

Spektrometrische Untersuchungen und Speziation von Iod-129 in Umweltproben

Der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover



zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von

M. Sc. Fabian Matthias Köhler

Geboren am 30. April 1992 in München

2020



Betreuer und

Referent: Prof. Dr. Clemens Walther

Fakultät für Mathematik und Physik
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Korreferent 1: Prof. Dr. Georg Steinhauser

Fakultät für Mathematik und Physik
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Korreferent 2: Prof. Dr. Thorsten Schäfer

Angewandte Geologie
Institut für Geowissenschaften
Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der Promotion: **21. April 2020**

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst habe und die benutzten Hilfsmittel sowie eventuell zu Hilfsleistungen hinzugezogenen Institutionen vollständig angegeben habe. Ferner versichere ich, dass die Dissertation nicht bereits als Masterarbeit oder andere Prüfungsleistung verwendet worden ist.

Hannover, Januar 2020

Fabian Matthias Köhler

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, welche mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Clemens Walther, welcher mich jederzeit, von der Masterarbeit an, über Konferenzen, bis hin zu der Doktorarbeit unterstützt hat. Auch Prof. Dr. Georg Steinhauser möchte ich danken, insbesondere für die informativen Hilfestellungen beim Verfassen von wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Prof. Dr. Thorsten Schäfer möchte ich vielmals für die Übernahme des zweiten Korreferats danken.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Kollegen Anica, Beate, Claudia, Daniel, Hauke, Martin, Paul, Rebecca und Stefan, welche immer für gute Gespräche zur Verfügung standen. Die täglichen Kaffeerunden, in denen wir einerseits viele fachliche Diskussionen geführt haben, andererseits aber natürlich ebenfalls tiefgründige Philosophien ausgearbeitet wurden, werden mir immer in schöner Erinnerung bleiben. Allen anderen Mitarbeitern des IRS möchte ich hier ebenfalls für das angenehme Arbeitsklima und diese wunderbare Zeit danken!

Neben den Stunden und Tagen am Schreibtisch, durfte ich auch viel Zeit mit den unterschiedlichsten Experimenten und Gerätschaften im Labor verbringen. Ohne Beate, Hilal und Stefan, die sich immer gewissenhaft darum gekümmert haben, dass alle Lager gefüllt, alle Dinge bestellt waren und jegliche Ordnung gewahrt wurde, wären diese Jahre sehr viel komplizierter geworden. Für eure Hilfe möchte ich mich auch sehr bedanken! In diesem Sinn gilt mein Dank auch der Werkstatt des Instituts, die mir mit jeder Probenahme geholfen haben, sodass meine Experimente überhaupt erst Realität werden konnten.

Meinen Korrekturleser*innen, darunter Annika, Christine und Julia möchte ich meinen vielfachen Dank aussprechen, da ohne sie mancher Satz dieser Arbeit noch heute kein Verb.

Über die Jahre der Promotion hinweg haben mich einige Menschen begleitet. Viele dieser Kollegen standen mir nicht nur in den schwierigen Phasen bei, sondern wurden auch abseits der Arbeit gute Freunde. Für diese Unterstützung in allen Lebenslagen möchte ich mich ebenfalls herzlich bedanken.

Für meine Forschungen wurden mir Kooperationen mit verschiedenen Institutionen und Experten ermöglicht. In diesem Zusammenhang möchte ich der Forschungsgruppe Isotopenphysik der Fakultät Physik der Universität Wien, insbesondere Dr. Peter Steier, für die Iod-129 Messungen an der AMS-Anlage VERA danken. Dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf danke ich für die Messzeit am Synchrotron des ESRF und Dr. Andreas Scheinost für seine Geduld und Unterstützung bei allen spektroskopischen Belangen.

Meinen größten Dank spreche ich an dieser Stelle meinen Eltern aus. Dank ihrer liebevollen Art, ihrer Unterstützung und ihrem Zuspruch habe ich diesen Punkt meines Lebens erreicht. Ich danke euch für alles!

