterim- prägnierung	Blank Geräte	Σ Blank	¹²⁷ I nach Blankabzug
	ng	ng	ng	ng	ng	ng
Impaktor	2462 ± 114	1792 ± 69	-	-	1792 ± 69	670 ± 133
Filter oben	1326 ± 113	714 ± 27	47 ± 16	-	761 ± 45	565 ± 113
Filter Mitte	1106 ± 75	714 ± 27	47 ± 16	-	761 ± 45	345 ± 76
Filter unten	1071 ± 97	714 ± 27	47 ± 16	-	761 ± 45	310 ± 97
Aktivkohle oben	3095 ± 119	499 ± 17	-	-	499 ± 17	2596 ± 121
Aktivkohle unten	995 ± 80	525 ± 17	-	-	525 ± 17	470 ± 82

Tab A. 8.2-5/3: Filtermaterialeinwaage Messung Herrenhausen

Filtermaterial	Einwaage in g
Filterscheiben Impaktor	1,9885 ± 0,00002
Filter oben Filter Mitte Filter unten	0,8226 ± 0,0317 ¹⁾
Aktivkohle oben	0,7945 ± 0,0002
Aktivkohle unten	0,8148 ± 0,0002

¹⁾ Mittelwertbildung aus 20 Wägungen gleicher Filter einer Charge

Tab. A. 8.2-5/4: Aerosolmessung Hannover (^{127}I - und ^{129}I - Blank Berechnung)

	^{129}I ohne Blankabzug	Blank Filter- material	Blank Filterim- prägnierung	Blank Geräte	Σ Blank	^{129}I nach Blankabzug
	fg	fg	fg	fg	fg	fg
Impaktor	17,4 ± 1,2	2,73 ± 0,40	0,20 ± 0,07	0,29 ± 0,13	3,03 ± 0,43	14,3 ± 1,4
Filter oben	4,8 ± 0,3	1,14 ± 0,25	0,20 ± 0,07	0,16 ± 0,14	1,49 ± 0,30	3,3 ± 0,5
Filter Mitte	3,5 ± 0,4	1,14 ± 0,25	0,20 ± 0,07	0,16 ± 0,14	1,49 ± 0,30	2,0 ± 0,5
Filter unten	2,7 ± 0,4	1,14 ± 0,25	0,20 ± 0,07	0,16 ± 0,14	1,49 ± 0,30	1,2 ± 0,5
Aktivkohle oben	29,8 ± 1,5	0,36 ± 0,09	-	0,28 ± 0,68	0,64 ± 0,21	29,1 ± 1,6
Aktivkohle unten	3,2 ± 0,4	0,37 ± 0,28	-	0,28 ± 0,68	0,65 ± 0,21	2,6 ± 0,5
	^{127}I ohne Blankabzug	Blank Filter- material	Blank Filterim- prägnierung	Blank Geräte	Σ Blank	^{127}I nach Blankabzug
	ng	ng	ng	ng	ng	ng
Impaktor	109 ± 62	1801 ± 63	-	-	1801 ± 63	(-710 ± 89)
Filter oben	2912 ± 106	714 ± 27	47 ± 16	-	761 ± 45	2151 ± 115
Filter Mitte	3341 ± 129	714 ± 27	47 ± 16	-	761 ± 45	2580 ± 136
Filter unten	3428 ± 141	714 ± 27	47 ± 16	-	761 ± 45	2668 ± 148
Aktivkohle oben	955 ± 45	413 ± 14	-	-	413 ± 14	543 ± 47
Aktivkohle unten	375 ± 43	423 ± 14	-	-	423 ± 14	(-48 ± 45)

Tab. A. 8.2-6: Penetrationsberechnung der selektiven Filter für ^{127}I ; Messung Föhr

selektive Filter	Filter-Anzahl	^{127}I in ng	^{127}I -Anteil in %	$\log^{127}\text{I}$ Log(A)	^{127}I berechnet in ng	^{127}I -Anteil in Prozent normiert (D/F)
	N	A	B	C	D ¹⁾	E ¹⁾
Summe		1220 ± 527	100			
Filter oben	1	565 ± 113	46	2,75	565 ± 113	28,1 ± 5,6
Filter Mitte	2	345 ± 76	28	2,54	345 ± 76	17,1 ± 3,8
Filter unten	3	310 ± 97	25	2,49	310 ± 97	15,4 ± 4,8
				$y = m \cdot x + b$ ¹⁾		
	4		17,7	2,33	216 ± 5	10,7 ± 0,3
	5		13,1	2,20	160 ± 6	7,9 ± 0,3
	6		9,7	2,07	119 ± 8	5,9 ± 0,4
	7		7,2	1,94	88 ± 11	4,4 ± 0,6
	8		5,3	1,81	65 ± 16	3,2 ± 0,8
	9		4,0	1,68	48 ± 23	1,1 ± 2,4
	10		2,9	1,55	36 ± 27	1,6 ± 1,8
	11		2,2	1,42	27 ± 47	2,3 ± 1,3
	12		1,6	1,29	20 ± 68	3,4 ± 1,0
	13		1,2	1,16	15 ± 100	0,7 ± 5,0
Summe Filter 4 bis Filter 13:			64,9		792 ± 138	
Summe Filter 1 bis Filter 13:			164,9	F:	2013	100

¹⁾ Berechnung nach Tab. A. 8.2-6/1

Tab. A. 8.2-6/1: Anpassungsrechnung ^{127}I ; $y = m \cdot x + b$ (Tab. A. 8.2-6, Spalte C)

x = N	y = log (^{127}I)	y berechnet	Residuen
1	2,75	2,72	0,028
2	2,54	2,59	-0,056
3	2,49	2,46	0,028
Ergebnis der Regression			
	$y = m \cdot x + b$		Std.Abw.
	m:	- 0,13	0,05
	b:	2,85	0,11
Filter	y = log (^{127}I)	u(x beo, y) ¹⁾	u in ng ²⁾
4	2,33	0,70	5,03
5	2,20	0,80	6,33
6	2,07	0,92	8,38
7	1,94	1,06	11,46
8	1,81	1,20	16,02
9	1,68	1,36	22,74
10	1,55	1,51	32,61
11	1,42	1,67	47,11
12	1,29	1,84	68,45
13	1,19	2,00	99,86

¹⁾ Unsicherheit berechnet nach Gleichung 68, Seite 234

²⁾ Vergleiche Tab. A. 8.2-6, Spalte D

Tab. A. 8.2-6/2: Penetrationsberechnung der selektiven Filter für ^{129}I ; Messung Föhr

selektive Filter	Filter-Anzahl	^{129}I in ng	^{129}I -Anteil in %	$\log^{129}\text{I}$ Log(A)	^{129}I berechnet in ng	^{129}I -Anteil in Prozent normiert (D/F)
	N	A	B	C	D ¹⁾	E ¹⁾
Summe		246,5 ± 23,7	100			
Filter oben	1	203,1 ± 14,8	82,4		203,1 ± 14,8	81,2 ± 5,9
Filter Mitte	2	30,2 ± 1,1	12,2		30,2 ± 1,1	12,0 ± 0,5
Filter unten	3	13,2 ± 0,7	5,4		13,2 ± 0,7	5,3 ± 0,3
				$y = m \cdot x + b^{1)}$		
	4		1,1	0,45	2,8 ± 2,7	1,2 ± 1,2
	5		0,3	-0,14	0,7 ± 3,1	0,3 ± 1,5
	6		0,1	-0,74	0,18 ± 3,7	0,074
	7		0,0	-1,33	0,05 ± 5,6	0,019
	8		0,0	-1,92	0,01 ± 7,3	0,005
Summe Filter 4 bis Filter 8:			1,5		3,8 ± 22,3	
Summe Filter 1 bis Filter 8:			101,5	F:	250,3	100

¹⁾ Berechnung nach Tab. A. 8.2-6/3

Tab. A. 8.2-6/3: Anpassungsrechnung ^{129}I : $y = m \cdot x + b$ (Tab. A. 8.2-6/2, Spalte C)

x = N	y = log (^{129}I)	y berechnet	Residuen
1	2,31	2,23	0,078
2	1,48	1,64	-0,157
3	1,12	1,04	0,079
Ergebnis der Regression			
	$y = m \cdot x + b$		Std.Abw.
	m:	- 0,59	0,29
	b:	2,82	0,14
Filter	y = log (^{129}I)	u(x beo, y) ¹⁾	u in ng ²⁾
4	0,45	0,43	2,7
5	-0,14	0,49	3,1
6	-0,74	0,57	3,7
7	-1,33	0,65	5,5
8	-1,92	0,74	7,3

¹⁾ Unsicherheit berechnet nach Gleichung Gleichung 68, Seite 234

²⁾ Vergleiche 8.2-6/2, Spalte D

Tab. A. 8.2-7: Penetrationsberechnung der Aktivkohle-Einheiten für ^{127}I ; Messung Föhr

Aktivkohle Einheiten	Filter-Anzahl	^{127}I in ng	^{127}I -Anteil in %	^{127}I -Anteil in Prozent normiert (B/F)
	N	A	B	
Summe		2274 ± 411		
Filter oben	1	1804 ± 84	79	74
Filter unten	2	470 ± 82	21	19
	x		Fit-Funktion: $y = 3,046 \cdot e^{-1,345x}$	
	3	122	5,4	5,0
	4	32	1,4	1,3
Summe Filter 3 bis Filter 4:			6,8	
F: Summe Filter 1 bis Filter 4:			107	100

**Tab. A.: 8.2-7/2 Penetrationsberechnung der Aktivkohle-Einheiten für ^{129}I ;
Messung Föhr**

Aktivkohle Einheiten	Filter-Anzahl	^{129}I in ng	^{129}I -Anteil in Prozent	^{129}I -Anteil in Prozent normiert (B/F)
	N	A	B	
Summe		2274 ± 411		
Filter oben	1	1804 ± 84	79	90,6
Filter unten	2	470 ± 82	21	8,6
	X		Fit-Funktion: $y = 9,642 \cdot e^{-2,357x}$	
	3		0,82	0,8
F: Summe Filter 1 bis Filter 3:			100,8	100

Tab. A. 8.2-9: Endergebnisse der Aerosolsammlung Föhr nach Penetrationskorrektur

Filtereinheit	^{127}I		^{129}I		$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis
	in ng	in ng m ⁻³	in fg	fg m ⁻³	10 ⁻⁷
Impaktor	670 ± 133	1,93 ± 0,43	574,1 ± 41,8	1,65 ± 0,20	8,44 ± 1,79
Filter oben	565 ± 133	1,62 ± 0,36	203,5 ± 14,8	0,58 ± 0,07	3,55 ± 0,76
Filter Mitte	345 ± 76	0,99 ± 0,24	30,5 ± 1,2	0,09 ± 0,01	0,87 ± 0,19
Filter unten	310 ± 97	0,89 ± 0,29	13,6 ± 0,7	0,04 ± 0,004	0,43 ± 0,14
Penetration	792 ± 138		3,9 ± 5,6		
Ergebnis selektive Filter	2013 ± 217	5,79 ± 0,85	251,5 ± 15,9	0,72 ± 0,09	1,23 ± 0,15
Aktivkohle oben	1804 ± 121	5,19 ± 0,62	516,2 ± 21,7	1,48 ± 0,16	2,82 ± 0,22
Aktivkohle unten	624 ± 82	1,79 ± 0,30	53,7 ± 2,0	0,15 ± 0,02	0,85 ± 0,12
Penetration Filter	792 ± 138		3,9 ± 5,6		
Penetration Aktivkohle ¹⁾	154 ± 31		4,6 ± 0,9		
Ergebnis Aktivkohle	1790 ± 203	5,14 ± 0,78	570,6 ± 21,8	1,64 ± 0,18	3,14 ± 0,38
Summe	4472 ± 326	12,8 ± 12,3	1396,2 ± 49,7	4,01 ± 0,28	

Tab. A. 8.2-1: Sammelmengen Impaktorscheibe 1

Einwaage			Auswaage		
Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme	Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
1	228,100	0	1	230,5280	0
5	229,275	1,175	2	231,1050	0,577
12	229,997	1,897	3	231,4800	0,952
17	230,315	2,215	4	231,7500	1,222
23	230,580	2,480	5	231,9700	1,442
28	230,737	2,637	6	232,1480	1,620
33	230,858	2,758	8	232,4240	1,896
38	230,952	2,852	10	232,6320	2,104
43	231,028	2,928	13	232,8640	2,336
48	231,089	2,989	15	232,9820	2,454
53	231,140	3,040	21	233,3200	2,792
58	231,183	3,083	25	233,3470	2,819
			35	233,5300	3,002
			50	233,6740	3,146
			55	233,7040	3,176
linearer Regressionsbereich					
Einwaage			Auswaage		
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
63	231,220	3,120	60	233,7280	3,200
68	231,251	3,151	62	233,7360	3,208
73	231,277	3,177	64	233,7440	3,216
78	231,302	3,202	68	233,7580	3,230
83	231,323	3,223	79	233,7870	3,259
88	231,342	3,242	80	233,7890	3,261
			88	233,8040	3,276
	Anpassungsrechnung Einwaage; Fit-Fkt.: $y = 0,004863 \cdot x + 2,81869$		Anpassungsrechnung Auswaage; Fit-Fkt.: $y = 0,002741 \cdot x + 3,03952$		Sammel- mengen
x	A ¹⁾	y	A ¹⁾	y	
in min	in mg	in mg	in mg	in mg	in mg
60	231,2121	3,1105	233,7361	3,2040	2,5240
61	231,2170	3,1153	233,7388	3,2067	2,5219
62	231,2218	3,1202	233,7416	3,2095	2,5197
63	231,2267	3,1250	233,7443	3,2122	2,5176
64	231,2315	3,1299	233,7470	3,2150	2,5155
65	231,2364	3,1348	233,7498	3,2177	2,5134
66	231,2413	3,1396	233,7525	3,2204	2,5112
67	231,2461	3,1445	233,7553	3,2232	2,5091
68	231,251	3,1494	233,758	3,2259	2,5070
69	231,2559	3,1542	233,7607	3,2287	2,5049
70	231,2607	3,1591	233,7635	3,2314	2,5028
Mittelwert:					<u>2,513</u>
Standardabweichung:					<u>±0,007</u>
relative Standardabweichung:					0,28%

¹⁾ A=(Bezugsgröße - y(Bezugsgröße))+y ; Bezugsgröße in fetter Schrift =Messgröße

Tab. A. 8.2-2: Sammelmengen Impaktorscheibe 2

Einwaage			Auswaage		
Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme	Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
1	253,258	0	1	256,030	0
5	254,556	1,298	2	256,678	0,648
7	254,876	1,618	3	257,079	1,049
12	255,428	2,170	4	257,379	1,349
17	255,782	2,524	5	257,611	1,581
22	256,025	2,767	12	258,536	2,506
27	256,199	2,941	16	258,815	2,785
32	256,327	3,069	23	259,125	3,095
37	256,424	3,166	26	259,216	3,186
42	256,499	3,241	31	259,334	3,304
			37	259,437	3,407
			43	259,512	3,482
linearer Regressionsbereich					
Einwaage			Auswaage		
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
47	256,558	3,300	47	259,550	3,520
53	256,614	3,356	65	259,658	3,628
54	256,622	3,364	70	259,676	3,646
55	256,63	3,372			
56	256,637	3,379			
57	256,644	3,386			
58	256,651	3,393			
59	256,657	3,399			
60	256,664	3,406			
62	256,676	3,418			
65	256,693	3,435			
	Anpassungsrechnung Einwaage; Fit-Fkt.: $y = 0,007396 \cdot x + 2,96166$		Anpassungsrechnung Auswaage; Fit-Fkt.: $y = 0,005617 \cdot x + 3,25721$		Sammel- mengen
x	A ¹⁾	y	A ¹⁾	y	
in min	in mg	in mg	in mg	in mg	in mg
60	256,6560	3,4054	259,6299	3,5943	2,9739
61	256,6634	3,4128	259,6355	3,5999	2,9721
62	256,6708	3,4202	259,6411	3,6055	2,9703
63	256,6782	3,4276	259,6468	3,6111	2,9686
64	256,6856	3,4350	259,6524	3,6167	2,9668
65	256,693	3,4424	259,658	3,6223	2,9650
66	256,7004	3,4498	259,6636	3,6280	2,9632
67	256,7078	3,4572	259,6692	3,6336	2,9614
68	256,7152	3,4646	259,6749	3,6392	2,9597
69	256,7226	3,4720	259,6805	3,6448	2,9579
70	256,7300	3,4794	259,6861	3,6504	2,9561
Mittelwert:					<u>2,965</u>
Standardabweichung:					<u>±0,006</u>
relative Standardabweichung:					0,20%

¹⁾ A=(Bezugsgröße - y(Bezugsgröße))/y ; Bezugsgröße in fetter Schrift =Messgröße

Tab.A. 8.2-3: Sammelmengen Impaktorscheibe 3

Einwaage			Auswaage		
Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme	Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
1	255,999	0	1	259,777	0
9	257,799	1,800	2	260,497	0,72
15	258,280	2,281	3	260,940	1,163
22	258,625	2,626	4	261,251	1,474
27	258,792	2,793	5	261,498	1,721
32	258,920	2,921	6	261,696	1,919
37	259,021	3,022	7	261,862	2,085
42	259,103	3,104	8	262,000	2,223
47	259,170	3,171	9	262,119	2,342
			10	262,22	2,443
			15	262,584	2,807
			23	262,878	3,101
			30	263,009	3,232
			40	263,125	3,348
linearer Regressionsbereich					
Einwaage			Auswaage		
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
52	259,226	3,227	50	263,198	3,421
57	259,270	3,271	60	263,253	3,476
62	259,302	3,303	75	263,323	3,546
67	259,326	3,327	76	263,327	3,550
68	259,330	3,331	77	263,331	3,554
69	259,334	3,335	78	263,336	3,559
70	259,337	3,338	79	263,340	3,563
71	259,341	3,342	80	263,344	3,567
72	259,344	3,345	85	263,363	3,586
73	259,347	3,348			
74	259,350	3,351			
75	259,352	3,353			
	Anpassungsrechnung Einwaage; Fit-Fkt.: $y = 0,005284 \cdot x + 2,96591$		Anpassungsrechnung Auswaage; Fit-Fkt.: $y = 0,004749 \cdot x + 3,18754$		Sammel- mengen
x	A ¹⁾	y	A ¹⁾	y	
in min	in mg	in mg	in mg	in mg	in mg
60	259,2890	3,2830	263,253	3,4725	3,9640
61	259,2943	3,2882	263,2577	3,4772	3,9635
62	259,2996	3,2935	263,2625	3,4820	3,9629
63	259,3049	3,2988	263,2672	3,4867	3,9624
64	259,3101	3,3041	263,2720	3,4915	3,9618
65	259,3154	3,3094	263,2767	3,4962	3,9613
66	259,3207	3,3147	263,2815	3,5010	3,9608
67	259,326	3,3199	263,2862	3,5057	3,9602
68	259,3313	3,3252	263,2910	3,5105	3,9597
69	259,3366	3,3305	263,2957	3,5152	3,9592
70	259,3419	3,3358	263,3005	3,5199	3,9586
Mittelwert:					<u>3,961</u>
Standardabweichung:					<u>±0,002</u>
relative Standardabweichung:					0,04%