Zum Abschluss gilt ein großer Dank der Siebold Sasse Stiftung für die Finanzierung meiner Promotion.

Zusammenfassung

Schlagwörter: *Iod-129/127 Verhältnis, Speziation in Meerwasser/Boden, AMS, Migration, Bodensäulen*

Die Kernwaffentests und die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff sind die dominierenden Prozesse, durch welche es zu einer kontinuierlichen und dauerhaften Erhöhung der Iod-129 Konzentration in der Umwelt kam und noch immer kommt. Insbesondere in der nördlichen Hemisphäre finden sich in den Umweltkompartimenten Boden, Luft und Wasser stark erhöhte Iod-129/127-Verhältnisse. Während im prä nuklearen Zeitalter das Verhältnis bei 10^{-12} bis 10^{-11} lag, können heute im Meerwasser aus der Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlagen Sellafield (GBR) und La Hague (FR) Verhältnisse von bis zu 10^{-5} gemessen werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher, im Rahmen von radioökologischer Untersuchungen Informationen über das Verhalten des Iods in der Umwelt mit einem Fokus auf die Speziation des Iods in Meerwasser und im Boden im Hinblick auf dessen Migration zu erhalten.

Aus der direkten Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlage bei Sellafield an der Westküste Englands wurden Wasserproben entnommen und mit einer gekoppelten Technik IC-ICP-MS und AMS untersucht. Die detektierten Iod-129/127-Verhältnisse lagen bei 10^{-6} bis 10^{-5} . Während Iodat/Iodid-Verhältnisse für Iod-129 zwischen 0,24 und 0,87 bestimmt wurden, zeigten sich für Iod-127 Werte von 0,18 bis 2,4. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Iod-129 vornehmlich als Iodid vorliegt, was potentielle Reaktionen zu flüchtigen Iodverbindungen ermöglicht.

Um die im Boden vorhandene Spezies zu untersuchen, wurden XAS Messungen und sequentielle Extraktionen an Referenzböden (RefeSol) durchgeführt. Dabei wird deutlich, dass bei kurzzeitigem Kontakt (24 h) Iodid schnell sorbiert wird. Mittels EXAFS und sequentieller Extraktion wurde bestätigt, dass organische Iodverbindungen ausgebildet werden. Iodat hingegen zeigte erst nach 30 d eine

Erhöhung der Sorption, was auf einen komplexeren, möglicherweise mehrstufigen Bindungsmechanismus hinweist. Im Rahmen der XAS Messungen konnten außer dem applizierten Iodat keine weiteren Spezies identifiziert werden.

Durch Migrationsexperimente mit ungestörten Bodensäulen über einen Zeitraum von 386 d konnte die vertikale Bewegung des Iods in der vadosen Zone bestimmt werden. Es zeigte sich innerhalb von 88 d eine Akkumulation im mittleren Bereich der Bodensäule, was dem maximalen Aufstieg des Porenwassers entspricht. Nach Trocknen der Säulen konnte eine weitere Migration bis zur Oberfläche durch die Bildung flüchtiger Iodspezies beobachtet werden.

Abstract

Keywords: *Iodine-129/127 ratio, speciation in seawater/soil, AMS, migration, soil columns*

In addition to nuclear weapons testing, nuclear fuel reprocessing is the dominant process leading to a continuous increase in iodine-129 concentration in the environment. In particular, the northern hemisphere shows strongly elevated iodine-129/127 ratios. While in pre-nuclear age the ratio ranged from 10^{-12} to 10^{-11} , in seawater from the vicinity of the reprocessing plants Sellafield (GBR) and La Hague (FR) ratios of 10^{-5} can be measured.

In the context of radioecological investigations, the aim of this work is to obtain information on the behavior of iodine in the environment, focusing on the speciation of iodine in seawater and in soil with regard to migration. For this purpose, different experiments were prepared according to the respective compartments.

At the western coast of England, water samples were taken in the vicinity of the reprocessing plant at Sellafield and were analyzed with IC-ICP-MS and AMS. Iodine-129/127 ratio showed values between 10^{-6} and 10^{-5} . While the iodate/iodide ratios for iodine-129 were found to range between 0.24 and 0.87, iodine-127 species ratios ranged from 0.18 to 2.4. On average, the results indicate that iodine-129 is primarily present as iodide, leading to potentially increased formation of volatile iodine species.

XAS measurements and sequential extractions of reference soils (RefeSol) were performed to study iodine species present in soil. The results showed that iodide is quickly adsorbed, which is proved by the EXAFS results revealing the formation of organic iodine compounds on short-term contact (24 h). By contrast, iodate, showed low sorption after 24 h, and increased sorption only after 30 d, which indicates a more complex binding mechanism. XAS measurements did not show the formation of any organo-iodine compounds, as only applied iodate could be identified.

By migration experiments with undisturbed soil columns over a period of 386 d, the vertical migration of iodine in the vadose zone was determined. An accumulation in the central part of the soil column, which represents the maximum rise of the pore water solution, was observed within 88 d. Further migration to the surface took place after drying of the columns, which probably led to the formation of volatile iodine species that enable continuous upward migration.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Theorie	13
2.1 Iod: Chemie und Verhalten in der Umwelt	13
2.1.1 Chemie des Iods im Kompartiment Wasser.....	14
2.1.2 Chemie des Iods im Kompartiment Boden.....	18
2.2 Radioaktive Iodisotope	21
2.3 Wiederaufarbeitung in Sellafield und La Hague	25
3. Verfahren zur Analyse von Iod in Wasserproben	29
3.1 Probennahme an der englischen Westküste.....	29
3.2 Bestimmung von Iod-127 und 129 in Meerwasserproben	31
3.2.1 Induktiv gekoppelte Plasma – Massenspektrometrie (ICP-MS)	31
3.2.2 Beschleunigermassenspektrometrie (AMS): Probenvorbereitung.....	32
3.2.3 Beschleunigermassenspektrometrie AMS: Methode	35
3.2.4 Separation von Iodat und Iodid mittels IC-ICP-MS Kopplung.....	36
4. Migrationsexperimente mit Säulenversuchen	39
4.1 Grundlagen zu Säulenexperimenten.....	40
4.2 Aufbau und Durchführung des Langzeitsäulenexperimentes	42
4.2.1 Probennahme der Bodensäulen und Aufbau des Systems.....	43
4.2.2 Iod-125 als Tracer	44
4.2.3 Detektion von Iod-125 mittels Gammaspektroskopie.....	46
5. Speziation von Iod im Boden	49
5.1 Referenzböden: Charakterisierung und Klassifizierung	49
5.2 Batchexperimente.....	51
5.3 Sequentielle Extraktion von Iod aus Bodenproben.....	53
5.4 Röntgenabsorbtionsspektroskopie (XAS)	54
6. Ergebnisse und Diskussion: Wasser	57
6.1 Isotopenverhältnisse und Speziation der Meerwasserproben aus der Umgebung von Sellafield.....	57
6.1.1 Messungen der Iod-129/127 Verhältnisse	57
6.1.2 Beobachtungen zu Iodat/Iodid Verhältnissen von Iod-129 und 127	61
6.2 Quellen, Verteilung und Verfügbarkeit von Iod-129.....	65
6.2.1 Wiederaufarbeitungsanlagen Sellafield und La Hague	65