¹⁾ A=(Bezugsgröße - y(Bezugsgröße))+y ; Bezugsgröße in fetter Schrift =Messgröße

Tab.A. 8.2-4: Sammelmengen Impaktorscheibe 4

Einwaage			Auswaage		
Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme	Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
2	253,074	0	1	257,689	0
6	254,121	1,047	2	258,591	0,902
11	254,767	1,693	3	259,103	1,414
21	255,473	2,399	4	259,460	1,771
31	255,808	2,734	17	261,167	3,478
41	255,980	2,906	25	261,527	3,838
51	256,072	2,998	30	261,673	3,984
56	256,100	3,026	41	261,882	4,193
			50	261,993	4,304
linearer Regressionsbereich					
Einwaage			Auswaage		
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
61	256,119	3,045	61	262,090	4,401
66	256,132	3,058	70	262,146	4,457
67	256,134	3,060	71	262,152	4,463
68	256,136	3,062	72	262,157	4,468
69	256,138	3,064	73	262,163	4,474
70	256,139	3,065	74	262,168	4,479
71	256,141	3,067	75	262,173	4,484
72	256,142	3,068			
73	256,144	3,070			
74	256,145	3,071			
75	256,146	3,072			
	Anpassungsrechnung Einwaage; Fit-Fkt.: $y = 0,001867 \cdot x + 2,93378$		Anpassungsrechnung Auswaage; Fit-Fkt.: $y = 0,005982 \cdot x + 4,03695$		Sammel- mengen
x	A ¹⁾	y	A ¹⁾	y	
in min	in mg	in mg	in mg	in mg	in mg
60	256,1208	3,0458	262,0862	4,3959	5,9654
61	256,1227	3,0477	262,0922	4,4019	5,9695
62	256,1245	3,0496	262,0981	4,4079	5,9736
63	256,1264	3,0514	262,1041	4,4139	5,9777
64	256,1283	3,0533	262,1101	4,4198	5,9818
65	256,1301	3,0552	262,1161	4,4258	5,9860
66	256,132	3,0570	262,1221	4,4318	5,9901
67	256,1339	3,0589	262,1281	4,4378	5,9942
68	256,1357	3,0608	262,1340	4,4438	5,9983
69	256,1376	3,0626	262,1400	4,4497	6,0024
70	256,1395	3,0645	262,146	4,4557	6,0065
Mittelwert:					<u>5,986</u>
Standardabweichung:					<u>±0,014</u>
relative Standardabweichung:					0,23%

¹⁾ A=(Bezugsgröße - y(Bezugsgröße))+y ; Bezugsgröße in fetter Schrift =Messgröße

Tab.A. 8.2-5: Sammelmengen Impaktorscheibe 5

Einwaage			Auswaage		
Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme	Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
1	237,726	0	2	242,34	0
3	238,531	0,805	3	242,735	0,395
6	239,111	1,385	4	243,011	0,671
11	239,672	1,946	5	243,230	0,890
16	240,025	2,299	7	243,562	1,222
21	240,265	2,539	11	244,08	1,740
32	240,572	2,846	15	244,341	2,001
41	240,708	2,982	25	244,725	2,385
51	240,798	3,072	35	244,931	2,591
			51	245,108	2,768
linearer Regressionsbereich					
Einwaage			Auswaage		
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
61	240,858	3,132	60	245,161	2,821
66	240,883	3,157	70	245,200	2,860
67	240,888	3,162	71	245,203	2,863
68	240,893	3,167	72	245,207	2,867
69	240,897	3,171	73	245,211	2,871
70	240,902	3,176	74	245,214	2,874
71	240,906	3,180	75	245,217	2,877
72	240,911	3,185			
73	240,915	3,189			
74	240,92	3,194			
75	240,924	3,198			
	Anpassungsrechnung Einwaage; Fit-Fkt.: $y = 0,00469 \cdot x + 2,84748$		Anpassungsrechnung Auswaage; Fit-Fkt.: $y = 0,00378 \cdot x + 2,59488$		Sammel- mengen
x	A ¹⁾	y	A ¹⁾	y	
in min	in mg	in mg	in mg	in mg	in mg
60	240,8551	3,1286	245,1622	2,8214	4,3071
61	240,8598	3,1333	245,1660	2,8252	4,3062
62	240,8645	3,1380	245,1698	2,8290	4,3053
63	240,8692	3,1426	245,1736	2,8327	4,3044
64	240,8739	3,1473	245,1773	2,8365	4,3035
65	240,8786	3,1520	245,1811	2,8403	4,3025
66	240,8833	3,1567	245,1849	2,8441	4,3016
67	240,8879	3,1614	245,1887	2,8478	4,3007
68	240,8926	3,1661	245,1924	2,8516	4,2998
69	240,8973	3,1707	245,1962	2,8554	4,2989
70	240,902	3,1754	245,200	2,8592	4,2980
Mittelwert:					<u>4,303</u>
Standardabweichung:					<u>±0,003</u>
relative Standardabweichung:					0,07%

¹⁾ $A = (\text{Bezugsgröße} - y(\text{Bezugsgröße})) + y$; Bezugsgröße in fetter Schrift = Messgröße

Tab.A. 8.2-6: Sammelmengen Impaktorscheibe 6

Einwaage			Auswaage		
Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme	Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
1	239,290	0	2	243,490	0
4	240,430	1,140	3	243,844	0,354
6	240,760	1,470	5	244,337	0,847
11	241,299	2,009	6	244,521	1,031
16	241,646	2,356	7	244,679	1,189
21	241,887	2,597	8	244,815	1,325
31	242,190	2,900	9	244,935	1,445
41	242,365	3,075	13	245,297	1,807
51	242,481	3,191	15	245,434	1,944
			22	245,759	2,269
			30	245,981	2,491
			34	246,061	2,571
			49	246,254	2,764
linearer Regressionsbereich					
Einwaage			Auswaage		
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
62	242,565	3,275	61	246,348	2,858
66	242,591	3,301	65	246,374	2,884
70	242,613	3,323	71	246,411	2,921
71	242,618	3,328	72	246,416	2,926
72	242,624	3,334	73	246,423	2,933
73	242,629	3,339	74	246,427	2,937
74	242,635	3,345	75	246,432	2,942
75	242,640	3,350	76	246,437	2,947
	Anpassungsrechnung Einwaage; Fit-Fkt.: $y = 0,005721 \cdot x + 2,92177$		Anpassungsrechnung Auswaage; Fit-Fkt.: $y = 0,005975 \cdot x + 2,49501$		Sammel- mengen
x	A ¹⁾	y	A ¹⁾	y	
in min	in mg	in mg	in mg	in mg	in mg
60	242,5567	3,2650	246,3441	2,8535	3,7874
61	242,5624	3,2707	246,3501	2,8595	3,7877
62	242,5681	3,2765	246,3561	2,8655	3,7880
63	242,5738	3,2822	246,3620	2,8714	3,7882
64	242,5796	3,2879	246,3680	2,8774	3,7885
65	242,5853	3,2936	246,374	2,8834	3,7887
66	242,591	3,2993	246,3800	2,8894	3,7890
67	242,5967	3,3051	246,3860	2,8953	3,7892
68	242,6024	3,3108	246,3919	2,9013	3,7895
69	242,6082	3,3165	246,3979	2,9073	3,7897
70	242,6139	3,3222	246,4039	2,9133	3,7900
Mittelwert:					<u>3,789</u>
Standardabweichung:					<u>±0,001</u>
relative Standardabweichung:					0,02%

¹⁾ A=(Bezugsgröße - y(Bezugsgröße))+y ; Bezugsgröße in fetter Schrift =Messgröße

Tab.A. 8.2-7: Sammelmengen Impaktorscheibe 7

Einwaage			Auswaage		
Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme	Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
1	255,668	0	1	257,720	0
3	256,424	0,756	2	258,737	1,017
6	256,903	1,235	3	259,258	1,538
11	257,278	1,610	4	259,602	1,882
16	257,628	1,960	5	259,871	2,151
21	257,817	2,149	7	260,257	2,537
31	258,048	2,380	9	260,535	2,815
41	258,186	2,518	25	261,557	3,837
51	258,280	2,612	40	261,946	4,226
			47	262,065	4,345
			50	262,108	4,388
linearer Regressionsbereich					
Einwaage			Auswaage		
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
61	258,349	2,681	61	262,239	4,519
66	258,377	2,709	70	262,326	4,606
67	258,383	2,715	71	262,335	4,615
68	258,388	2,720	72	262,344	4,624
69	258,393	2,725	73	262,353	4,633
70	258,399	2,731	74	262,362	4,642
71	258,404	2,736	75	262,371	4,651
72	258,409	2,741			
73	258,414	2,746			
74	258,419	2,751			
75	258,424	2,756			
	Anpassungsrechnung Einwaage; Fit-Fkt.: $y = 0,005336 \cdot x + 2,35666$		Anpassungsrechnung Auswaage; Fit-Fkt.: $y = 0,009452 \cdot x + 3,94312$		Sammel- mengen
x	A ¹⁾	y	A ¹⁾	y	
in min	in mg	in mg	in mg	in mg	in mg
60	258,3456	2,6768	262,2315	4,5102	3,8858
61	258,3510	2,6822	262,2409	4,5197	3,8900
62	258,3563	2,6875	262,2504	4,5291	3,8941
63	258,3616	2,6929	262,2598	4,5386	3,8982
64	258,3670	2,6982	262,2693	4,5480	3,9023
65	258,3723	2,7035	262,2787	4,5575	3,9064
66	258,3777	2,7089	262,2882	4,5669	3,9105
67	258,3830	2,7142	262,2976	4,5764	3,9147
68	258,3883	2,7195	262,3071	4,5859	3,9188
69	258,3937	2,7249	262,3165	4,5953	3,9229
70	258,399	2,7302	262,326	4,6048	3,9270
Mittelwert:					<u>3,906</u>
Standardabweichung:					<u>±0,014</u>
relative Standardabweichung:					0,35%

¹⁾ A=(Bezugsgröße - y(Bezugsgröße))+y ; Bezugsgröße in fetter Schrift =Messgröße

Tab.A. 8.2-8: Sammelmengen Impaktorscheibe 8

Einwaage			Auswaage		
Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme	Messzeit	Gewicht	Gewichtszunahme
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
1	230,700	0	1	233,719	0
2	231,078	0,378	2	234,369	0,650
3	231,321	0,621	3	234,731	1,012
4	231,509	0,809	4	235,015	1,296
9	232,119	1,419	5	235,229	1,510
14	232,488	1,788	6	235,412	1,693
24	232,911	2,211	7	235,553	1,834
34	233,141	2,441	11	235,958	2,239
44	233,284	2,584	18	236,367	2,648
54	233,384	2,684	21	236,483	2,764
			28	236,684	2,965
			36	236,839	3,120
			45	236,962	3,243
linearer Regressionsbereich					
Einwaage			Auswaage		
in min	in mg	in mg	in min	in mg	in mg
64	233,459	2,759	56	237,070	3,351
69	233,491	2,791	70	237,170	3,451
70	233,496	2,796	71	237,175	3,456
71	233,502	2,802	72	237,181	3,462
72	233,508	2,808	73	237,186	3,467
73	233,514	2,814	77	237,205	3,486
74	233,519	2,819			
75	233,524	2,824			
	Anpassungsrechnung Einwaage; Fit-Fkt.: $y = 0,005929 \cdot x + 2,38070$		Anpassungsrechnung Auswaage; Fit-Fkt.: $y = 0,006624 \cdot x + 2,98293$		Sammel- mengen
x	A ¹⁾	y	A ¹⁾	y	
in min	in mg	in mg	in mg	in mg	in mg
60	233,4367	2,7364	237,1038	3,3804	3,6670
61	233,4426	2,7423	237,1104	3,3870	3,6677
62	233,4486	2,7483	237,1170	3,3936	3,6684
63	233,4545	2,7542	237,1236	3,4002	3,6691
64	233,4604	2,7601	237,1303	3,4069	3,6698
65	233,4664	2,7661	237,1369	3,4135	3,6705
66	233,4723	2,7720	237,1435	3,4201	3,6712
67	233,4782	2,7779	237,1501	3,4267	3,6719
68	233,4841	2,7838	237,1568	3,4334	3,6726
69	233,4901	2,7898	237,1634	3,4400	3,6733
70	233,496	2,7957	237,170	3,4466	3,6740
Mittelwert:					<u>3,671</u>
Standardabweichung:					<u>±0,002</u>
relative Standardabweichung:					0,06%

¹⁾ A=(Bezugsgröße - y(Bezugsgröße))+y ; Bezugsgröße in fetter Schrift =Messgröße

Tab. A. 8.2-9: Aerosolgrößenverteilung Messung Föhr

Impaktor- stufe	Sammel- menge	Aerodynamischer Partikeldurchmesser D ₅₀ mit einer Abscheidungs- wahrscheinlichkeit von 50% [204] [205]			Sammel- menge ¹⁾ pro m ³
		oberer	unterer	mittlerer	
	in mg	in µm	in µm	in µm	in µg m ⁻³
1	2,513 ± 0,007	16	8	12	7,2 ± 2,0
2	2,965 ± 0,006	8	4	6	8,5 ± 2,3
3	3,961 ± 0,002	4	2	3	11,4 ± 3,1
4	5,986 ± 0,014	2	1	1,5	17,2 ± 4,6
5	4,303 ± 0,003	1	0,5	0,75	12,4 ± 3,3
6	3,789 ± 0,001	0,5	0,25	0,375	10,9 ± 2,9
7	3,906 ± 0,014	0,25	0,125	0,1875	11,2 ± 3,0
8	3,671 ± 0,002	0,125	0,06	0,0925	10,6 ± 2,8

¹⁾ Messunsicherheit mittlerer D₅₀ mit 25% festgelegt; Sammelvolumen: 347,85 ± 34,8 m⁻³

A. 8.4 Die Pedosphäre

Tab. A. 8.4-1: Niedersächsische $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der Pedosphäre im Vergleich zum prä nuklearen Verhältnis

prä nukleares $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis				
	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle / Lit.	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle / Lit.
	Minimalwert		Maximalwert	
eigene Messungen	$1,44 \times 10^{-13}$	vgl. Kapitel 5.5	$2,78 \times 10^{-13}$	vgl. Kapitel 5.5
berechnet	$5,70 \times 10^{-13}$	[14] [20] [21] [30]	$1,30 \times 10^{-12}$	[14] [20] [21] [30]
Umweltkompartiment				
	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Herkunft	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Herkunft
Grund- wasser	$1,10 \times 10^{-11}$	Breetze	$4,35 \times 10^{-8}$	Woltrup- Wehbergen
Oberflächen- wasser	$1,70 \times 10^{-9}$	Leineturm (Harz)	$6,55 \times 10^{-8}$	Großes Meer (bei Emden)
Oberboden (15cm)	$1,17 \times 10^{-8}$	Groß Lobke	$2,13 \times 10^{-7}$	Wendland
Niederschlag	$1,26 \times 10^{-7}$	Siemen (Harz- Vorland)	$1,18 \times 10^{-6}$	Norderney (Nordsee)

A. 8.4.2 Eignung von Iod-Isotopen zur Erforschung der Migration

Tab. A. 8.4-2: Abweichungen der Bindungsparameter zum Verlauf der K_d -Faktoren (sortiert mit fallender Iod-Mobilität innerhalb der Bodengruppen von A bis I), Daten aus YOSCHIDA [137]

Boden	pH-Wert	Al	„AlO“	Fe	„FeO“	TN	TOC	AAK	KAK	K_d Iodid nass	K_d Iodat nass	K_d Iodid auto- cl.	K_d Iodat auto- cl.	Anzahl Proben
	-													N
A	4,9	1840	182	402	156	16,6	213	0,5	352	5590	5650	11,4	13,4	1
B	5,5	5560	4460	1010	649	1,2	9,9	45,5	113	3180	1040	17,1	383	2
C	5,9	3670	1560	1160	442	4,8	70,7	5,5	266	2580	2220	8,7	22	20
D	5,8	3140	85	727	230	4,2	21,8	0,7	210	1580	1060	2,2	8,1	5
E	5,0	3210	273	480	97	3,7	51,4	0,9	201	1210	1060	4,7	43,4	3
F	6,0	3160	140	889	118	1,2	11,80	2,3	114	493	366	1,8	43,8	10
G	6,1	3160	122	751	157	1,7	15,7	1,2	141	473	440	2,3	8,3	14
H	6,1	3046	169	611	155	2,0	18,5	1,3	154	230	207	2,3	11,9	10
I	6,3	2410	20	397	29	0,3	3,1	0,9	18	16	14,1	0,7	4,1	3
min	4,9	1840	20	397	29	0,3	3,1	0,5	18	16	14	0,7	4	
max	6,3	5560	4460	1160	649	16,6	213	45,5	352	5590	5650	17,1	383	
Normierung: max-min = 100% (Abweichungen der Messwerte in %)														
	pH-Wert	Al	„AlO“	Fe	„FeO“	TN	TOC	AAK	KAK	K_d Iodid nass	K_d Iodat nass	K_d Iodid auto- cl.	K_d Iodat auto- cl.	
A	0%	0%	4%	1%	20%	100%	100%	0%	100%	100%	100%	65%	2%	
B	42%	100%	100%	80%	100%	6%	3%	100%	28%	57%	18%	100%	100%	
C	72%	49%	35%	100%	67%	28%	32%	11%	74%	46%	39%	49%	5%	
D	63%	35%	1%	43%	32%	24%	9%	0%	57%	28%	19%	9%	1%	
E	8%	37%	6%	11%	11%	21%	23%	1%	55%	21%	19%	24%	10%	
F	77%	35%	3%	64%	14%	6%	4%	4%	29%	9%	6%	7%	10%	
G	91%	35%	2%	46%	21%	9%	6%	2%	37%	8%	8%	10%	1%	
H	86%	32%	3%	28%	20%	10%	7%	2%	41%	4%	3%	10%	2%	
I	100%	15%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	0%	0%	0%	0%	0%	
Differenz														
	pH-Wert	Al	„AlO“	Fe	„FeO“	TN	TOC	AAK	KAK					
Mittelwert	58%	30%	23%	36%	21%	9%	11%	27%	23%					
Std.Abw.	36%	29%	31%	30%	25%	17%	17%	31%	14%					
Mittelwerte und Standardabweichung bei Berücksichtigung der Probenanzahl														
Mittelwert	56%	19%	11%	39%	15%	9%	9%	18%	27%					
Std.Abw.	28%	15%	14%	19%	11%	10%	10%	18%	8%					

A. 8.4.9 Ergebnisse der Bodenuntersuchung

Tab. A. 8.4-3: Daten des Probennahmeortes „Weide Vestrup“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		Textur	Merkmale	Sand	Schluff	Ton	Schütt- dichte	¹²⁹ I	¹²⁷ I	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältnis	
	cm	n. FAO			%	%	%	g cm ⁻²	nBq g ⁻¹	mg kg ⁻¹	× 10 ⁻¹⁰	
0-15	rAep +Aeh	Ahp	Sand schwach schluffig, sehr schwach kiesig	rötlichdunkelbraungrau, stark humos, geringe Lagerungsdichte, sehr schwach ausgeprägtes Krümelgefüge, rötlichschwarz, mittel humos, stark eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte, schwach ausgeprägtes Kittgefüge	81,2	13,9	4,9	1,2 ± 0,1	1413 ± 46	5,6 ± 0,4	378 ± 26	
15-27	Bsh	Bhs			83,0	12,8	3,9	1,2 ± 0,1	748 ± 24	3,0 ± 0,2	376 ± 28	
27-36	Bhs	Bs	Sand schwach schluffig, schwach kiesig	Rotfarbenbraun, mittel eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte, schwach ausgeprägtes Kittgefüge, hellrotfarbenbraun, schwach eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte, Einzelkorn-, zum Teil Kohärentgefüge; bis 45cm Sand mittel lehmig, sehr schwach kiesig zum Teil Sand mittel lehmig, bräunlichhellgrau, zum Teil beige, mittlere Lagerungsdichte, Einzelkorn-, zum Teil Kohärentgefüge	82,3	13,9	3,8	1,4 ± 0,1	102 ± 3	3,3 ± 0,2	46,8 ± 3,2	
36-50	Bs - Sw				77,4/ 66,1	18,5/ 24	4,1/ 9,9	1,5 ± 0,2	28 ± 1	0,9 ± 0,1	46,9 ± 6,7	
50-75	Sw	Bcr	Sand stark lehmig, sehr schwach kiesig und steinig	grünlichhellgrau, schwach eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte, grünlichhellgrau, stark eisenfleckig, hohe Lagerungsdichte, Kluffüllung aus Sand schwach schluffig, Kohärentgefüge	70,4	12,6	17	1,5 ± 0,2	11,3 ± 0,4	0,3 ± 0,1	54,6 ± 18,5	
75-100	Sw							1,4 ± 0,1	5,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1	52,1 ± 37,9	
100-140	Go-Sd Go				Linsen aus Feinsand schwach schluffig, grünlichhellgrau, mittel eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte	72,2	12	15,8	1,6 ± 0,2	2,1 ± 0,1	0,06	56,0
140-180	Go/					74,2	10,8	15	1,5 ± 0,2	3,5 ± 0,1	0,06	92,5
160-180	Gro					71,4	15,6	13				

Tab. A. 8.4-4: Daten des Probennahmeortes „Wald Eilenriede“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		Textur	Merkmale	Sand	Schluff	Ton	Schütt- dichte	^{129}I	^{127}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis
	cm	n. FAO									
+1	L	Oi	Blattstreu								
+1	Of	Oa									
0-10	Aeh	Ah	grobsandiger Mittelsand	sehr schwach kiesig und steinig, braungrau, mittel humos, mittlere Lagerungsdichte	97,7			1,5 ± 0,2	1117 ± 36	3,2 ± 0,2	521 ± 33
10-20	Aeh		mittel lehmiger Sand, sehr, schwach kiesig und steinig	braungrau, mittel humos, mittlere Lagerungs- dichte	76,1	13,4	10,5	1,4 ± 0,1	237 ± 8	3,5 ± 0,2	103 ± 6
20-30	Ah-Go		gelbbraun, sehr schwach humos, sehr schwach eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte	80,3	12,0	7,7	1,4 ± 0,1	60,3 ± 2,1	2,2 ± 0,1	43,7 ± 3,0	
30-40			B1					1,4 ± 0,1	25,2 ± 0,9	2,2 ± 0,1	17,2 ± 1,1
40-50	Go-Sw			graugelb, schwach eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte	83,8	8,8	7,4	1,4 ± 0,1	21,2 ± 0,8	2,2 ± 0,1	14,4 ± 1,0
50-70	Go- Sw	B2	grobsandiger Mittelsand	marmoriert, mittel eisenfleckig, hohe Lagerungs- dichte	97,4			1,3 ± 0,1	5,7 ± 0,2	0,8 ± 0,1	10,1 ± 1,1
					97,3						
70-100								1,3 ± 0,1	6,1 ± 0,3	0,7 ± 0,1	13,7 ± 1,5
100-150	Gro		sandig toniger Lehm	sehr schwach kiesig und steinig, grau, schwach eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte	72,8	14,0	13,3	1,1 ± 0,1	3,3 ± 0,2	0,23 ± 0,06	21,2 ± 5,8

Tab. A. 8.4-5: Daten des Probennahmeortes „Rasen Ricklingen“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		Textur	Merkmale	Sand	Schluff	Ton	Schütt- dichte	¹²⁹ I	¹²⁷ I	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältnis
	cm	n. FAO									
0-5	rAp+Ah	Ap1	schluffig- lehmiger Sand	dunkelbraun, mittel humos, mittlere Lagerungs- dichte	42,9	46,8	10,3	1,3 ± 0,1	489 ± 19	2,5 ± 0,1	297 ± 19
5-10								1,3 ± 0,1	332 ± 14	2,4 ± 0,1	205 ± 14
10-15								1,3 ± 0,1	253 ± 18	2,7 ± 0,1	141 ± 12
15-20								1,2 ± 0,1	208 ± 9	2,6 ± 0,1	122 ± 8
20-25								1,3 ± 0,1	216 ± 9	2,8 ± 0,1	115 ± 7
25-33								1,3 ± 0,1	154 ± 7	2,7 ± 0,1	87,0 ± 5,8
33-60	Al	At2	sandiger lehmiger Schluff	fahlbraun, sehr schwach humos, mittlere Lagerungsdichte	34,2	56,2	9,6	1,4 ± 0,1	13,3 ± 0,8	2,4 ± 0,1	8,5 ± 0,7
60-85	II Sw-Bt	Bt1	mittel schluffiger Sand	in Nestern stark lehmiger Sand, bräunlichgrau, schwach eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte	58,7	32,9	8,4	1,3 ± 0,1	2,2 ± 0,3	1,1 ± 0,1	3,0 ± 0,4
85-120	Sw	B2	schwach lehmiger Sand	zum Teil Mittelsand grobsandig, bräunlichgrau, schwach eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte	81,5	13,4	5,1	1,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,50 ± 0,04	3,4 ± 0,4
120-170	Sw Sd	B3	Mittelsand grobsandig	bis 150cm schwach kiesig, braungrau, geringe Lagerungsdichte; bis 170cm sandig toniger Lehm, schwach kiesig, zum Teil stark lehmiger Sand und schwach toniger Lehm, gelbbraun, hohe Lagerungsdichte	98,3/ 45,2	1,7/ 19,4	0/ 35,4	1,4 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,47 ± 0,04	2,4 ± 0,4

Tab. A. 8.4-6: Daten des Probennahmeortes „Acker Barum“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		Textur	Merkmale	Sand	Schluff	Ton	Schütt- dichte	¹²⁹ I	¹²⁷ I	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältnis
	cm	[7]									
0-20	Ap	Ap1	schwach lehmgiger Schluff	dunkelbraungrau, schwach humos, geringe Lagerungsdichte; Schwemmlöss	27,1	64	8,9	1,2 ± 0,1	306 ± 8	3,4 ± 0,2	135 ± 7
20-37								1,2 ± 0,1	264 ± 7	3,1 ± 0,2	129 ± 7
37-57	wM	Ahb2	schwach lehmgiger Schluff	braun, sehr schwach humos, mittlere Lagerungsdichte; Schwemmlöss	21,6	68,2	10,3	1,3 ± 0,1	23,1 ± 0,8	3,3 ± 0,2	10,5 ± 0,6
57-73	Al	Bt1	sandiger Schluff	fahlbraunbeige, mittlere Lagerungsdichte	15	74,4	10,6	1,3 ± 0,1	3,5 ± 0,2	2,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2
73-88	Bt	Bt2	lehmgiger Schluff	rötlichbraun, mittlere Lagerungsdichte; Sandlöss	6,1	73,6	20,3	1,2 ± 0,1	2,3 ± 0,2	1,6 ± 0,1	2,2 ± 0,2
88-120	Bt	Bt3	schwach lehmgiger Sand	diffus eingelagerter sandiger Schluff, graubraun, mittlere Lagerungsdichte; Sandlöss	14,7	70,6	14,7	1,2 ± 0,1	13 ± 0,1	0,76 ± 0,04	2,6 ± 0,3
120-133								1,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,54 ± 0,03	2,4 ± 0,3
133-143	Bbt-Cv	Bt /C	feinsandiger	stark steinhaltig; Steinsohle, beigegrau,	79	16	5	1,5 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,16 ± 0,02	9,9 ± 1,6
143-160			Mittelsand	mittlere Lagerungsdichte; Flugsand				1,7 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,06 ± 0,01	22,1 ± 5,1

Tab. A. 8.4-7: Daten des Probennahmeortes „Acker Twenge“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		Textur	Merkmale	Sand	Schluff	Ton	Schütt- dichte	¹²⁹ I	¹²⁷ I	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältnis
	cm	n. FAO									
0-15	Ap	Ap	Feinsand mittel sandig	schwarzbraun, mittel humos, geringe Lage- rungsdichte, Kohärentgefüge schwarzbraun, humos, geringe Lagerungsdichte, Kohärentgefü- ge, Holzkohle und Ziegelbrocken	88,7	6	5,3	1,4 ± 0,1	331 ± 12	3,2 ± 0,2	154 ± 9
15-30								1,4 ± 0,1	321 ± 12	3,2 ± 0,2	151 ± 9
30-40								1,3 ± 0,1	101 ± 5	3,6 ± 0,2	42,7 ± 3,0
40-50	E	E			86,2	8,7	5,1	1,3 ± 0,1	19,3 ± 1,2	3,2 ± 0,2	9,0 ± 0,7
50-60	fAe	Bh (Abh)	Mittelsand feinsandig	dunkelrostfarbenbraun, schwach humos, mittlere Lagerungsdichte				1,4 ± 0,1	11,1 ± 0,7	1,8 ± 0,1	9,0 ± 0,7
60-75	Bs /Bhs			rostfarbenbraun, mittlere Lagerungsdichte	89,1	5,9	4,1	1,3 ± 0,1	9,2 ± 0,7	2,0 ± 0,1	7,0 ± 0,6
75-100	Bs Go	B1	Mittelsand	gelbgrau, schwach eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte	91,0	4,9	4,1	1,5 ± 0,2	1,9 ± 0,2	0,44 ± 0,03	6,6 ± 1,0
100-125	Go	Bc2	Mittelsand grobsandig	in Linsen Schluff sandig, gelbgrau, in Linsen grau, schwach eisenfleckig, mittlere Lagerungs- dichte	95,3	3,0	1,7	1,7 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,20 ± 0,05	5,1 ± 1,7
125-150			Mittelsand	schwach kiesig, gelbgrau, schwach eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte	99,5	0,5	0	1,8 ± 0,2	2,0 ± 0,2	0,14 ± 0,08	21,6 ± 12,3

Tab. A. 8.4-8: Daten des Probennahmeortes „Acker Adenstedt“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		Textur	Merkmale	Sand	Schluff	Ton	Schütt- dichte	^{129}I	^{127}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	
cm		n. FAO			%	%	%	g cm ⁻²	nBq g ⁻¹	mg kg ⁻¹	$\times 10^{-10}$	
0-15	Axp	Ahp	stark toniger Schluff	dunkelgrau, mittel humos, geringe Lagerungs- dichte	6,8	75,9	17,3	1,2 ± 0,1	380 ± 17	3,9 ± 0,3	148 ± 14	
15-30									1,2 ± 0,1	282 ± 13	4,1 ± 0,3	103 ± 8
30-40	Axh			grau, mittlere Lagerungsdichte	5,4	77,7	16,9	1,3 ± 0,1	14,1 ± 0,6	3,9 ± 0,2	5,5 ± 0,4	
40-50	Sw	B1		gelblichgrau, durchsetzt mit schwarz, mittel eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte	3,6	75,8	20,6	1,2 ± 0,1	14,0 ± 0,6	3,9 ± 0,3	5,5 ± 0,4	
50-75									1,2 ± 0,1	3,1 ± 0,2	3,6 ± 0,3	1,3 ± 0,1
75-100	Sw		mittel toniger	fein geschichtet, Eisenausfällungen an Wurzelröhren, mittel carbonathaltig, mittlere Lagerungsdichte	3,0	77,0	20	1,2 ± 0,1	4,0 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,7 ± 0,3	
100-150	fGo+IC kc-Sw / fGo+ ICc	Br2 /Cr	Schluff, gelblichgrau, mamoriert mit ocker, schwach eisenfleckig		4	84	12	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,1 ± 0,2	
150-200	fGo+ ICv-Sw	Cr		zum Teil Eisenausfällungen an Wurzelröhren, mittel carbonathaltig, Mittlere Lagerungsdichte	8,1	82,7	9,2	1,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,3	
200-250	fGo+ ICv-Sd		schwach lehmiger Sand	zum Teil Mittelsand bis mittel schluffiger Ton, unten zunehmend, schwach schluffiger Ton, hellgrau, sehr schwach carbonathaltig	45,7	41,1	13,2	1,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,80 ± 0,18	2,1 ± 0,5	

Tab. A. 8.4-9: Daten des Probenahmeortes „Acker Groß Lobke“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		Textur	Merkmale	Sand	Schluff	Ton	Schütt- dichte	¹²⁹ I	¹²⁷ I	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I- Verhältnis
	cm	n. FAO									
0-15	Alp	Ahp	Sandiger lehmgiger Schluff	dunkelbraungrau, schwach humos, geringe Lagerungsdichte	32,3	54,5	13,2	1,3 ± 0,1	268 ± 11	3,4 ± 0,2	118 ± 8
15-30								1,2 ± 0,1	264 ± 10	3,0 ± 0,2	131 ± 8
30-40	Axh-Al				31,5	55,1	13,5	1,2 ± 0,1	267 ± 11	3,2 ± 0,2	125 ± 8
40-50	Sw- Axh-	Bht1	Schluffig lehmgiger Sand	zum Teil schwach schluffiger Sand, schmutzig braun, sehr schwach humos, sehr schwach eisen- und manganfleckig, Konkretionen, mittlere Lagerungsdichte	35,3	49,6	15	1,3 ± 0,1	236 ± 9	3,1 ± 0,2	115 ± 7
50-70	Bht Sw-Bht							1,5 ± 0,2	25,8 ± 1,1	4,1 ± 0,2	9,4 ± 0,6
70-90	Sw-Bht		schwach toniger Schluff	mit 2 cm starken Lagen aus stark lehmigem Mittelsand, grau ockermarmoriert, zum Teil schwarz, sehr schwach humos, mittel eisenflek- kig, wechsellagernd mit schwach tonigem Mittelsand, grau dunkelockermarmoriert, mittel eisenfleckig, mittlere Lagerungsdichte	69,4	17,8	12,7	1,3 ± 0,1	2,1 ± 0,2	3,8 ± 0,2	0,8 ± 0,1
90-105		1,4 ± 0,1						1,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	
105-130		18,1						70,1	11,8	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1
130-150	Sw- Bhtv	Bt2		65,7	25,4	9	1,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,71 ± 0,04	1,6 ± 0,2	
150-200	Sw / fGo+Sw		mit 1cm starken Lagen aus lehmigem Sand, gelblichgrau, mittel eisenfleckig, mittel carbonathaltig, Lösskindel, geringe Lagerungs- dichte	7	82	11	1,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1	2,0 ± 0,1	0,5 ± 0,1	
200-250	Sw /Sd	Br3	gelblichgrau, schwach eisenfleckig, mittel carbonathaltig, geringe Lagerungsdichte bis 225 cm sandig lehmiger Schluff, sehr schwach kiesig und grusig, gelblichgrau , mittel carbonathaltig, geringe Lagerungsdichte, bis 265 cm schwach schluffiger Ton, dunkelgrau, hohe Lagerungs- dichte	37,5/ 32,5	50,2/ 62,9	12,4/ 62,9	1,4 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,6 ± 0,1	0,8 ± 0,1	

A. 8.5 Der ^{129}I -Austausch zwischen Pedosphäre und Hydrosphäre

Tab. A. 8.5-1: Vergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im und außerhalb eines Oberflächeneinzugsgebietes in Böden

Böden	Wassereinzugsgebiet	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Acker Groß Lobke	-	$1,2 \pm 0,1$	Tab. A. 8.4-9
Acker Barum	-	$1,4 \pm 0,1$	Tab. A. 8.4-6
Acker Adenstedt	-	$1,5 \pm 0,1$	Tab. A. 8.4-8
Acker Twenge	-	$1,5 \pm 0,1$	Tab. A. 8.4-7
Acker Wendland 2000	Elbe	$2,4 \pm 0,2$	diese Arbeit
Rasen Ricklingen	-	$3,0 \pm 0,2$	Tab. A. 8.4-5
Weide Vestrup	-	$3,8 \pm 0,3$	Tab. A. 8.4-3
Wald Eilenriede	-	$5,2 \pm 0,3$	Tab. A. 8.4-4
Acker Wendland 1998 bis 2001	Elbe	$8,6 \pm 1,0$	Durchschnitt
Acker Wendland 1998	Elbe	$10,2 \pm 0,3$	[30]
Acker Wendland 2000	Elbe	$10,4 \pm 1,2$	diese Arbeit
Acker Wendland 2001	Elbe	$14,5 \pm 1,1$	diese Arbeit
Acker Wendland 1999	Elbe	$20,2 \pm 2,8$	[30]
Acker Wendland 2001	Elbe	$20,5 \pm 3,3$	diese Arbeit
Acker Wendland 1998	Elbe	$21,3 \pm 2,2$	[30]

A. 9 Übertragung der Radioökologie von ^{129}I auf andere Nuklide

A. 9.1 Parallelen zwischen ^{129}I - und ^{137}Cs -Migration

Tab. A. 9.1-1: Daten (^{137}Cs und ^{40}K) des Probennahmeortes „Weide Vestrup“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		^{137}Cs mBq/m ²	^{40}K mBq/m ²	$^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ - Verhältnis (mBq/kg/ mBq/kg) × 1000	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis × 10 ⁻¹⁰
		n. FAO				
0-15	rAep +Aeh	Ahp	2,87 ± 0,42	17,7 ± 0,6	116,6 ± 17,4	378 ± 26
15-27	Bsh	Bhs	2,38 ± 0,35	14,0 ± 0,5	110,5 ± 16,5	376 ± 28
27-36	Bhs		0,11 ± 0,02	15,8 ± 0,5	3,5 ± 0,5	46,8 ± 3,2
36-50	Bs - Sw	Bs	-	35,5 ± 1,2	-	46,9 ± 6,7
50-75	Sw	Bcr	-	64,1 ± 21	-	54,6 ± 18,5
75-100	Sw		-	77,3 ± 2,6	-	52,1 ± 37,9
100-140	Go-Sd Go		-	100,8 ± 3,4	-	56,0
140-160	Go/		-	115,5 ± 3,9	-	92,5
160-180	Gro		-	115,5 ± 3,9	-	92,5

Tab. A. 9.1-2: Daten (^{137}Cs und ^{40}K) des Probennahmeortes „Wald Eilenriede“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		^{137}Cs mBq/m ²	^{40}K mBq/m ²	$^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ - Verhältnis (mBq/kg/ mBq/kg) × 1000	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis × 10 ⁻¹⁰
		n. FAO				
cm						
+1	L	Oi				
+1	Of	Oa				
0-10	Aeh	Ah	4,95 ± 0,72	22,3 ± 0,8	172,9 ± 25,8	521 ± 33
10-20	Aeh		0,60 ± 0,09	22,0 ± 0,7	16,5 ± 2,5	103 ± 6
20-30	Ah-Go		0,06 ± 0,01	22,2 ± 0,7	1,4 ± 0,2	43,7 ± 3,0
30-40		B1	0,06 ± 0,01	21,3 ± 0,1	1,5 ± 0,2	17,2 ± 1,1
40-50	Go-Sw		0,01	22,8 ± 0,8	0,3	14,4 ± 1,0
50-70	Go- Swd	B2	-	47,1 ± 1,6	-	10,1 ± 1,1
70-100			-	88,8 ± 3,0	-	13,7 ± 1,5
100-150	Gro		-	92,8 ± 3,1	-	21,2 ± 5,8

Tab. A. 9.1-3: Daten (^{137}Cs und ^{40}K) des Probennahmeortes „Rasen Ricklingen“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		^{137}Cs mBq/m ²	^{40}K mBq/m ²	$^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ - Verhältnis (mBq/kg/ mBq/kg) × 1000	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis × 10 ⁻¹⁰
		n. FAO				
cm						
0-5	rAp+Ah	Ap1	0,57 ± 0,08	16,2 ± 0,5	21,1 ± 3,2	297 ± 19
5-10			0,61 ± 0,09	16,7 ± 0,6	21,6 ± 3,2	205 ± 14
10-15			0,62 ± 0,09	16,6 ± 0,6	23,2 ± 3,5	141 ± 12
15-20			0,56 ± 0,08	17,7 ± 0,6	21,2 ± 3,2	122 ± 8
20-25			0,55 ± 0,08	17,1 ± 0,6	20,2 ± 3,0	115 ± 7
25-33			0,73 ± 0,11	27,7 ± 0,9	16,5 ± 2,5	87,0 ± 5,8
33-60	Al	At2	0,16 ± 0,03	86,6 ± 2,9	0,9 ± 0,2	8,5 ± 0,7
60-85	lISw-Bt	Bt1	-	87,9 ± 2,9	-	3,0 ± 0,4
85-120	Sw	B2	-	108,1 ± 3,6	-	3,4 ± 0,4
120-170	Sw Sd	B3	-	149,7 ± 5,0	-	2,4 ± 0,4

Tab. A. 9.1-4: Daten (^{137}Cs und ^{40}K) des Probennahmeortes „Acker Barum“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		^{137}Cs mBq/m ²	^{40}K mBq/m ²	$^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ - Verhältnis (mBq/kg/ mBq/kg) × 1000	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis × 10 ⁻¹⁰
	[7]	n. FAO				
0-20	Ap	Ap1	1,51 ± 0,22	51,7 ± 1,7	19,6 ± 2,9	135 ± 7
20-37			1,23 ± 0,18	60,5 ± 2,0	14,3 ± 2,1	129 ± 7
37-57	wM	Ahb2	0,08 ± 0,02	74,9 ± 2,5	0,7 ± 0,1	10,5 ± 0,6
57-73	Al	Bt1	-	62,6 ± 2,1	-	2,1 ± 0,2
73-88	Bt	Bt2	-	60,5 ± 2,0	-	2,2 ± 0,2
88-120	Bt	Bt3	-	128,5 ± 4,3	-	2,6 ± 0,3
120-133			-	47,4 ± 1,6	-	2,4 ± 0,3
133-143	Bbt-Cv	Bt /C	-	20,3 ± 0,7	-	9,9 ± 1,6
143-160			-	25,2 ± 0,8	-	22,1 ± 5,1