6.2.2 Einfluss der Spezies auf die Verteilung im Meer und in der Atmosphäre	66
7. Ergebnisse und Diskussion: Boden	73
7.1 Ergebnisse des Langzeitsäulenexperiments	73
7.2 Ergebnisse der Sorptionsexperimente und Extraktionen.....	76
7.2.1 Ergebnisse der Batchexperimente	76
7.2.2 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion	78
7.2.3 Auswertung der EXAFS und XANES Spektren	82
7.3 Diskussion: Migration des Iods in oberflächennahen Bodenschichten	86
7.4 Diskussion: Spezies-charakteristische Sorption und Auswirkungen	95
8. Zusammenfassung und Ausblick.....	105
9. Anhang.....	109
9.1 Abbildungsverzeichnis	115
9.2 Tabellenverzeichnis	117
9.3 Abkürzungsverzeichnis	118
10. Literaturverzeichnis	121
11. Curriculum Vitae.....	129
12. Publikationsliste.....	131

1. Einleitung

Seit der Entdeckung der Kernspaltung (Meitner and Frisch 1939) und ihrer Nutzung für militärische und zivile Zwecke werden kontinuierlich Radionuklide in die Umwelt freigesetzt. Insbesondere infolge der Atomwaffentests in den 1950er und 1960er Jahren sind bestimmte anthropogene Radionuklide global messbar. Prominente Beispiele dafür sind Kohlenstoff-14 und Cäsium-137. Des Weiteren wurden durch Unfälle, wie sie in 1986 in Tschernobyl und 2011 in Fukushima stattgefunden haben, große Mengen an Radioaktivität freigesetzt (IAEA 1992, 2015, Steinhauser et al. 2014, UNSCEAR 2008).

Die Betrachtung anthropogener sowie natürlich vorkommender Radionuklide fällt in den Aufgabenbereich der Radioökologie. Dabei wird versucht das genaue Verhalten der radioaktiven Isotope in der Umwelt und ihren Einfluss auf diese zu beobachten, zu beschreiben und vorherzusagen. Ziel dieser Forschungen ist es daher, ein Verständnis über die Migration und eine potentielle Akkumulation der Radionuklide in bestimmten Kompartimenten zu erhalten und zu bewerten, ob sie somit Pflanzen, Tieren oder dem Menschen schaden können (Pentreath 2009).

Von der bei einem Unfall vorliegenden Ausnahmesituation abgesehen, gibt es noch weitere Pfade, auf denen anthropogene Radionuklide in die Umwelt gelangen. Zu diesen Pfaden zählt die Wiederaufarbeitung von abgebranntem Kernbrennstoff, welche schon seit den 1950er Jahren durchgeführt wird. Dabei werden störende Spaltprodukte aus den Brennelementen entfernt, sodass verbliebenes Uran und Plutonium wieder für die erneute Herstellung von (Mischoxid-) Brennelementen zur Verfügung steht.

Einleitung

Es gibt mehrere Möglichkeiten für die Wiederaufarbeitung, wobei die am häufigsten vertretene Variante auf dem sogenannten PUREX-Prozess beruht, welcher selektiv die Nitrate des Urans und des Plutoniums durch Komplexbildungen von den Spaltprodukten trennt. Da das Ziel der Wiederaufarbeitung die Extraktion und erneute Anreicherung von spaltfähigem Material ist, ergeben sich mit der Abtrennung Abfallprodukte der Kernenergie. Diese können, je nach Aktivität und Halbwertszeit, weiterhin aus dem Zyklus der Wiederaufarbeitung entfernt und als finales, meist verglastes Abfallprodukt der Endlagerung zugeführt werden. Dieses Verfahren wird für die Elemente verwendet, die unter natürlichen Verhältnissen kationisch vorliegen. Dazu gehören insbesondere Cäsium, Strontium, Europium und Curium, sowie Americium und Neptunium, deren Extraktion durch Fällungs- und Kationenaustauschreaktionen vergleichsweise einfach durchgeführt werden können. Dagegen stellt die Aufarbeitung von Elementen, welche anionische Spezies bilden, eine größere Herausforderung dar, wodurch eine Endlagerung als verglaster Abfall mit deutlich größerem Aufwand verbunden ist. Ausbeuten bei anionischen Trennprozessen liegen um einige Größenordnungen unter denen der Separationen von Kationen, weshalb eine komplette Aufreinigung und Trennung der Spaltfragmente beim PUREX-Prozess wirtschaftlich und energetisch betrachtet wenige Vorteile bietet. Zu diesen Elementen gehören Iod, Selen und Technetium.