Tab. A. 9.1-5: Daten (^{137}Cs und ^{40}K) des Probennahmeortes „Acker Twenge“

Proben- tiefe	Horizont- bezeichnung		^{137}Cs mBq/m ²	^{40}K mBq/m ²	$^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ - Verhältnis (mBq/kg/ mBq/kg) × 1000	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis × 10 ⁻¹⁰
		n. FAO				
0-15	Ap	Ap	2,65 ± 0,38	23,2 ± 0,8	62,5 ± 9,3	154 ± 9
15-30			2,51 ± 0,36	22,4 ± 10,5	58,9 ± 29,0	151 ± 9
30-40			0,43 ± 0,06	15,1 ± 1,0	17,1 ± 2,7	42,7 ± 3,0
40-50	E	E	0,01	13,9 ± 0,2	0,5	9,0 ± 0,7
50-60	fAe	Bh (Abh)	-	15,5 ± 0,5	-	9,0 ± 0,7
60-75	Bs /Bhs		-	30,3 ± 1,0	-	7,0 ± 0,6
75-100	Bs Go	B1	-	53,7 ± 1,8	-	6,6 ± 1,0
100-125	Go	Bc2	-	47,5 ± 1,6	-	5,1 ± 1,7
125-150			-	44,2 ± 1,5	-	21,6 ± 12,3

Tab. A. 9.1-6: Daten (^{137}Cs und ^{40}K) des Probenahmeortes „Acker Adenstedt“

Proben-tiefe	Horizont-bezeichnung		^{137}Cs mBq/m ²	^{40}K mBq/m ²	$^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ - Verhältnis (mBq/kg/ mBq/kg) × 1000	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis × 10 ⁻¹⁰
		n. FAO				
0-15	Axp	Ahp	2,19 ± 0,32	62,9 ± 2,1	25,0 ± 3,7	148 ± 14
15-30			1,86 ± 0,27	64,7 ± 2,1	21,9 ± 3,3	103 ± 8
30-40	Axh		0,05 ± 0,01	41,9 ± 1,4	0,8 ± 0,2	5,5 ± 0,4
40-50	Sw	B1	-	42,1 ± 1,4	-	5,5 ± 0,4
50-75			-	103,9 ± 3,5	-	1,3 ± 0,1
75-100	Sw		-	109,3 ± 3,7	-	2,7 ± 0,3
100-150	fGo+ICk c-Sw / fGo+ICc	Br2 /Cr	-	217,9 ± 7,3	-	1,1 ± 0,2
150-200	fGo+ICv -Sw	Cr	-	204,1 ± 6,9	-	1,2 ± 0,3
200-250	fGo+ICv -Sd		-	-	-	2,1 ± 0,5

Tab. A. 9.1-7: Daten (^{137}Cs und ^{40}K) des Probenahmeortes „Acker Groß Lobke“

Proben-tiefe	Horizont-bezeichnung		^{137}Cs mBq/m ²	^{40}K mBq/m ²	$^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$ - Verhältnis (mBq/kg/ mBq/kg) × 1000	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis × 10 ⁻¹⁰
		n. FAO				
0-15	Alp	Ahp	2,28 ± 0,33	54,2 ± 1,8	25,8 ± 3,8	118 ± 8
15-30			2,20 ± 0,32	54,6 ± 1,8	26,2 ± 3,9	131 ± 8
30-40	Axh-Al		1,30 ± 0,19	35,7 ± 1,2	26,3 ± 3,9	125 ± 8
40-50	Sw- Axh- Bht	Bht1	1,40 ± 0,20	35,3 ± 1,2	25,4 ± 3,8	115 ± 7
50-70			Sw-Bht	0,14 ± 0,02	62,4 ± 2,1	1,0 ± 0,2
70-90	Sw-Bht		-	65,2 ± 2,2	-	0,8 ± 0,1
90-105		-	-	58,2 ± 1,9	-	1,1 ± 0,1
105-130		-	-	89,4 ± 3,0	-	1,7 ± 0,2
130-150	Sw- Bhtv	Bt2	-	79,0 ± 2,7	-	1,6 ± 0,2
150-200	Sw / fGo+Sw		-	194,7 ± 6,5	-	0,5 ± 0,1
200-250	Sw /Sd	Br3	-	175,5 ± 5,9	-	0,8 ± 0,1

A. 10 Langjährige Messreihen

A. 10.1 Grundwässer in Niedersachsen

Tab. A. 10.1-1: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse und Iod-Gehalte in niedersächsischen Grundwässern unterschiedlicher Filtrationstiefen h_f

Breetze $h_f = 5 \text{ m}$	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis	Quelle
Probennahme	in ng/g	in fg/kg	$\times 10^{-10}$	
12.02.97	$5,10 \pm 1,18$	$0,06 \pm 0,06$	$0,1 \pm 0,1$	[30]
17.09.97	$6,44 \pm 1,30$	$4,12 \pm 0,58$	$6,3 \pm 1,5$	[30]
07.07.98	$5,10 \pm 1,00$	$1,02 \pm 0,31$	$2,0 \pm 0,7$	[30]
29.09.98	$4,84 \pm 1,00$	$1,08 \pm 0,30$	$2,2 \pm 0,8$	[30]
04.05.99	$3,78 \pm 0,70$	$3,89 \pm 0,46$	$10,1 \pm 2,3$	[30]
06.10.99	$4,53 \pm 0,59$	$3,12 \pm 0,14$	$6,8 \pm 0,9$	diese Arbeit
07.06.00	$4,75 \pm 0,56$	$3,29 \pm 0,19$	$6,8 \pm 0,9$	diese Arbeit
22.08.00	$4,00 \pm 0,47$	$24,40 \pm 1,02$	$60,1 \pm 7,4$	diese Arbeit
04.04.01	$4,41 \pm 1,07$	$1,65 \pm 0,09$	$3,7 \pm 0,9$	diese Arbeit
22.08.01	$5,45 \pm 0,09$	$2,45 \pm 0,06$	$4,4 \pm 0,1$	diese Arbeit
Lamspringe $h_f = 3 \text{ m}$	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	Quelle
Probennahme	in ng/g	in fg/kg	$\times 10^{-10}$	
28.10.97	$1,78 \pm 0,40$	$4,02 \pm 1,51$	$22,3 \pm 10,0$	[30]
08.04.98	$14,22 \pm 3,40$	$20,38 \pm 4,09$	$14,1 \pm 4,0$	[30]
14.10.98	$0,64 \pm 0,10$	$3,85 \pm 1,37$	$59,3 \pm 25,0$	[30]
15.04.99	$0,69 \pm 0,20$	$3,16 \pm 0,46$	$45,2 \pm 12,0$	[30]
20.10.99	$1,05 \pm 0,36$	$4,22 \pm 0,19$	$39,7 \pm 13,6$	diese Arbeit
17.05.00	$1,46 \pm 0,37$	$3,94 \pm 0,24$	$26,5 \pm 6,8$	diese Arbeit
11.10.00	$1,60 \pm 0,49$	$2,92 \pm 0,16$	$18,0 \pm 5,6$	diese Arbeit
Rhauderfehn $h_f = 10 \text{ m}$	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	Quelle
Probennahme	in ng/g	in fg/kg	$\times 10^{-10}$	
31.03.98	$3,37 \pm 0,80$	$29,03 \pm 3,16$	$84,8 \pm 21,0$	[30]
07.10.98	$5,65 \pm 1,10$	$41,69 \pm 4,93$	$72,7 \pm 17,0$	[30]
08.04.99	$4,00 \pm 0,90$	$64,39 \pm 5,98$	$158,4 \pm 38,0$	[30]
19.08.99	$1,98 \pm 0,45$	$2,39 \pm 0,50$	$11,9 \pm 3,7$	diese Arbeit
21.01.00	$1,98 \pm 0,45$	$4,99 \pm 0,49$	$24,7 \pm 6,1$	diese Arbeit
31.07.00	$2,59 \pm 0,46$	$4,89 \pm 0,39$	$18,6 \pm 3,6$	diese Arbeit
08.05.01	$8,35 \pm 1,51$	$3,67 \pm 0,20$	$4,3 \pm 0,8$	diese Arbeit
29.11.01	$8,67 \pm 0,12$	$2,54 \pm 0,28$	$2,9 \pm 0,3$	diese Arbeit
Woltrup-Wehbergen $h_f = 8 \text{ m}$	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis	Quelle
Probennahme	in ng/g	in fg/kg	$\times 10^{-10}$	
19.11.97	$5,42 \pm 1,20$	$63,66 \pm 8,66$	$115,7 \pm 31,0$	[30]
31.03.98	$3,66 \pm 0,80$	$89,55 \pm 10,16$	$240,8 \pm 61,0$	[30]
07.10.98	$3,15 \pm 0,60$	$96,61 \pm 8,16$	$302,1 \pm 67,0$	[30]
08.04.99	$3,70 \pm 0,70$	$107,70 \pm 8,22$	$286,9 \pm 60,0$	[30]
19.08.99	$3,42 \pm 0,48$	$120,77 \pm 4,15$	$347,5 \pm 50,2$	diese Arbeit
21.01.00	$2,66 \pm 0,56$	$113,71 \pm 4,62$	$420,8 \pm 89,4$	diese Arbeit
31.07.00	$2,97 \pm 0,53$	$131,36 \pm 6,07$	$434,9 \pm 79,9$	diese Arbeit

A. 10.3 Oberflächenwässer in Niedersachsen

Tab. A. 10.3-1: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im niedersächsischen Oberflächenwasser Leineturm (Werte in Klammern: Ausreißer nach NALIMOV Ausreißertest; Grundgesamtheit: Alle Oberflächendaten ohne Großes Meer)

Leineturm	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Probennahme	in ng/g	in fg/kg	$\times 10^{-9}$	
04.02.97	6,5 ± 1,2	11 ± 2	1,7 ± 0,0	[30]
05.08.97	4,7 ± 0,9	36 ± 6	7,5 ± 0,2	[30]
22.10.97	11,4 ± 4,5	60 ± 6	5,2 ± 0,2	[30]
19.01.98	4,3 ± 1,7	42 ± 4	10,0 ± 0,4	[30]
23.05.98	6,3 ± 2,5	31 ± 4	4,8 ± 0,2	[30]
28.07.98	4,8 ± 1,0	28 ± 5	5,8 ± 0,2	[30]
27.11.98	5,3 ± 1,1	56 ± 8	10,4 ± 0,3	[30]
14.02.99	4,6 ± 0,9	41 ± 3	8,9 ± 0,2	[30]
22.04.99	4,1 ± 0,9	35 ± 3	8,3 ± 0,2	[30]
16.07.99	4,6 ± 0,9	41 ± 3	8,9 ± 0,2	[30]
21.10.99	10,8 ± 2,2	53 ± 6	4,8 ± 0,1	[30]
26.01.00	5,2 ± 0,8	34,7 ± 1,6	6,6 ± 1,1	diese Arbeit
21.06.00	5,9 ± 0,8	43,4 ± 2,3	7,3 ± 1,1	diese Arbeit
30.08.00	10,6 ± 1,2	68,3 ± 3,7	6,4 ± 0,8	diese Arbeit
21.03.01	7,5 ± 2,2	24,5 ± 1,1	3,2 ± 1,0	diese Arbeit
10.05.01	2,9 ± 0,9	327,2 ± 14,7	(111,7 ± 36,0)	diese Arbeit
12.11.01	8,8 ± 0,2	43,0 ± 1,7	4,8 ± 0,2	diese Arbeit
Mittelwert	6,4 ± 0,6	57,4 ± 17,2	12,7 ± 6,2	
rel. Varianzkoeff.	9,8 %	29,9 %	48,8 %	
Geom. Mittel	5,9 · 1,47 ^{±1}	42,9 · 1,94 ^{±1}	7,1 · 2,32 ^{±1}	

**Tab. A. 10.3-2: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im niedersächsischen
Oberflächenwasser Meetschow (Werte in Klammern:
Ausreißer nach NALIMOV Ausreißertest; Grundgesamtheit:
Alle Oberflächendaten ohne Großes Meer)**

Meetschow	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Probennahme	in ng/g	in fg/kg	$\times 10^{-9}$	
12.02.97	$6,0 \pm 1,6$	31 ± 8	$5,1 \pm 0,2$	[30]
15.05.97	$6,6 \pm 1,2$	86 ± 11	$12,8 \pm 0,2$	[30]
09.07.97	$13,5 \pm 2,5$	121 ± 10	$8,8 \pm 0,1$	[30]
17.10.97	$8,2 \pm 1,5$	106 ± 27	$13,0 \pm 0,3$	[30]
06.01.98	$4,9 \pm 0,9$	37 ± 14	$7,0 \pm 0,3$	[30]
15.05.98	$6,9 \pm 2,7$	158 ± 18	$23,0 \pm 0,8$	[30]
01.07.98	$8,0 \pm 1,7$	349 ± 37	$43,0 \pm 0,7$	[30]
23.11.98	$4,4 \pm 0,8$	128 ± 12	$29,0 \pm 0,3$	[30]
03.03.99	$14,8 \pm 3,1$	67 ± 5	$4,4 \pm 0,1$	[30]
08.06.99	$(19,0 \pm 3,9)$	138 ± 11	$7,2 \pm 0,1$	[30]
03.09.99	$12,3 \pm 2,5$	167 ± 13	$13,4 \pm 0,2$	[30]
02.12.99	$2,1 \pm 0,7$	$168,1 \pm 6,9$	$(77,5 \pm 26,4)$	diese Arbeit
10.03.00	$4,5 \pm 0,8$	$119,3 \pm 5,0$	$26,2 \pm 4,7$	diese Arbeit
26.05.00	$9,6 \pm 1,0$	$193,3 \pm 8,7$	$19,8 \pm 2,3$	diese Arbeit
05.03.01	$4,4 \pm 1,9$	$46,6 \pm 2,1$	$10,5 \pm 4,5$	diese Arbeit
11.06.01	$9,9 \pm 0,1$	$166,8 \pm 6,5$	$16,5 \pm 0,6$	diese Arbeit
17.09.01	$7,9 \pm 0,1$	$163,4 \pm 6,9$	$(185,8 \pm 7,8)$	diese Arbeit
10.12.01	$3,7 \pm 0,1$	$133,9 \pm 11,4$	$35,6 \pm 3,0$	diese Arbeit
Mittelwert	$8,2 \pm 1,0$	$132,2 \pm 17,2$	$29,9 \pm 10,1$	
rel. Varianzkoeff.	12,7 %	13,0 %	33,7 %	Bild: 10.3-4
Geom. Mittel	$7,1 \cdot 1,74^{\pm 1}$	$113,0 \cdot 1,85^{\pm 1}$	$17,7 \cdot 2,61^{\pm 1}$	

Tab. A. 10.3-3: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im niedersächsischen Oberflächenwasser Bokeloh (Werte in Klammern: Ausreißer nach NALIMOV Ausreißertest; Grundgesamtheit: Alle Oberflächendaten ohne Großes Meer)

Bokeloh	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Probennahme	in ng/g	in fg/kg	$\times 10^{-9}$	
18.02.97	6,4 ± 1,2	72 ± 13	11,1 ± 0,3	[30]
15.04.97	8,0 ± 1,5	88 ± 12	10,8 ± 0,3	[30]
08.07.97	6,5 ± 1,5	168 ± 16	26,0 ± 0,6	[30]
15.10.97	7,7 ± 1,5	183 ± 17	23,0 ± 0,5	[30]
06.01.98	3,9 ± 1,5	115 ± 11	29,0 ± 1,2	[30]
01.07.98	6,2 ± 1,4	99 ± 12	16,0 ± 0,4	[30]
04.08.98	8,5 ± 1,8	178 ± 40	21,0 ± 0,5	[30]
24.11.98	9,0 ± 1,7	(500 ± 40)	55,0 ± 1,1	[30]
09.03.99	5,4 ± 1,1	227 ± 15	42,0 ± 0,9	[30]
04.05.99	5,8 ± 1,2	135 ± 10	23,0 ± 0,5	[30]
10.09.99	6,4 ± 1,3	112 ± 10	17,0 ± 0,4	[30]
26.10.99	6,2 ± 1,3	124 ± 16	20,0 ± 0,5	[30]
15.02.00	5,6 ± 0,9	170,8 ± 11,7	29,9 ± 5,2	diese Arbeit
11.04.00	5,7 ± 0,9	361,9 ± 13,8	(63,0 ± 9,8)	diese Arbeit
20.09.00	7,0 ± 1,1	176,1 ± 8,4	24,8 ± 4,1	diese Arbeit
22.02.01	8,3 ± 1,5	298,7 ± 12,2	35,5 ± 6,4	diese Arbeit
18.08.01	7,1 ± 0,3	330,0 ± 65,1	45,5 ± 2,0	diese Arbeit
21.08.01	8,7 ± 0,1	163,4 ± 45,0	18,6 ± 0,6	diese Arbeit
01.11.01	6,9 ± 0,1	77,1 ± 2,2	10,9 ± 0,3	diese Arbeit
Mittelwert	6,8 ± 0,3	188,3 ± 25,6	27,5 ± 3,4	
rel. Varianzkoeff.	4,4 %	13,6 %	12,3 %	Bild: 10.3-3
Geom. Mittel	6,7 · 1,23 ^{±1}	163,4 · 1,70 ^{±1}	24,2 · 1,68 ^{±1}	

**Tab. A. 10.3-4: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im niedersächsischen
Oberflächenwasser Großes Meer (Werte in Klammern:
Ausreißer nach NALIMOV Ausreißertest; Grundgesamtheit:
Alle Oberflächendaten)**

Großes Meer	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Probennahme	in ng/g	in fg/kg	$\times 10^{-9}$	
05.03.97	16,2 ± 1,8	250 ± 70	15,0 ± 0,6	[30]
18.06.97	(46,5 ± 9,0)	1050 ± 230	22,0 ± 0,6	[30]
16.09.97	(41,3 ± 8,0)	2400 ± 400	57,0 ± 1,4	[30]
27.11.97	19,4 ± 4,0	(1600 ± 120)	81,0 ± 2,0	[30]
26.02.98	15,7 ± 4,0	440 ± 50	27,0 ± 0,7	[30]
27.05.98	26,6 ± 6,0	940 ± 100	25,0 ± 0,8	[30]
14.09.98	17,5 ± 4,0	(1220 ± 140)	69,0 ± 1,6	[30]
17.11.98	21,6 ± 4,0	830 ± 70	38,0 ± 0,8	[30]
20.01.99	21,3 ± 4,0	590 ± 80	27,0 ± 0,6	[30]
16.04.99	20,6 ± 4,0	950 ± 60	25,0 ± 0,9	[30]
06.08.99	(41,0 ± 8,0)	(3500 ± 200)	83,0 ± 1,7	[30]
01.10.99	17,0 ± 3,0	(4000 ± 200)	(220,0 ± 5,0)	[30]
16.03.00	11,5 ± 1,7	767 ± 30,1	65,5 ± 10,2	diese Arbeit
23.05.00	25,7 ± 3,5	(2507,9 ± 139,7)	96,0 ± 14,0	diese Arbeit
27.03.01	14,5 ± 2,7	525,5 ± 21,4	35,7 ± 6,7	diese Arbeit
28.06.01	(30,6 ± 0,4)	135,5 ± 3,8	4,4 ± 0,1	diese Arbeit
20.09.01	17,5 ± 0,2	1028,2 ± 30,9	57,8 ± 1,7	diese Arbeit
10.12.01	26,0 ± 0,9	1009,0 ± 85,3	38,3 ± 3,2	diese Arbeit
Mittelwert	24,3 ± 2,5	1161 ± 215	27,5 ± 3,4	
rel. Varianzkoeff.	10,2 %	18,5 %	12,3 %	
Geom. Mittel	22,6 · 1,48 ^{±1}	882 · 2,25 ^{±1}	24,2 · 1,68 ^{±1}	

A. 10.3.1 Tendenz des ^{129}I -Eintrages in Oberflächengewässern

Tab. A. 10.3-5/1: Tendenzvergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse aller untersuchten Oberflächengewässer durch Normierung (Leineturnm)

Leineturnm	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis minus Geom. Mittel	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis normiert
Probennahme	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-9}$	$y = m \cdot x + b$
04.02.97	1,7 ± 0,0	-4,31	-0,50
05.08.97	7,5 ± 0,2	1,47	0,16
22.10.97	5,2 ± 0,2	-0,85	-0,10
19.01.98	10,0 ± 0,4	3,99	0,45
23.05.98	4,8 ± 0,2	-1,18	-0,14
28.07.98	5,8 ± 0,2	-0,21	-0,03
27.11.98	10,4 ± 0,3	4,44	0,50
14.02.99	8,9 ± 0,2	2,91	0,33
22.04.99	8,3 ± 0,2	2,32	0,26
16.07.99	8,9 ± 0,2	2,91	0,33
21.10.99	4,8 ± 0,1	-1,18	-0,14
26.01.00	6,6 ± 1,1	0,55	0,06
21.06.00	7,3 ± 1,1	1,29	0,14
30.08.00	6,4 ± 0,8	0,36	0,03
21.03.01	3,2 ± 1,0	-2,81	-0,33
10.05.01	Ausreißer		
12.11.01	4,8 ± 0,2	-1,20	-0,14
Geom. Mittel	6,0 · 1,59 ^{±1}		
	Minimalwert:	-4,31	-0,5
	Maximalwert:	4,44	0,5
		m:	0,1143
		b:	0,0075

Tab. A. 10.3-5/2: Tendenzvergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse aller untersuchten Oberflächengewässer durch Normierung (Meetschow)

Meetschow	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis minus Geom. Mittel	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis normiert
Probennahme	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-9}$	$y = m \cdot x + b$
12.02.97	5,1 ± 0,2	-10,36	-0,49
15.05.97	12,8 ± 0,2	-2,57	-0,38
09.07.97	8,8 ± 0,1	-6,58	-0,44
17.10.97	13,0 ± 0,3	-2,42	-0,38
06.01.98	7,0 ± 0,3	-8,42	-0,46
15.05.98	23,0 ± 0,8	7,58	-0,25
01.07.98	43,0 ± 0,7	27,58	0,03
23.11.98	29,0 ± 0,3	13,58	-0,16
03.03.99	4,4 ± 0,1	-11,00	-0,50
08.06.99	7,2 ± 0,1	-8,25	-0,46
03.09.99	13,4 ± 0,2	-2,05	-0,38
02.12.99	(77,5 ± 26,4)	10,73	-0,20
10.03.00	26,2 ± 4,7	62,09	0,50
26.05.00	19,8 ± 2,3	4,35	-0,29
05.03.01	10,5 ± 4,5	-4,94	-0,42
11.06.01	16,5 ± 0,6	1,11	-0,33
17.09.01	Ausreißer		
10.12.01	35,6 ± 3,0	20,22	-0,07
Geom. Mittel	$15,4 \cdot 2,19^{\pm 1}$		
	Minimalwert:	-11,00	-0,5
	Maximalwert:	62,09	0,5
		m:	0,0137
		b:	-0,3495

Tab. A. 10.3-5/3: Tendenzvergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse aller untersuchten Oberflächengewässer durch Normierung (Bohkeloh)

Bokeloh	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis minus Geom. Mittel	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis normiert
Probennahme	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-9}$	$y = m \cdot x + b$
18.02.97	11,1 ± 0,3	-13,10	-0,50
15.04.97	10,8 ± 0,3	-13,34	-0,50
08.07.97	26,0 ± 0,6	1,82	-0,21
15.10.97	23,0 ± 0,5	-1,18	-0,27
06.01.98	29,0 ± 1,2	4,82	-0,15
01.07.98	16,0 ± 0,4	-8,18	-0,40
04.08.98	21,0 ± 0,5	-3,18	-0,31
24.11.98	55,0 ± 1,1	30,82	0,35
09.03.99	42,0 ± 0,9	17,82	0,10
04.05.99	23,0 ± 0,5	-1,23	-0,27
10.09.99	17,0 ± 0,4	-7,18	-0,38
26.10.99	20,0 ± 0,5	-4,18	-0,32
15.02.00	29,9 ± 5,2	5,70	-0,13
11.04.00	(63,0 ± 9,8)	38,82	0,50
20.09.00	24,8 ± 4,1	0,66	-0,23
22.02.01	35,5 ± 6,4	11,31	-0,03
18.08.01	45,5 ± 2,0	21,31	0,16
21.08.01	18,6 ± 0,6	-5,63	-0,35
01.11.01	10,9 ± 0,3	-13,25	-0,50
Geom. Mittel	$24,2 \cdot 1,68^{\pm 1}$		
	Minimalwert:	-13,34	-0,5
	Maximalwert:	38,82	0,5
		m:	0,0192
		b:	-0,2443

Tab. A. 10.3-5/4: Tendenzvergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse aller untersuchten Oberflächengewässer durch Normierung (Großes Meer)

Großes Meer	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis minus Geom. Mittel	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis normiert
Probennahme	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-9}$	$y = m \cdot x + b$
05.03.97	15,0 ± 0,6	-21,28	-0,38
18.06.97	22,0 ± 0,6	-14,28	-0,31
16.09.97	57,0 ± 1,4	20,72	0,07
27.11.97	81,0 ± 2,0	44,72	0,34
26.02.98	27,0 ± 0,7	-9,28	-0,25
27.05.98	25,0 ± 0,8	-11,28	-0,27
14.09.98	69,0 ± 1,6	32,72	0,21
17.11.98	38,0 ± 0,8	1,72	-0,13
20.01.99	27,0 ± 0,6	-9,28	-0,25
16.04.99	25,0 ± 0,9	-11,28	-0,27
06.08.99	83,0 ± 1,7	46,72	0,36
01.10.99	Ausreißer		
16.03.00	65,5 ± 10,2	29,25	0,17
23.05.00	96,0 ± 14,0	59,68	0,50
27.03.01	35,7 ± 6,7	-0,58	-0,16
28.06.01	4,4 ± 0,1	-31,92	-0,50
20.09.01	57,8 ± 1,7	21,48	0,08
10.12.01	38,3 ± 3,2	1,98	-0,13
Geom. Mittel	$36,3 \cdot 2,18^{\pm 1}$		
	Minimalwert:	-31,92	-0,5
	Maximalwert:	59,68	0,5
		m:	0,0109
		b:	-0,1515

A. 10.4 Niederschlagswasser in Niedersachsen

Tab. A. 10.4-1/1: Grundgesamtheit aller bisher untersuchten Niederschlagswässer (Norderney)

Norderney Freilandregen		^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Probennahme- intervall	Mitte Intervall	in ng/g	in fg/g	$\times 10^{-7}$	
01.01.97 - 30.03.97	14.02.97	4,9 ± 0,9	3,00 ± 0,40	6,0 ± 1,3	[30]
01.04.97 - 30.06.97	16.05.97	3,5 ± 0,8	3,40 ± 0,50	9,5 ± 2,6	[30]
01.06.97 - 30.09.97	31.07.97	2,6 ± 0,6	2,30 ± 0,15	8,7 ± 2,1	[30]
01.09.97 - 30.12.97	31.10.97	3,8 ± 0,9	2,80 ± 0,20	7,2 ± 1,8	[30]
01.01.98 - 30.03.98	14.02.98	4,0 ± 0,9	4,17 ± 0,27	10,2 ± 2,4	[30]
01.04.98 - 30.06.98	16.05.98	3,8 ± 0,8	3,12 ± 0,29	8,1 ± 1,9	[30]
01.06.98 - 30.09.98	31.07.98	2,4 ± 0,5	1,80 ± 0,50	7,4 ± 2,8	[30]
01.09.98 - 30.12.98	31.10.98	1,5 ± 0,4	1,65 ± 0,18	10,7 ± 2,8	[30]
01.01.99 - 30.03.99	14.02.99	2,9 ± 0,6	2,06 ± 0,11	7,1 ± 1,5	[30]
01.04.99 - 30.06.99	16.05.99	3,0 ± 0,6	2,67 ± 0,17	8,8 ± 1,8	[30]
03.08.99 - 18.12.99	10.10.99	3,8 ± 0,5	2,62 ± 4,14	6,8 ± 1,1	diese Arbeit
03.01.00 - 02.05.00	03.03.00	2,7 ± 0,4	3,17 ± 4,51	11,8 ± 1,8	diese Arbeit
05.07.00 - 15.09.00	10.08.00	3,4 ± 1,0	1,86 ± 2,84	5,4 ± 1,5	diese Arbeit
17.08.01 - 03.10.01	09.09.01	3,8 ± 0,1	1,79 ± 2,83	4,6 ± 0,2	diese Arbeit
06.11.01 - 02.01.02	04.12.01	3,4 ± 0,1	1,74 ± 2,66	5,0 ± 0,2	diese Arbeit
Mittelwert		3,3 ± 0,2	2,54 ± 0,19	7,8 ± 0,6	
rel. Varianzkoeff.		6,4 %	7,5 %	7,1 %	
Geom. Mittel		3,2 · 1,33 ^{±1}	2,45 · 1,33 ^{±1}	7,6 · 1,33 ^{±1}	
^{129}I -Depositionsraten bei langjährig gemittelten Niederschlagshöhen in Niedersachsen (Norderney; stark tidebeeinflusste Niederschlagsmengen)					
		Niederschlags- höhe [210]	Bereich Einzelwerte	Mittelwert	
		mm a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	
untere mittlere Niederschlagshöhe		550	5,9 - 11,4	8,1 ± 2,2	
obere mittlere Niederschlagshöhe:		1000	10,8 - 20,7	14,7 ± 4,0	

Tab. A. 10.4-1/2: Grundgesamtheit aller bisher untersuchten Niederschlagswässer (Siemen)

Siemen Freilandregen		^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Probennahme- intervall	Mitte Intervall	in ng/g	in fg/g	$\times 10^{-7}$	
01.04.97 - 30.06.97	16.05.97	2,0 ± 0,4	0,45 ± 0,06	2,2 ± 0,5	[30]
01.06.97 - 30.09.97	31.07.97	1,4 ± 0,5	0,29 ± 0,03	2,0 ± 0,7	[30]
01.09.97 - 30.12.97	31.10.97	1,2 ± 0,5	0,79 ± 0,06	6,4 ± 2,4	[30]
01.04.98 - 30.06.98	16.05.98	1,1 ± 0,3	0,32 ± 0,04	2,8 ± 0,8	[30]
01.06.98 - 30.09.98	31.07.98	2,0 ± 0,4	0,85 ± 0,06	4,2 ± 0,8	[30]
01.09.98 - 30.12.98	31.10.98	1,5 ± 0,3	1,22 ± 0,09	7,9 ± 1,6	[30]
01.01.99 - 30.03.99	14.02.99	1,6 ± 0,4	0,60 ± 0,04	3,8 ± 0,9	[30]
01.04.99 - 30.06.99	16.05.99	1,0 ± 0,3	0,50 ± 0,03	4,7 ± 1,2	[30]
01.07.99 - 30.09.99	15.08.99	1,4 ± 0,4	0,64 ± 0,03	4,5 ± 1,2	diese Arbeit
01.10.99 - 01.12.99	31.10.99	1,7 ± 0,4	0,70 ± 0,03	4,1 ± 0,9	diese Arbeit
01.01.00 - 31.03.00	15.02.00	1,6 ± 0,4	1,43 ± 0,05	9,1 ± 2,2	diese Arbeit
01.04.00 - 01.06.00	01.05.00	3,0 ± 0,5	0,61 ± 0,02	2,0 ± 0,4	diese Arbeit
01.07.00 - 29.09.00	15.08.00	1,7 ± 0,5	0,46 ± 0,02	2,7 ± 0,8	diese Arbeit
01.10.00 - 29.12.00	14.11.00	1,7 ± 0,5	0,27 ± 0,01	1,5 ± 0,4	diese Arbeit
01.01.01 - 31.03.01	14.02.01	1,7 ± 0,8	0,31 ± 0,01	1,8 ± 0,9	diese Arbeit
01.04.01 - 30.06.01	16.05.01	2,2 ± 0,9	0,93 ± 0,04	4,1 ± 1,6	diese Arbeit
01.07.01 - 01.09.01	01.08.01	3,9 ± 0,1	0,50 ± 0,03	1,3 ± 0,1	diese Arbeit
01.10.01 - 31.12.01	15.11.01	1,8 ± 0,1	0,68 ± 0,02	3,7 ± 0,2	diese Arbeit
Mittelwert		1,8 ± 0,2	0,64 ± 0,07	3,8 ± 0,5	
rel. Varianzkoeff.		8,8 %	11,6 %	13,4 %	
Geom. Mittel		1,7 · 1,38 ^{±1}	0,58 · 1,61 ^{±1}	3,3 · 1,74 ^{±1}	
^{129}I -Depositionsraten bei langjährig gemittelten Niederschlagshöhen der Region Siemen					
		Niederschlags- höhe [210]	Bereich Einzelwerte	Mittelwert	
		mm a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	
untere mittlere Niederschlagshöhe		650	1,1 - 6,1	2,7 ± 1,0	
obere mittlere Niederschlagshöhe:		700	1,2 - 6,5	2,9 ± 1,1	

Tab. A. 10.4-1/3: Grundgesamtheit aller bisher untersuchten Niederschlagswässer (Seesen Freiland)

Seesen Freilandregen		^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Probennahme- intervall	Mitte Intervall	in ng/g	in fg/g	$\times 10^{-7}$	
01.04.97 - 30.06.97	16.05.97	1,7 ± 3,0	0,47 ± 0,06	2,8 ± 0,7	[30]
01.06.97 - 30.09.97	31.07.97	0,3 ± 0,1	0,23 ± 0,04	9,4 ± 3,9	[30]
01.09.97 - 30.12.97	31.10.97	1,1 ± 0,3	0,66 ± 0,05	6,2 ± 1,8	[30]
01.01.98 - 30.03.98	14.02.98	1,6 ± 0,4	1,44 ± 0,14	9,1 ± 2,5	[30]
01.04.98 - 30.06.98	16.05.98	3,0 ± 0,7	0,95 ± 0,24	3,2 ± 1,1	[30]
01.06.98 - 30.09.98	31.07.98	2,3 ± 0,4	1,29 ± 0,10	5,5 ± 1,1	[30]
01.09.98 - 30.12.98	31.10.98	1,5 ± 0,3	0,67 ± 0,05	4,4 ± 0,9	[30]
01.01.99 - 30.03.99	14.02.99	1,8 ± 0,3	0,27 ± 0,02	1,5 ± 0,3	[30]
01.04.99 - 30.06.99	16.05.99	1,0 ± 0,2	0,64 ± 0,05	6,1 ± 1,5	[30]
01.07.99 - 07.10.99	19.08.99	1,4 ± 0,4	0,34 ± 0,01	2,4 ± 0,6	diese Arbeit
07.10.99 - 03.01.00	20.11.99	1,0 ± 0,4	0,55 ± 0,02	5,4 ± 1,9	diese Arbeit
03.01.00 - 06.04.00	19.02.00	1,4 ± 0,4	0,86 ± 0,03	6,2 ± 1,6	diese Arbeit
06.04.00 - 30.06.00	18.05.00	2,2 ± 0,5	0,57 ± 0,02	2,5 ± 0,6	diese Arbeit
01.07.00 - 30.10.00	30.08.00	2,2 ± 0,5	0,55 ± 0,02	2,5 ± 0,6	diese Arbeit
Mittelwert		1,6 ± 0,2	0,68 ± 0,09	4,8 ± 0,7	
rel. Varianzkoeff.		11,5 %	14,0 %	13,9 %	
Geom. Mittel		1,4 · 1,81 ^{±1}	0,60 · 1,70 ^{±1}	4,2 · 1,75 ^{±1}	
^{129}I -Depositionsraten bei langjährig gemittelten Niederschlagshöhen der Region Seesen					
		Niederschlags- höhe [210]	Bereich Einzelwerte	Mittelwert	
		mm a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	
untere mittlere Niederschlagshöhe		750	1,1 - 7,0	3,3 ± 1,3	
obere mittlere Niederschlagshöhe:		800	1,2 - 7,5	3,5 ± 1,4	

Tab. A. 10.4-1/4: Grundgesamtheit aller bisher untersuchten Niederschlagswässer (Buer-Ostenwalde Freiland)

Buer-Ostenwalde Freilandregen		^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Probennahme- intervall	Mitte Intervall	in ng/g	in fg/g	$\times 10^{-7}$	
01.01.97 - 30.03.97	14.02.97	2,0 ± 0,4	1,24 ± 0,17	6,0 ± 1,4	[30]
01.04.97 - 30.06.97	16.05.97	1,7 ± 0,4	1,50 ± 0,12	8,7 ± 2,2	[30]
01.06.97 - 30.09.97	31.07.97	1,1 ± 0,3	0,69 ± 0,06	6,1 ± 1,6	[30]
01.09.97 - 30.12.97	31.10.97	1,1 ± 0,3	0,69 ± 0,06	6,1 ± 1,6	[30]
01.01.98 - 30.03.98	14.02.98	2,0 ± 0,5	1,19 ± 0,12	5,8 ± 1,5	[30]
01.04.98 - 30.06.98	16.05.98	1,3 ± 0,3	0,77 ± 0,06	6,1 ± 1,6	[30]
01.06.98 - 30.09.98	31.07.98	1,1 ± 0,3	1,22 ± 0,13	10,9 ± 3,0	[30]
01.09.98 - 30.12.98	31.10.98	2,0 ± 0,4	0,88 ± 0,12	4,4 ± 1,0	[30]
01.01.99 - 30.03.99	14.02.99	1,4 ± 0,3	0,80 ± 0,05	5,7 ± 1,3	[30]
01.04.99 - 30.06.99	16.05.99	1,1 ± 0,2	0,51 ± 0,03	4,4 ± 0,9	[30]
01.07.99 - 24.09.99	12.08.99	4,7 ± 0,5	2,02 ± 0,07	4,2 ± 0,5	diese Arbeit
03.12.99 - 06.01.00	20.12.99	1,4 ± 0,4	0,81 ± 0,03	5,7 ± 1,4	diese Arbeit
07.01.00 - 31.03.00	18.02.00	1,4 ± 0,4	1,10 ± 0,05	7,8 ± 2,0	diese Arbeit
01.04.00 - 30.06.00	16.05.00	1,5 ± 0,5	0,45 ± 0,02	2,9 ± 1,0	diese Arbeit
01.07.00 - 01.09.00	01.08.00	1,6 ± 0,5	0,69 ± 0,03	4,2 ± 1,3	diese Arbeit
06.10.00 - 03.01.01	19.11.00	1,6 ± 0,8	0,29 ± 0,01	1,8 ± 1,0	diese Arbeit
04.01.01 - 28.03.01	14.02.01	1,7 ± 0,9	0,38 ± 0,02	2,2 ± 1,1	diese Arbeit
29.03.01 - 03.07.01	16.05.01	1,7 ± 0,9	0,49 ± 0,02	2,8 ± 1,4	diese Arbeit
04.07.01 - 02.08.01	18.07.01	1,7 ± 0,4*	0,74 ± 0,03	4,4 ± 1,1	diese Arbeit
Mittelwert		1,7 ± 0,2	0,87 ± 0,10	5,5 ± 0,5	
rel. Varianzkoeff.		10,8%	11,3 %	10,8 %	
Geom. Mittel		1,6 · 1,39 ^{±1}	0,78 · 1,63 ^{±1}	5,0 · 1,63 ^{±1}	
^{129}I -Depositionsraten bei langjährig gemittelten Niederschlagshöhen der Region Buer-Ostenwalde					
		Niederschlags- höhe [210]	Bereich Einzelwerte	Mittelwert	
		mm a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	
untere mittlere Niederschlagshöhe		750	1,4 - 9,9	4,3 ± 1,6	
obere mittlere Niederschlagshöhe:		800	1,5 - 10,6	4,6 ± 1,7	

* Wert aus mehreren Messungen Extrapoliert

Tab. A. 10.4-1/5: Grundgesamtheit aller bisher untersuchten Niederschlagswässer (Buer-Ostenwalde Bestandsniederschlag)

Buer-Ostenwalde Traufregen		^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Probennahme- intervall	Mitte Intervall	in ng/g	in fg/g	$\times 10^{-7}$	
01.01.97 - 30.03.97	14.02.97	10,2 ± 2,2	5,20 ± 0,60	5,0 ± 1,2	[30]
01.04.97 - 30.06.97	16.05.97	7,5 ± 1,8	4,30 ± 0,30	5,7 ± 1,4	[30]
01.06.97 - 30.09.97	31.07.97	7,1 ± 1,7	3,36 ± 0,22	4,7 ± 1,2	[30]
01.09.97 - 30.12.97	31.10.97	7,1 ± 1,7	3,36 ± 0,22	4,7 ± 1,2	[30]
01.01.98 - 30.03.98	14.02.98	8,7 ± 1,9	4,30 ± 0,40	4,8 ± 1,2	[30]
01.04.98 - 30.06.98	16.05.98	6,1 ± 1,3	3,40 ± 0,30	5,5 ± 1,3	[30]
01.06.98 - 30.09.98	31.07.98	9,4 ± 1,7	6,70 ± 0,50	6,9 ± 1,4	[30]
01.09.98 - 30.12.98	31.10.98	5,1 ± 0,9	2,73 ± 0,19	5,3 ± 1,0	[30]
01.01.99 - 30.03.99	14.02.99	5,0 ± 1,0	2,45 ± 0,17	4,8 ± 1,0	[30]
01.04.99 - 30.06.99	16.05.99	5,3 ± 1,1	2,70 ± 0,40	4,9 ± 1,3	[30]
01.07.99 - 24.09.99	12.08.99	1,0 ± 0,4	0,25 ± 0,01	2,4 ± 0,9	diese Arbeit
03.12.99 - 06.01.00	20.12.99	5,4 ± 0,6	2,92 ± 0,21	5,4 ± 0,7	diese Arbeit
07.01.00 - 31.03.00	18.02.00	8,4 ± 0,6	4,04 ± 0,16	4,7 ± 0,4	diese Arbeit
01.04.00 - 30.06.00	16.05.00	5,4 ± 0,6	3,04 ± 0,13	5,6 ± 0,6	diese Arbeit
01.07.00 - 01.09.00	01.08.00	6,4 ± 0,6	2,40 ± 0,10	3,7 ± 0,4	diese Arbeit
06.10.00 - 03.01.01	19.11.00	10,1 ± 1,8	2,06 ± 0,08	2,0 ± 0,4	diese Arbeit
04.01.01 - 28.03.01	14.02.01	7,2 ± 1,5	2,00 ± 0,08	2,7 ± 0,6	diese Arbeit
29.03.01 - 03.07.01	16.05.01	6,8 ± 1,3	2,68 ± 0,12	3,9 ± 0,8	diese Arbeit
04.07.01 - 02.08.01	18.07.01	6,6 ± 1,6*	3,02 ± 0,10	4,5 ± 1,1	diese Arbeit
Mittelwert		6,8 ± 0,5	3,21 ± 0,31	4,6 ± 0,3	
rel. Varianzkoeff.		7,3 %	9,7 %	6,0 %	
Geom. Mittel		6,2 · 1,64 ^{±1}	2,80 · 1,94 ^{±1}	4,4 · 1,36 ^{±1}	
^{129}I -Depositionsraten bei langjährig gemittelten Niederschlagshöhen der Region Buer-Ostenwalde					
		Niederschlags- höhe [210]	Bereich Einzelwerte	Mittelwert	
		mm a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	
untere mittlere Niederschlagshöhe		750	1,2 - 32,8	15,9 ± 4,6	
obere mittlere Niederschlagshöhe:		800	1,3 - 35,0	16,9 ± 4,9	

* Wert aus mehreren Messungen Extrapoliert

Tab. A. 10.4-1/6: Grundgesamtheit aller bisher untersuchten Niederschlagswässer (Seesen Bestandsniederschlag)

Seesen Traufregen		^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
Probennahme- intervall	Mitte Intervall	in ng/g	in fg/g	$\times 10^{-7}$	
01.01.97- 30.03.97	14.02.97	5,4 ± 1,1	1,98 ± 0,24	3,6 ± 0,9	[30]
01.04.97 - 30.06.97	16.05.97	6,4 ± 1,2	2,30 ± 0,50	3,5 ± 1,0	[30]
01.06.97 - 30.09.97	31.07.97	4,6 ± 2,8	1,63 ± 0,14	3,5 ± 2,1	[30]
01.09.97 - 30.12.97	31.10.97	4,9 ± 1,5	1,71 ± 0,13	3,4 ± 1,1	[30]
01.01.98 - 30.03.98	14.02.98	4,2 ± 0,9	2,74 ± 0,26	6,5 ± 1,5	[30]
01.04.98 - 30.06.98	16.05.98	5,7 ± 1,2	2,38 ± 0,22	4,1 ± 1,0	[30]
01.06.98 - 30.09.98	31.07.98	5,8 ± 1,1	4,01 ± 0,28	6,8 ± 1,3	[30]
01.09.98 - 30.12.98	31.10.98	5,6 ± 1,0	2,08 ± 0,15	3,7 ± 0,7	[30]
01.01.99 - 30.03.99	14.02.99	3,2 ± 0,6	1,49 ± 0,09	4,6 ± 1,0	[30]
01.04.99 - 30.06.99	16.05.99	5,8 ± 1,3	2,34 ± 0,16	4,0 ± 0,9	[30]
01.07.99 - 07.10.99	19.08.99	6,9 ± 0,8	2,04 ± 0,07	2,9 ± 0,3	diese Arbeit
07.10.99 - 03.01.00	20.11.99	4,7 ± 0,5	2,63 ± 0,09	5,5 ± 0,6	diese Arbeit
03.01.00 - 06.04.00	19.02.00	4,4 ± 0,6	2,93 ± 0,17	6,5 ± 1,0	diese Arbeit
Mittelwert		5,2 ± 0,3	2,33 ± 0,18	4,5 ± 0,4	
rel. Varianzkoeff.		5,3 %	7,9 %	8,3 %	
Geom. Mittel		5,1 · 1,23 ^{±1}	2,25 · 1,94 ^{±1}	4,3 · 1,33 ^{±1}	
^{129}I -Depositionsraten bei langjährig gemittelten Niederschlagshöhen der Region Seesen					
		Niederschlags- höhe [210]	Bereich Einzelwerte	Mittelwert	
		mm a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	mBq m ⁻² a ⁻¹	
untere mittlere Niederschlagshöhe		750	7,3 - 19,6	11,4 ± 2,3	
obere mittlere Niederschlagshöhe:		800	7,8 - 20,9	12,1 ± 2,5	

A. 10.4.1 Tendenz des ^{129}I -Eintrages in Niederschläge

Tab. A. 10.4-2/1: Tendenzvergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse aller untersuchten Freilandniederschläge (Norderney Freilandregen)

Norderney Ferilandregen	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis minus Geom. Mittel	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis normiert
Mitte Probennahme- intervall	$\times 10^{-7}$	$\times 10^{-7}$	$y = m \cdot x + b$
14.02.97	$6,0 \pm 1,3$	-1,54	-0,30
16.05.97	$9,5 \pm 2,6$	1,96	0,19
31.07.97	$8,7 \pm 2,1$	1,16	0,07
31.10.97	$7,2 \pm 1,8$	-0,34	-0,14
14.02.98	$10,2 \pm 2,4$	2,66	0,28
16.05.98	$8,1 \pm 1,9$	0,56	-0,01
31.07.98	$7,4 \pm 2,8$	-0,14	-0,11
31.10.98	$10,7 \pm 2,8$	3,16	0,35
14.02.99	$7,1 \pm 1,5$	-0,44	-0,15
16.05.99	$8,8 \pm 1,8$	1,26	0,09
10.10.99	$6,8 \pm 1,1$	-0,78	-0,20
03.03.00	$11,8 \pm 1,8$	4,21	0,50
10.08.00	$5,4 \pm 1,5$	-2,16	-0,39
09.09.01	$4,6 \pm 0,2$	-2,95	-0,50
04.12.01	$5,0 \pm 0,2$	-2,51	-0,44
Geom. Mittel	$7,54 \cdot 1,33^{\pm 1}$		
	Minimalwert:	-2,95	-0,5
	Maximalwert:	4,21	0,5
		m:	0,1396
		b:	-0,0883

Tab. A. 10.4-2/2: Tendenzvergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse aller untersuchten Freilandniederschläge (Siemen Freilandregen)

Siemen Freiland	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis minus Geom. Mittel	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis normiert
Mitte Probenahmeintervall	$\times 10^{-7}$	$\times 10^{-7}$	$y = m \cdot x + b$
16.05.97	$2,2 \pm 0,5$	-1,11	-0,38
31.07.97	$2,0 \pm 0,7$	-1,31	-0,41
31.10.97	$6,4 \pm 2,4$	3,09	0,16
16.05.98	$2,8 \pm 0,8$	-0,51	-0,30
31.07.98	$4,2 \pm 0,8$	0,89	-0,12
31.10.98	$7,9 \pm 1,6$	4,59	0,35
14.02.99	$3,8 \pm 0,9$	0,49	-0,17
16.05.99	$4,7 \pm 1,2$	1,39	-0,06
15.08.99	$4,5 \pm 1,2$	1,23	-0,08
31.10.99	$4,1 \pm 0,9$	0,79	-0,14
15.02.00	$9,1 \pm 2,2$	5,75	0,50
01.05.00	$2,0 \pm 0,4$	-1,31	-0,41
15.08.00	$2,7 \pm 0,8$	-0,61	-0,32
14.11.00	$1,5 \pm 0,4$	-1,78	-0,47
14.02.01	$1,8 \pm 0,9$	-1,48	-0,43
16.05.01	$4,1 \pm 1,6$	0,77	-0,14
01.08.01	$1,3 \pm 0,1$	-2,04	-0,50
15.11.01	$3,7 \pm 0,2$	0,38	-0,19
Geom. Mittel	$3,31 \cdot 1,74^{\pm 1}$		
	Minimalwert:	-2,04	-0,5
	Maximalwert:	5,75	0,5
		m:	0,1284
		b:	-0,2380

Tab. A. 10.4-2/3: Tendenzvergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse aller untersuchten Freilandniederschläge (Buer-Ostenwalde Freilandregen)

Buer-Ostenwalde Freiland	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis minus Geom. Mittel	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis normiert
Mitte Probennahmeintervall	$\times 10^{-7}$	$\times 10^{-7}$	$y = m \cdot x + b$
14.02.97	$5,0 \pm 1,2$	1,03	-0,04
16.05.97	$5,7 \pm 1,4$	3,73	0,26
31.07.97	$4,7 \pm 1,2$	1,13	-0,03
31.10.97	$4,7 \pm 1,2$	1,13	-0,03
14.02.98	$4,8 \pm 1,2$	0,83	-0,06
16.05.98	$5,5 \pm 1,3$	1,13	-0,03
31.07.98	$6,9 \pm 1,4$	5,93	0,50
31.10.98	$5,3 \pm 1,0$	-0,57	-0,22
14.02.99	$4,8 \pm 1,0$	0,73	-0,07
16.05.99	$4,9 \pm 1,3$	-0,57	-0,22
12.08.99	$2,4 \pm 0,9$	-0,74	-0,23
20.12.99	$5,4 \pm 0,7$	0,71	-0,07
18.02.00	$4,7 \pm 0,4$	2,80	0,16
16.05.00	$5,6 \pm 0,6$	-2,04	-0,38
01.08.00	$3,7 \pm 0,4$	-0,74	-0,24
19.11.00	$2,0 \pm 0,4$	-3,14	-0,50
14.02.01	$2,7 \pm 0,6$	-2,79	-0,46
16.05.01	$3,9 \pm 0,8$	-2,18	-0,39
18.07.01	$4,5 \pm 1,1$	-0,62	-0,22
Geom. Mittel	$4,97 \cdot 1,63^{\pm 1}$		
	Minimalwert:	-3,14	-0,5
	Maximalwert:	5,93	0,5
		m:	0,1102
		b:	-0,1534

A. 10.4.2 Untersuchungen an Meerwasserproben

Tab. A. 10.4-3: ^{129}I -, ^{127}I -Gehalte und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Nordseewasser der Deutschen Bucht im Vergleich zum Meerwasser aus dem Golf von Biskaya

Nordseewasser Ort	Datum	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
		ng/g	fg/g	in 10^{-6}	
Vejers	Juni 1999	37 ± 8	54 ± 4	$1,41 \pm 0,31$	[30]
Spieka	Juli 1999	53 ± 11	82 ± 5	$1,53 \pm 0,33$	[30]
	Januar 2000	28 ± 11	44 ± 4	$1,54 \pm 0,60$	[30]
Insel Amrum Wattseite Meerseite	Juli 2000	102 ± 16	190 ± 16	$1,82 \pm 0,32$	diese Arbeit
		25 ± 5	69 ± 2	$2,71 \pm 0,58$	
Neßmersiel	Dezember 2001	$45 \pm$	42 ± 1	$0,92 \pm 0,11$	diese Arbeit
Neßmersiel	März 2002	$50 \pm$	60 ± 3	$1,18 \pm 0,14$	diese Arbeit
Insel Amrum Wattseite Meerseite	April 2002	65 ± 7	102 ± 6	$1,55 \pm 0,19$	diese Arbeit
		34 ± 4	34 ± 1	$0,99 \pm 0,11$	
Golf von Biskaya Ort	Datum	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	Quelle
		ng/g	fg/g	in 10^{-10}	
La Gurp	Juli 2001	134 ± 28	$0,11 \pm 0,01$	$7,8 \pm 1,7$	diese Arbeit

A. 11 Auswertung/Qualitätssicherung

A. 11.1 Allgemein

A. 11.1.3 Festlegung der charakteristischen Grenzen

Tab. A. 11.1-1: Blankkontrolle über Woodward-Iod der sechs Messreihen zwischen 2/2000 und 5/2002 (Woodward-Iod trägerfrei; Fehlerbalken $n = 3$, $\alpha = 0,05$)

Zeitraum	Magazin	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	x-Werte Bild 11.1-1
		$\times 10^{-14}$	
2/2000	TE0002A	$135,2 \pm 23,4$	1
	TE0002B	$20,7 \pm 4,8$	2
	TE0002C	$51,9 \pm 10,0$	3
	TE0002D	$66,0 \pm 10,2$	4
	Mittelwert: Std.Abw. :	$68,5 \pm 24,2$ 48,4	0 - 5
9/2000	TE0009A	$9,0 \pm 1,7$	6
	TE0009B	$15,8 \pm 12,2$	7
	TE0009C	$3,8 \pm 1,0$	8
	TE0009D	$12,7 \pm 1,8$	9
3/2001	TE0103A	$10,4 \pm 3,9$	10
	TE0103B	$7,8 \pm 3,0$	11
	TE0103C	$12,4 \pm 2,5$	12
6/2001	TE0106A	$15,2 \pm 1,9$	13
	TE0106B	$27,5 \pm 4,6$	14
10/2001	TE0110A	$7,4 \pm 1,4$	15
	TE0110B	$9,5 \pm 1,7$	16
5/2002	TE0205A	$26,1 \pm 9,7$	17
	TE0205B	$6,7 \pm 3,0$	18
	TE0205C	$16,4 \pm 8,2$	19
	TE0205D	$6,2 \pm 4,5$	20
	KK0205A	$12,9 \pm 5,5$	20
9/2000 - 5/2002	Mittelwert: Std.Abw. :	$12,5 \pm 1,7$ 6,7	6 - 21

A. 11.1.4 Abschätzung der ^{129}I -Kontaminationsgefahr

Tab. A. 11.1-2/1: Vergleich der Geräte-Blanks der Laboratorien „Am Kleinen Felde“ (KF) und „Herrenhausen“ (HH) am ZSR Universität Hannover mit Bezug auf die Woodward-Blanks des Laboratoriums „Am Kleinen Felde“ Zeitraum 2/2000 (vgl. Bild: 11.1-2)

Zeitraum/ Laboratorium	Geräte- blank	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	x-Werte Bild 11.1-2
	Feststoff	$\times 10^{-14}$	
2/2000 Am Kleinen Felde	Gras	$67,0 \pm 8,6$	1,3
	Boden	$49,0 \pm 9,8$	1,45
	Gras	$26,0 \pm 7,3$	1,6
	Gras	$64,0 \pm 11,3$	1,75
	Boden	$28,0 \pm 8,9$	1,9
	Boden	$17,0 \pm 4,6$	2,25
	Boden	$20,0 \pm 5,0$	2,75
	Boden	$92,0 \pm 14,4$	3,15
	Papier	$49,0 \pm 10,4$	3,3
	Papier	$18,0 \pm 5,6$	3,45
		Mittelwert:	$43,0 \pm 8,05$
	Std.Abw. :	25,5	
2/2000 Herrenhausen	Boden	$20,0 \pm 6,4$	1,15
	Boden	$80,0 \pm 15,1$	4,3
	Boden	$40,0 \pm 11,6$	4,6
	Boden	$293,0 \pm 34,4$	4,9
	Boden	$157,0 \pm 14,2$	5,5
		Mittelwert:	$128,3 \pm 20,4$
	Std.Abw. :	81,5	

Tab. A. 11.1-2/2: Vergleich der Geräte-Blanks der Laboratorien „Am Kleinen Felde“ (KF) und „Herrenhausen“ (HH) am ZSR Universität Hannover mit Bezug auf die Woodward-Blanks des Laboratoriums „Am Kleinen Felde“ Zeitraum 9/2000 bis 5/2002 (vgl. Bild: 11.1-2)

Zeitraum/ Laboratorium	Geräteblank	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	x-Werte Bild 11.1-2
	Feststoff	$\times 10^{-14}$	
9/2000 - 5/2002 Am Kleinen Felde	Aktivkohle	30,0 ± 10,0	7,75
	Boden	29,0 ± 4,6	9,5
	Gras	25,4 ± 6,1	10,2
	Gras	37,4 ± 8,2	10,4
	Boden	8,8 ± 2,9	10,6
	Boden	19,1 ± 8,2	10,8
	Boden	52,0 ± 9,6	11,5
	Boden	27,9 ± 2,6	13,5
	Gras	14,0 ± 3,8	15,15
	Boden	43,0 ± 6,4	15,3
	Boden	47,0 ± 6,9	15,45
	Boden	44,0 ± 6,3	15,6
	Gras	42,0 ± 6,6	15,75
	Gras	27,0 ± 3,3	16,3
	Boden	36,0 ± 4,6	16,6
	Aktivkohle	16,4 ± 5,2	16,9
	Aktivkohle	4,8 ± 2,8	18,15
	Papier	9,1 ± 4,1	18,3
	Aktivkohle	8,6 ± 3,9	18,45
	Aktivkohle	2,3 ± 1,9	18,6
Papier	7,1 ± 3,4	18,75	
IAEA418	45,1 ± 10,5	19,3	
Boden	34,7 ± 8,4	19,6	
Pilze	20,5 ± 4,8	20,25	
Pilze	11,0 ± 3,7	20,5	
	Mittelwert: Std.Abw. :	30,6 ± 4,0 19,9	6 - 20,5
9/2000 - 5/2002 Herrenhausen	Boden	213,0 ± 11,1	6,3
	Boden	206,0 ± 11,1	6,6
	Boden	104,9 ± 7,8	6,9
	Boden	109,0 ± 11,8	7,25
	Boden	83,4 ± 9,7	20
	Boden	105,0 ± 11,9	20,5
		Mittelwert: Std.Abw. :	128,3 ± 20,4 81,5

**Tab. A. 11.1-2/3: Chemikalienblank „Am Kleinen Felde“ (KF) am ZSR
Universität Hannover mit Bezug auf die Woodward-
Blanks des Laboratoriums „Am Kleinen Felde“ Zeitraum
2/2000 bis 5/2002 (vgl. Bild: 11.1-2)**

Zeitraum/ Laboratorium	Chemikalien- blank	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - Verhältnis	x-Werte Bild 11.1-2
	Feststoff	$\times 10^{-14}$	
2/2000 - 5/2002 Am Kleinen Felde	LiOH	$8,0 \pm 4,1$	3,6
	Glycerol	$28,0 \pm 7,8$	3,75
	TEDA	$29,0 \pm 7,6$	3,9
	KNO_3	$31,7 \pm 6,2$	8,3
	Austauscher	$84,3 \pm 11,2$	8,6
	Wasser	$75,0 \pm 6,7$	8,9
	KNO_3	$53,0 \pm 11,2$	19,9
	Mittelwert: Std.Abw. :	$44,1 \pm 10,5$ 27,7	

A. 11.2 ICP-MS

A. 11.2.1 Änderung des Messverfahrens

Tab. A. 11.2-1: Abhängigkeit der Messempfindlichkeit, in Form von Wiederfindungsraten der externen Standards, vom Natriumhydroxid-Gehalt

ICP-MS-Messung	Soll-Standard	Wiederfindungsrate	NaOH
	in ppb	in %	in mmol/l
22.11.00	5	109	0
	5	99	0
	5	90	0
	5	88	0
	5	100	0
	5	103	5
	5	86	49
	5	82	49
	50	79	49
08.05.01	5	134	0
	50	101	0
	5	129	5
	5	100	49
	5	90	49
	50	89	49
11.10.01	5	128	0
	5	120	0
	5	73	3
	5	103	10
	5	85	10
	5	106	10
	100	100	10
	5	73	10
	5	84	15
	5	83	32

Tab. A. 11.2-2/1: Verlauf der Reinstwasserblanks vor den externen Standardmessungen innerhalb einer Messreihe nach altem Verfahren (PlasmaQuad II Turbo+, Messung 08.05.01)

Blanks vor den Standardmessungen	
Lfd. Nr. der Messung	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)
9	0,37 ± 0,05
33	0,40 ± 0,02
82	0,33 ± 0,02
164	0,29 ± 0,02
243	0,30 ± 0,02
298	0,55 ± 0,06
306	0,90 ± 0,13
395	0,63 ± 0,04
411	1,06 ± 0,10
488	1,87 ± 0,05
Blanks nach den Standardmessungen	
Lfd. Nr. der Messung	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)
18	0,34 ± 0,02
41	0,44 ± 0,05
91	0,39 ± 0,02
173	0,40 ± 0,03
252	0,46 ± 0,03
315	0,79 ± 0,08
403	0,80 ± 0,03
419	0,86 ± 0,05
497	1,67 ± 0,10

Tab. A. 11.2-2/2: Verlauf der Reinstwasserblanks vor und nach realen Proben innerhalb einer Messreihe nach altem Verfahren (PlasmaQuad II Turbo+, Messung 08.05.01)

Blanks vor und nach Proben			
Lfd. Nr. der Messung	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)	Lfd. Nr. der Messung	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)
27	0,58 ± 0,05	282	0,27 ± 0,02
50	0,41 ± 0,01	290	0,57 ± 0,04
58	0,40 ± 0,03	323	0,88 ± 0,03
66	0,46 ± 0,03	331	0,90 ± 0,05
74	0,37 ± 0,01	339	0,97 ± 0,06
100	0,37 ± 0,01	347	1,05 ± 0,05
108	0,36 ± 0,02	355	0,96 ± 0,06
116	0,34 ± 0,03	363	0,76 ± 0,02
124	0,34 ± 0,03	387	0,48 ± 0,03
132	0,37 ± 0,02	426	0,92 ± 0,09
140	0,35 ± 0,02	432	0,95 ± 0,02
148	0,34 ± 0,01	440	1,69 ± 0,05
156	0,33 ± 0,03	448	2,07 ± 0,10
181	0,33 ± 0,04	456	1,52 ± 0,06
189	0,38 ± 0,05	464	2,27 ± 0,21
197	0,39 ± 0,02	472	2,28 ± 0,13
205	0,38 ± 0,02	480	1,80 ± 0,18
213	0,34 ± 0,02	505	2,47 ± 0,16
221	0,51 ± 0,04	513	1,01 ± 0,14
228	0,41 ± 0,03	521	1,47 ± 0,05
236	0,50 ± 0,04	529	2,23 ± 0,11
261	0,55 ± 0,05	537	2,75 ± 0,06
270	0,56 ± 0,06	545	2,17 ± 0,15
276	0,55 ± 0,03		

Tab. A. 11.2-2/3: Verlauf der Standardmessungen innerhalb einer Messreihe nach altem Verfahren (PlasmaQuad II Turbo+, Messung 08.05.01)

5 ppb Standardmessungen	
Lfd. Nr. der Messung	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)
15	8,47 ± 0,51
38	7,16 ± 0,31
88	7,38 ± 0,24
170	7,93 ± 0,15
249	8,75 ± 0,14
312	10,12 ± 0,20
400	9,67 ± 0,42
416	10,77 ± 0,43
494	11,80 ± 0,24
50 ppb Standardmessung	
Lfd. Nr. der Messung	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)
518	73,33 ± 2,50

Tab. A. 11.2-3/1: Verlauf der Reinstwasserblanks vor den externen Standardmessungen innerhalb einer Messreihe nach neuem Verfahren (Thermo Elemental X Series ICP-MS, Messung 07.11.01)

Blanks vor den Standardmessungen	
Dezimale Messzeit	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)
40,15	0,49 ± 0,03
81,53	0,38 ± 0,02
113,15	0,40 ± 0,02
140,06	0,44 ± 0,02
187,12	0,48 ± 0,01
227,60	0,47 ± 0,02
267,53	0,48 ± 0,03
318,68	0,84 ± 0,03
Blanks nach den Standardmessungen	
Dezimale Messzeit	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)
47,12	0,49 ± 0,02
88,15	0,52 ± 0,02
119,55	0,51 ± 0,01
147,00	0,49 ± 0,02
193,66	0,53 ± 0,04
235,37	0,49 ± 0,04
274,31	0,52 ± 0,02
325,49	0,72 ± 0,03

Tab. A. 11.2-3/2: Verlauf der Reinstwasserblanks vor und nach realer Proben innerhalb einer Messreihe nach neuem Verfahren (Thermo Elemental X Series ICP-MS, Messung 07.11.01)

Blanks vor und nach Proben			
Dezimale Messzeit	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)	Dezimale Messzeit	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)
0,00	0,40 ± 0,01	173,95	0,54 ± 0,04
6,64	0,51 ± 0,02	180,54	0,50 ± 0,03
13,37	0,53 ± 0,03	200,56	0,56 ± 0,03
19,91	0,53 ± 0,03	207,30	0,51 ± 0,02
26,67	0,61 ± 0,02	214,04	0,49 ± 0,01
33,47	0,49 ± 0,01	220,91	0,49 ± 0,02
53,98	0,46 ± 0,02	242,19	0,47 ± 0,02
94,69	0,48 ± 0,002	249,07	0,56 ± 0,03
103,97	0,41 ± 0,02	255,98	0,47 ± 0,003
126,28	0,44 ± 0,02	294,18	0,54 ± 0,01
133,08	0,43 ± 0,01	307,35	0,75 ± 0,02
154,03	0,43 ± 0,02	343,45	0,73 ± 0,01
160,98	0,46 ± 0,02	366,31	0,75 ± 0,02
167,56	0,48 ± 0,02		

Tab. A. 11.2-4/3: Verlauf der Standardmessungen innerhalb einer Messreihe nach neuem Verfahren (Thermo Elemental X Series ICP-MS, Messung 07.11.01)

5 ppb Standardmessungen	
Dezimale Messzeit	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)
2,09	18,48 ± 0,40
42,14	18,82 ± 0,09
83,58	19,36 ± 0,08
114,99	19,13 ± 0,55
142,15	19,31 ± 0,17
189,09	19,07 ± 0,57
230,28	19,96 ± 0,19
269,64	19,78 ± 0,21
320,87	19,75 ± 0,27
50 ppb Standardmessung	
Dezimale Messzeit	Counts (N: ¹²⁷ I / N: ¹²⁹ Xe)
276,33	160,56 ± 2,06

A. 12 Probenentnahme aus der Umwelt

A. 12.3 Aerosolsammlung

Tab. A. 12.3-1: allgemeine Wetterbeschreibung am Messstandort Föhr

Datum	Wetter allgemein	geschätzte Windstärke in Bfr	Hauptwindrichtung
02.04.02	sonnig	1 Abends 3	Süd-Ost-Ost
03.04.02	sonnig	4	Süd-Ost-Ost
04.04.02	sonnig	4 zunehmend	Süd-Ost-Ost
05.04.02	sonnig	4 - 5	Ost
06.04.02	sonnig	1 - 2 ab 14 ⁰⁰ 3 – 4	Süd-Ost ab 13 ⁰⁰ Nord-West
07.04.02	leicher Nieselregen	4 - 5	Nord-West
08.04.02	sonnig	4	Süd-Ost
09.04.02	sonnig	4	Süd-Ost-Ost
10.04.02	sonnig	4	Süd-Ost-Ost

Tab. A. 12.3-2: Ergebnis der kontinuierlich mechanisch erfassten Wetterdaten am Messstandort Föhr

	Temperatur in °C	Luftfeuchtigkeit in %	Luftdruck in mbar
Mittelwert	9,0	68	1014
Std.abw.	4,4	19	3
Maximalwert	23	100	1020
Minimalwert	0	38	1008

Tab. A. 12.3-3: Luft-Sammelvolumen der Aerosolsammlung Föhr innerhalb und außerhalb von kondensationskritischen Wetterperioden

	Messzeit in Stunden : Minuten	Sammel- volumen in m ⁻³	Sammel- volumen in %
Gesamt	193 : 15	347,85	100
Unterhalb der kritischen Temperatur von 4 °C	25	45	13
Oberhalb der kritischen Luftfeuchtigkeit von 85 %	44	79	23
Innerhalb kritischer Temperatur und kritischer Luftfeuchtigkeit	12	22	6
Außerhalb kritischer Bedingungen	124	223	64

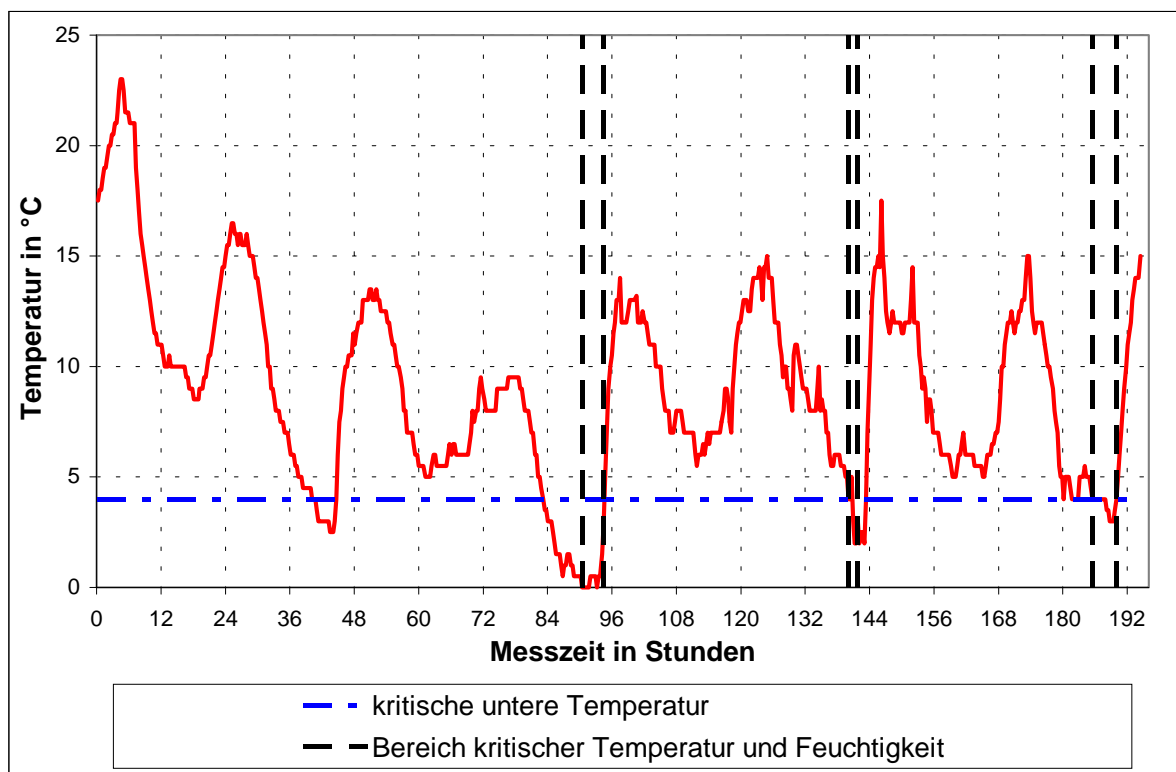


Bild. A. 12.3-4/1: Zeitreihe der Temperatur während der Aerosolsammlung Föhr

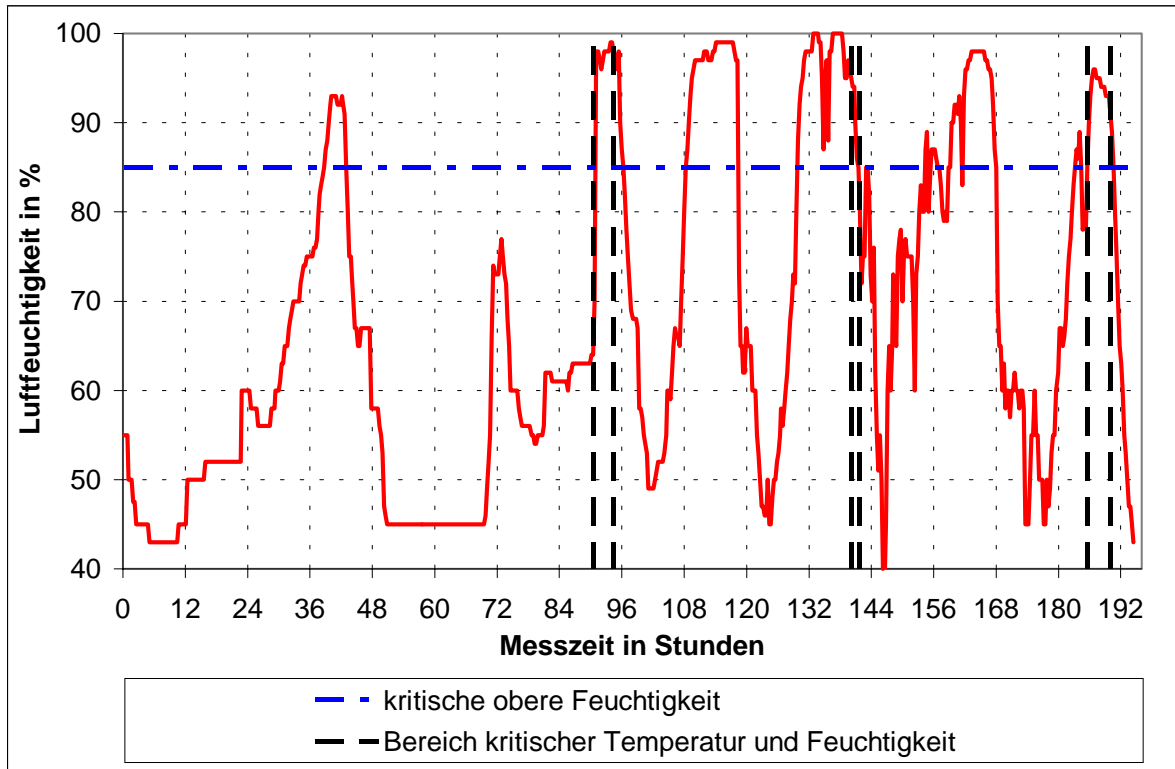


Bild. A. 12.3-4/2: Zeitreihe der Luftfeuchtigkeit während der Aerosolsammlung Föhr

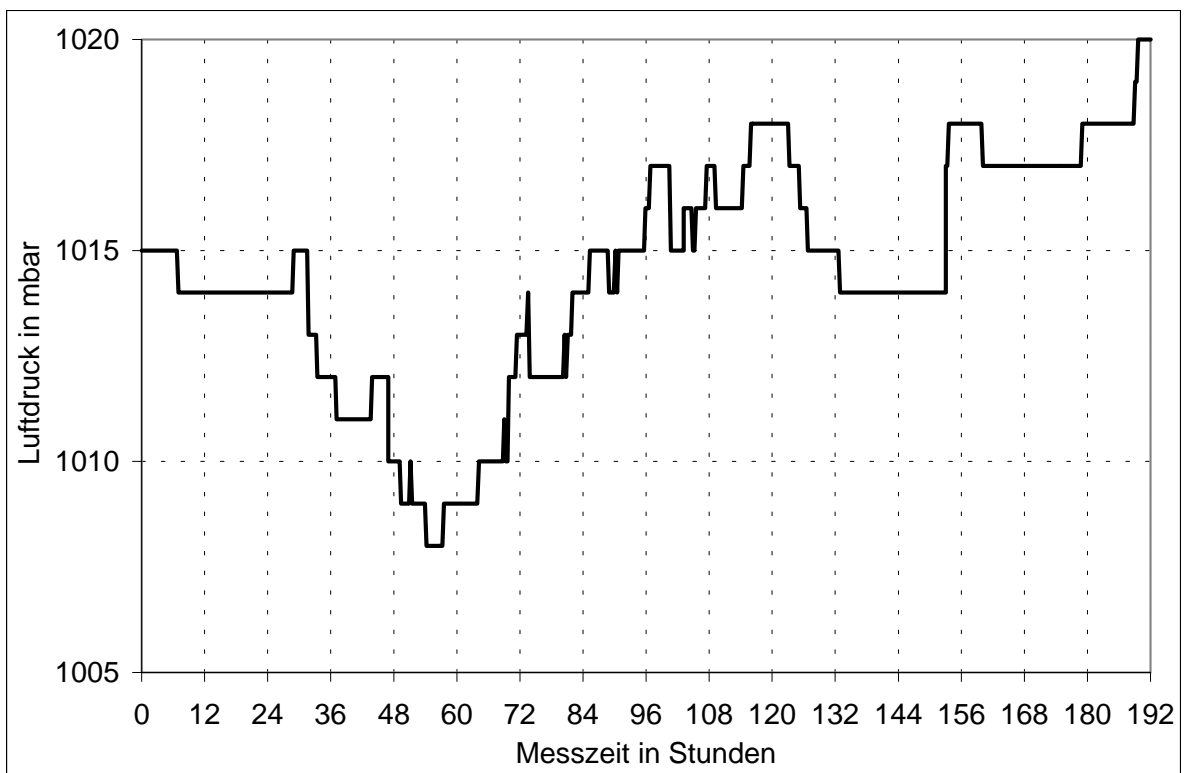


Bild. A. 12.3-4/3: Zeitreihe des Luftdrucks während der Aerosolsammlung Föhr

Abkürzungen, Symbole und Formelzeichen

Die in dieser Arbeit benutzten Symbole entsprechen den gesetzlichen Bezeichnungen der Basisgrößen und Basiseinheiten, so dass einige Symbole mit mehreren Bedeutungen belegt sind. Daher muss der Leser sich die Bedeutung im Zweifelsfall aus dem Kontext erschließen. Einheiten sind hier nur aufgeführt, insoweit sie nicht den gesetzlichen Einheiten entsprechen.

Zeichen	Bedeutung
A.	Anhang
A	Mineralhorizont im Oberboden
Ae	Mineralhorizont im Oberboden sauergebleicht (durch Podsolierung an Fe und Mn verarmt)
Ah	Mineralhorizont im Oberboden huminstoffakkumuliert
Al	Mineralhorizont im Oberboden an Ton durch Auswaschung verarmt
Ap	Mineralhorizont im Oberboden durch Bearbeitung weitgehend homogenisiert
Axh	Wurmhumus-Horizont
A_{Iod}	Peakfläche (Aera) für Iodid bei der HPIC
AAK	Anionenaustauschkapazität in $meq\ kg^{-1}$
„AIO“	Aluminiumoxid-Gehalt in $mmol\ kg^{-1}$
AMS	Beschleunigermassenspektrometrie (A ccelerator M ass S pectrometry)
AS	Anionenaustauscher-Säule
ASRS	Anion Self-Regenerating Suppressor
B	Magnetische Flussdichte in $Vs\ m^{-1}$
	Beweglichkeit von Aerosolen und Gasen in $s\ m\ g^{-1}$
B	Index: Bindung
B	Mineralhorizont im Unterboden
Bbt	Mineralhorizont im Unterboden mit bandförmigen Tonanreicherungen
Bh	Mineralhorizont im Unterboden huminstoffakkumuliert
Bs	Mineralhorizont im Unterboden sesquioxidakkumuliert
Bt	Mineralhorizont im Unterboden tonakkumuliert
b_k	Achsenabschnitt linearer Korrektur
bl	Index: Blank
Bfl	Beaufort: Einheit Windgeschwindigkeit $1\ Bfl = 0,5 - 1,8\ m\ s^{-1}$, $6\ Bfl = 11.1 - 14.1\ m\ s^{-1}$, $12\ Bfl > 32.6\ m\ s^{-1}$
BNFL	British Nuclear Fuel

Zeichen	Bedeutung
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum $c = 2,9997925 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Koeffizienten der Atomorbitale im Grenzorital Index: Zyklus (<i>cycle</i>) für AMS Kanal (<i>channel</i>) des MS-Detektors
ca.	circa
C	Konstante CUNNINGHAM-Faktor C Iod-(Aktivitäts)Konzentration
C	Lockergestein
Cc	Lockergestein kalkakkumuliert
Ck	Lockergestein mit Konkretionen
Cv	Lockergestein verwittert
c_K	Abschirmungskorrektur der K-Schalen-Elektronen für kleine Geschossenergien
c_{ij}	Koeffizienten der Atomorbitale j im Molekülorbital i
c_i	Konzentration von i
<i>corr</i>	Index: korrigierter Wert
CT	Charge-transfer (Übergang von Elektronendichte in oder aus den d-Orbitalen des Zentralatoms eines Ligandenkomplexes)
d	Positionsabweichung (MS-Detektor) Durchmesser in μm Bodentiefe in cm
D_p	Partikeldurchmesser in μm
$D_{i,\text{cond}}$	Diffusionskoeffizient konduktiv ermittelt in $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
<i>div</i>	Divergenz eines Vektorfeldes
DN ISO-KF	DN: Durchmesser Normiert ISO: International Organization for Standardization KF: Kernflansch
DMS	Dimethylsulfat
e	Elementarladung $1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
E	Energie atomphysikalisch in eV sonst in J
E	EMK elektromotorische Kraft in V
E°	elektrochemisches Standardpotential in V
E_i	Normierte Empfindlichkeit ICP-MS

Zeichen	Bedeutung
$E_{k,i}$	Empfindlichkeit zum Zeitpunkt der Messung i des externen Standards ICP-MS
$E_{St,k}$	Empfindlichkeit der Standardmessung der zur Kalibrierung herangezogenen Standardmessung ICP-MS
$E_{\beta,max}$	Maximale Elektronenenergie (β -Teilchen) in MeV
E_{γ}	Energie von γ -Quanten in keV
Elek	Index: Elektrophil
Eh	Redoxpotenzial in V
EN	Europäische Norm
EMK	Elektromotorische Kraft in V
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule
F	FARADAY-Konstante $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$
fAe	fossiler Ae-Horizont
„FeO“	Eisenoxid-Gehalt in mmol kg^{-1}
ff.	folgende (Seiten)
GIC:	gas ionisation chamber
Geom.	geometrische(s)
Geom. Std.Abw.	geometrische Standardabweichung
<i>ges</i>	Index: Gesamt
<i>grad</i>	Gradient eines skalaren Feldes
G	Freie Enthalpie (freie Gibbsenergie) in kJ mol^{-1}
G	Unterbodenhorizont im Grundwasserbereich
Go	Unterbodenhorizont im Grundwasserbereich oxidiert (rost- bzw. kalkfleckiger Horizont)
$G(X)$	Modell der Auswertung
H	Enthalpie
h_l	Infiltrationstiefe
HDPy ⁺	Hexadecylpyridinium
HOMO	highest occupied molecular orbital
HPGe	high purity Germanium
HPIC	H igh P erformance I on C hromatography
HSAB	h ard and s oft a cids and b ases
I	Ionisierungspotenzial in eV
I_r	Schwerionenstrom AMS pro Run (Index r)
IC	Ionenchromatographie

Zeichen	Bedeutung
ICv	Lockergestein mit grabbarer Feinerde
ICP	induktiv gekoppelte Plasma
ICP-CC-QMS	ICP-MS mit Hexapol-Kollisionszellen
ICP-MS	I nductively C oupled P lasma- M ass S pectrometry
<i>intr</i>	Index: intrinsisch
ISO	International Organization for Standardization
<i>k</i>	Erweiterungsfaktor der Standardunsicherheit <i>U</i>
<i>KAK</i>	Kationenaustauschkapazität in meq kg ⁻¹
<i>K_d</i>	Aus Flüssig/Feststoff-verteilungen gewonnene Mobilitätsfaktoren
<i>K_{d,s}</i>	Durch Sorption ermittelte <i>K_d</i> -Werte
Koeff.	Koeffizient
<i>K_w</i>	Gleichgewichtskonstante der Autoprotolyse von Wasser
<i>L</i>	Flugzeitfaktor MS
Lfd.Nr.	Laufende Numerierung
LUMO	lowest occupied molecular orbital
<i>m</i>	Masse in g
<i>M</i>	Masse
<i>m_e</i>	Elektron-Ruhemasse $m_e = 9,1091 \cdot 10^{-28}$ g
<i>m_{einw}</i>	Eingewogene Masse in g
<i>m_{lös}</i>	Masse der Lösung nach der chemischen Aufarbeitung in g
<i>m_k</i>	Steigung linearer Korrektur
<i>m₁₂₉</i>	Masse an ¹²⁹ I in g
MO	Molekülorbital
MOCCA	Model of Chemistry Considering Aerosols
MPD	geometrisch gemittelter Partikeldurchmesser
<i>Mz/e</i>	Massenzahl pro Ladung (Massenladungsverhältnis MS)
<i>N</i>	Anzahl von Ereignissen
<i>N₁₂₇</i>	Zählrate der Masse 127 für Iod ICP-MS
<i>N₁₂₉</i>	Zählrate der Masse 129 für Xenon ICP-MS interner Standard
NIF	negativer Ionen-Formation (Detektor AMS)
NLÖ	Niedersächsisches Landesamt für Ökologie
Nuk	Index: Nukleophil
NS	Normschliff Glasgeräte
NWK	nutzbarer Wasserkapazität

Zeichen	Bedeutung
p	Druck Wahrscheinlichkeit
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
pH	pH-Wert; H_3O^+ -Konzentration in $-\log(\text{mol l}^{-1})$
pHBN	para-Hydroxybenzonnitril
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
ppt	parts per trillion
pr	Index: Probe
PSI	PAUL SCHERRER Institut
PTFE	Polytetrafluor-ethylen
OHC	organic halogenated compounds
q	Ladung eines Ions
Q_i	Elektronenladungsdichten im Atomorbital i
Q_i	Gesamtladung im Molekül i
r	Index: Durchgang (<i>run</i>)
rAp	reliktischer Ap-Horizont
R	Radius Partikelradius Korrelationskoeffizient
r_j	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j
rel.V.koeff.	relativer Varianz Koeffizient
RNAA	Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse
S	Überlappungsintegral von Orbitalen bei der closed-shell-Abstoßung
S	marmorierter Unterbodenhorizont
Sd	marmorierter Unterbodenhorizont mit gebleichter Aggegratoberfläche
Sw	marmorierter Unterbodenhorizont naßgebleicht, besser wasserleitend als Sd
s	Standardabweichung
S^2	Reduziertes χ^2 aus allen Messungen (AMS)
S^2_{corr}	Reduziertes χ^2 für alle Messungen mit $\chi^2 < 5$
S	Überlappungsintegral (Energieabsenkungskoeffizient zwischen zwei Atomorbitalen)
S	Entropie

Zeichen	Bedeutung
SDM	Schwebekörperdurchflussmesser
SOMO	singly occupied molecular orbital
<i>St</i>	STOKESzahl
<i>STD</i>	Index: Standard
Sw	Stauwasser-Horizont (Boden)
t	Zeit (time)
t_r	Messzeit pro Run (AMS)
T	Absolute Temperatur
$T_{1/2}$	Halbwertszeit [s, a]
Tab.	Tabelle
TAC	Trace Anion Concentrator
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TEDA	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan: Triethylendiamin
TN	totaler Stickstoff-Gehalt in mmol kg^{-1}
TOC	totaler, organischer Kohlenstoff-Gehalt in mmol kg^{-1}
TOF	Flugzeit (<i>time of flight</i>)
<i>u</i>	Gasgeschwindigkeit am Ort des Partikels
<i>U</i>	Beschleunigungsspannung
$u_c(y_k)$	kombinierte Standardmessunsicherheit der Ergebnisgröße y_k
$U(y_k)$	Erweiterte Standardunsicherheit
ü NN	Höhe über Normal Null
v_x	Momentane Partikelgeschwindigkeit am Ort x
vgl.	vergleiche
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
VOHC	volatile organic halogenated compounds
W	Düsendurchmesser in mm
$w_{127,St}$	Messwert externer Standard ICP-MS
WAK	Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe
x	Variable
x^*	Erkennungsgrenze nach DIN 25 482
X_k	Messgröße, Eingangsgröße
\bar{x}_i	Mittelwert
z	Ladungszahl

Zeichen	Bedeutung
Z	Ordnungszahl
ZSR	Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie
Y_k	Ergebnisgröße zusammengeführter Messgrößen
y_k	Schätzer für den wahren Wert der Ergebnisgröße
α	Irrtumswahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art
β	Verhältnis der Geschwindigkeit des Projektils zur Lichtgeschwindigkeit im Detektor
	Resonanzintegral zwischen Atomorbitalen bei der closed-shell-Abstoßung
	Irrtumswahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art
β	β -Teilchen (Elektronen)
Δ	Operator Differenz
ε	Lokale Dielektrizitätskonstante
f	Anzahl der Freiheitsgrade
f_A	Verdünnungsfaktor der Probe für ICP-MS
$f(\xi)$	Modellprior: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für den wahren Wert ξ
$f(\xi / x; y)$	Wahrscheinlichkeit für den wahren Wert ξ beim Vorliegen der Messwerte x unter der Randbedingung y
$f(\xi / x; y)$	Wahrscheinlichkeit für den wahren Wert ξ beim Vorliegen der Messwerte x unter der Randbedingung y
$f_0(\xi / x; y)$	Datenprior, Likelihood: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für den wahren Wert ξ , die aus den Meßwerten x der Meßgröße X unter den Randbedingungen y folgt
f_A	Verdünnungsfaktor einer Probe
f_r	Korrekturfaktor AMS-Standardanpassung pro Run (Index r)
γ -X-Spektrometrie	γ -Spektrometrie mit Röntgenstrahlenselbstabsorption
η	Dynamische Viskosität in Pa s
η_{ausb}	Ausbeute der chemischen Probenaufbereitung
$\eta_{lös}$	Anteil der für die Messung eingesetzte an der Gesamtlösung
η_{verd}	Anteil der Probe an der Einwaage
φ^2	Quotient aus unterschiedlichen, quadrierten Messunsicherheiten
λ	mittlere freie Weglänge / Schwellenwert einer Verteilung
λ°	Standardleitfähigkeit
λ_i	Ionenleitfähigkeit der Ladung i
μ	Erwartungswert

Zeichen	Bedeutung
μ	Luftviskosität
ν_{ij}	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i in Reaktion j
ρ	Dichte Schüttdichte des lufttrockenen Bodens
τ_p	Relaxationszeit (Impaktor)
ξ	Wahrer Wert
ξ^*	Nachweisgrenze nach DIN 25 482
°	Symbol: Standardzustand
$[]_{t=}$	Konzentration zum Zeitpunkt t
$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{me}$	Ergebnisgröße $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Massenverhältnis
$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_r$	Ergebnisgröße $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Massenverhältnis im Run (Index r)
$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{r,STD}$	Ergebnisgröße $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Massenverhältnis des Standards im Run

Lebenslauf

- Person:** Thomas Ernst,
geboren am 5. Februar 1963 in Braunschweig, ledig
- Werdegang:**
- 1969 – 1982 **Schulbildung**
Erlangung der Hochschulreife an der Integrierten Gesamtschule Braunschweig West
- 1982 – 1983 **Wehrdienst**
- 1983 – 1998 **Studium der Chemie an der Universität Hannover**
Diplomarbeit am INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE:
Untersuchungen zur Abgasreinigung von Dieselmotoren
- Rußabbauraten unter dem Einfluß von Stickstoffdioxid -
- 1999 – 2003 **Promotion** am
ZENTRUM FÜR STRAHLENSCHUTZ
UND RADIOÖKOLOGIE Universität Hannover:
Anthropogenes Iod-129 als Tracer für Umweltprozesse.
Ein Beitrag zum Verhalten von Spurenstoffen bei der Migration in Böden und beim atmosphärischen Transport.
- längere Nebentätigkeiten:**
- 1989 – 1990 Mitarbeiter im Hol- und Bringedienst des
FRIEDERIKENSTIFTES (Evang. Krankenhaus in Hannover)
- 1990 – 1994 Wissenschaftliche Hilfskraft am
INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT
UND ABFALLTECHNIK Universität Hannover
- 1993 – 1998 Teilzeitkraft bei der
UNITED PARCEL SERVICE DEUTSCHLAND INC.
- Berufstätigkeit:**
- 1998 – 1999 Aushilfskraft in der Abteilung Musterbau bei der Firma
NASS MAGNET GmbH Hannover
- 1999 – 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
ZENTRUM FÜR STRAHLENSCHUTZ
UND RADIOÖKOLOGIE Universität Hannover

Publikationen

T. Ernst, S. Szidat, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, Ch. Schnabel, H.-A. Synal, F.J. Santos Arevalo, I. Benne, J. Boess, J. Böttcher, E. Gehrt, A. Capelle, J. Schneider, W. Schäfer,
Migration of iodine-129 and iodine-127 in soils,
Kerntechnik 68/4 (2003) 155-167.
<http://www.zsr.uni-hannover.de/zsr/veroeff/migiod.pdf> (20.10.2003)

R. Michel, J. Handl, T. Ernst, W. Botsch, S. Szidat, A. Schmidt, D. Jakob, D. Beltz, L.D. Romantschuk, H.-A. Synal, C. Schnabel, J.M. López-Gutiérrez,
Iodine-129 in Soils from Northern Ukraine and the Retrospective Dosimetry of the Iodine-131 Exposure after the Chernobyl Accident, The Science of the Total Environment, eingereicht (2003)

Beiträge in Berichten und Tagungsbänden

T. Ernst, S. Szidat, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, Ch. Schnabel, H.-A. Synal, F.J. Santos Arevalo, I. Benne, J. Boess, J. Böttcher, E. Gehrt, A. Capelle, J. Schneider, W. Schäfer, ^{129}I und ^{127}I in europäischen Böden,
in : R. Michel, M. Täschner, A. Bayer (Hrsg.) Praxis des Strahlenschutzes:
- Messen, Modellieren, Dokumentieren -, Tagungsband der 34. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e.V., Kloster Seeon, 21. - 25. April 2002, TÜV-Verlag, Köln (2002) 167 - 174.
<http://130.75.195.99/zsr/seeon/see02ern.pdf> (20.10.2003)

T. Ernst, S. Szidat, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, Ch. Schnabel, H.-A. Synal, F.J. Santos Arevalo, I. Benne, J. Boess, E. Gehrt, A. Capelle, J. Schneider, W. Schäfer,
 ^{129}I and ^{127}I in European Soils,
PSI Annual Report 2001 (2002) im Druck.

S. Szidat, T. Ernst, R. Michel, C. Schnabel, H.-A. Synal, J.M. López-Gutiérrez,
Prospects of ^{129}I as an environmental tracer,
PSI Annual Report 2000, Vol.1 (2001) 187.

- S. Szidat, R. Michel, T. Ernst, J. Handl, D. Jakob, H.-A. Synal, C. Schnabel,
Status and Trends of Iodine-129 abundances in the Environment,
5th Int. Conf. on Nuclear and Radiochemistry, Pontresina, Switzerland,
September 3 - 8, 2000, Extended Abstracts, Vol. 2, pp. 534 - 537.
- R. Michel, J. Handl, Th. Ernst, W. Botsch, S. Szidat, A. Schmidt, D. Jakob, D. Beltz, R.
Michel, L.D. Romantschuk,
Fallout and Migration of Iodine-129 in Contaminated Areas of Northern Ukraine,
Int. Conf. Radioactivity in the Environment, Monaco, September 1-5, 2002
(CD ROM).
- R. Michel, Th. Ernst, S. Szidat, Ch. Schnabel, H.-A. Synal,
Iodine-129 as a Long-Lived Tracer in the Environment,
Int. Conf. on the Study of Environmental Change using Isotope Techniques,
Wien 23.-27.4.2001, IAEA-CSP-13/P, (2002) 336-345.
http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/CSP-13-P_web.pdf (20.10.2003)
- R. Michel, Th. Ernst, S. Szidat, Ch. Schnabel, H.-A. Synal,
Langfristige Entwicklung von Iod-129 in der Umwelt,
Klausurtagung des Radioökologieausschusses der SSK 2001, im Druck.

Vorträge

- T. Ernst, ^{129}I und ^{127}I in europäischen Böden
34. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e.V.,
Kloster Seeon, 21. - 25. April 2002
- T. Ernst, Fallout von Iod-129 und Iod-127 in Deutschland
und die Migration von Iod-Isotopen in Böden
GDCh-Jahrestagung 2003, Fachgruppe Nuklearchemie,
München, 06. - 11. Oktober 2003

Danksagung

Für den erfolgreichen Abschluss der vorliegenden Arbeit und der damit verbundenen Entwicklung schulde ich vielen Menschen meinen herzlichen Dank.

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Rolf Michel* für die vertrauensvolle Aufnahme in das Wissenschaftsgebiet der Radioökologie und der Strahlenschutzphysik und für die optimale Unterstützung bei gleichzeitiger Gewährung von wissenschaftlicher Freiheit.

Für die Integration in den analytischen Arbeitskreis gebührt *Prof. Dr. Gerold Wünsch* mein herzlicher Dank. Hierdurch wurden die ICP-MS-Messungen unter der besonderen Mitwirkung von *Tom Majewski* und *Susan Gruhl* ermöglicht. Frau *Prof. Dr. Carla Vogt* setzte diese freundliche Unterstützung nahtlos fort, so dass ich Ihr ebenfalls zu großem Dank verpflichtet bin.

Für die optimale Durchführung und Auswertung der ^{129}I -AMS-Messungen bedanke ich mich bei *Dr. Hans-Arno Synal*, *Prof. Dr. Martin Suter*, *Dr. Christoph Schnabel*, *F.J. Santos Arevalo* und allen, die ebenso zum überaus freundlichen kollegialen Klima an der ETH-Hönggerberg beigetragen haben, insbesondere *Rudolf Pfenninger*, *Dr. Max Döbeli*, *Dr. Peter Kubik*, *Peter Kägi* und *Jürg Thut*.

Für die Diskussion von Arbeitshypothesen sei neben *Prof. Dr. Rolf Michel* auch *Dr. Sönke Szidat*, *Dr. Christoph Schnabel*, *Dr. Hans-Arno Synal*, *Dr. Beate Riebe*, *Jan-Willem Vahlbruch*, *Dr. Sven Kruse-Irmer* und *Prof. Dr. Jürgen Böttcher* gedankt.

Ohne die Vermittlung eines „ ^{129}I -Gespürs“ durch *Dr. Sönke Szidat* und die Überlassung der prä nuklearen Iod-Präparate durch *Marie-Luise Euken* wären die Ergebnisse des 5. Kapitels nicht zustande gekommen.

Ein Dank gehört darüber hinaus allen „ZSR-Mitgliedern“ für das Interesse und die Hilfe an und während meiner Arbeit. Besonders hervorzuheben sind *Dr. Sönke Szidat*, *Monika Gorny*, *Dr. Beate Riebe* und nicht zuletzt *Jan-Willem Vahlbruch*. Auch die Leistung der Werkstatt bei der Entstehung des Aerosolsammlers war ein wesentlicher Beitrag zum Erfolg – Danke!

Dr. Wolfgang Städe, *Dr. Dietrich Reens*, *Joachim Döring*, *Volkhard Knapp*, *Bettina Harms* und *Anouchka Jankowski* vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie spreche ich meinen Dank für das Bereitstellen natürlicher Wässer und anderer Umweltproben aus.

Für die Durchsicht der Dissertation bin ich *Prof. Dr. Rolf Michel*, *Dr. Christoph Schnabel*, *Annedörte Hellmuth* und *Dr. Dieter Jakob* zu tiefstem Dank verpflichtet. Besonders hervorzuheben ist die lehrreiche Umschiffung sprachlicher und stilistischer Klippen durch die

transparenten Korrekturvorschläge der Soziologin und Germanistin *Annedörte Hellmuth*. Dennoch verbliebene Mängel sind ausschließlich meiner Personen anzurechnen.

Für die gewährte Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (SNF) und des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) sei ebenfalls mein Dank ausgesprochen.

Da eine Dissertation nicht nur Herzblut kostet, sondern auch gemeinsame Erlebnisse direkt und/oder indirekt schmälert, sei allen hiervon betroffenen Menschen – insbesondere *Antje Kellermann* – für ihr Verständnis, Wohlwollen und die gewährte Unterstützung gedankt. Mein besonderer Dank gilt hierfür auch *Karen Ebers, Malko Ebers, Dr. Markus Knauer* sowie *Andreas Ernst, Martin Ernst, Dr. Uwe Ernst* und *Wilfriede Ernst*.