Je nach nationalem und internationalem Recht können radioaktive Isotope, wie sie bei der Aufarbeitung anfallen, innerhalb geregelter Grenzwerte durch den Auslass ins Meer gelangen. Dabei handelt es sich um Ableitungen, welche durch unvermeidliche, flüchtige Produkte oder durch mangelnde Rückhaltungsmöglichkeiten während des Prozessstroms entstehen. Das ausschlaggebende Argument hinter einer solchen Entsorgung ist die große Verdünnung, welche die radioaktiven Elemente im Meerwasser erfahren, und damit einhergehend die Reduktion der Aktivitätskonzentration. Die Rechtfertigung beruht daher auf einem geringen

Gefährdungspotential des radioaktiven Zerfalls für Mensch und Umwelt. Letzteres ist der kritische Punkt, für welchen die Radioökologie hinzugezogen werden muss, um solche Gefährdungen politisch und wirtschaftlich neutral zu bewerten. Für das Iod-129, einem langlebigen Radioisotop des Iods, ist die Ableitung in Gewässer eine Form der Handhabung der zuvor angesprochenen, unvermeidlichen Freisetzungen und nachweislich die primäre Emissionsquelle in die Umwelt (Michel 2005). Die jährlichen Freisetzungen aus der Wiederaufarbeitung belaufen sich für Iod-129 auf mehrere hundert Gigabecquerel pro Jahr und das gesamte, in die Umwelt freigesetzte Iod-129 Inventar auf einige Terabecquerel (Aldahan et al. 2007a, Kocher 1981). Diese Aktivitäten haben einen entscheidenden Einfluss auf die globale Iod-129 Verteilung. Aufgrund der Emissionen kann selbst in den von Europa relativ weit entfernten Regionen der Erde, beispielsweise China, Iod-129 detektiert werden (Zhang et al. 2011). Dies verdeutlicht die Notwendigkeit zur Überwachung und Bewertung dieser Wiederaufarbeitungsanlagen und ihrer Emissionen, insbesondere im Hinblick auf eine regionale und globale Verteilung.

Je nach angewandtem Modell, wird Iod-129 im Hinblick der Endlagerung als kritisches Radionuklid bewertet. Wird beispielsweise das Versagen der Sicherheitsbehältnisse des radioaktiven Abfalls als Ausgangspunkt einer potentiellen Freisetzung angenommen, so dominiert innerhalb der ersten folgenden 1.000 bis 10.000 Jahren das radioaktive Iod die Dosis, bevor erst nach einer Millionen Jahren das Cäsium-135 und nach mehreren Millionen Jahren die Actiniden und ihre Töchter dosisrelevant werden (NEA 2006). Begründet ist diese Annahme anhand der im Endlager hohen vorliegenden Temperaturen von bis zu 200 °C und dem leichtflüchtigen und in der Hydrosphäre sehr mobilen chemischen Eigenschaften des Iods. So wird für das Nahfeld, dem vom Wirtsgestein eingeschlossenen Bereich um die Sicherheitsbehältnisse, keine nennenswerte Retardation angenommen. Auch für den gasförmigen und flüssigen Transport innerhalb des

Einleitung

Wirtsgesteins und des Untergrunds zu den grundwasserleitenden Bodenhorizonten wird mit geringer Adsorption für Iod-129 gerechnet. Für die Sicherheitsbetrachtung spielt Iod-129 daher eine entscheidende Rolle, denn sobald es das Grundwasser erreicht, liegt der Expositionspfad zum Menschen über die Biosphäre offen. Das Wissen über die Migrationspfade und die Verteilung des Iods beim kapillaren Aufstieg im Boden ist somit zur Risikobewertung essenziell.

Im Sinne des klassischen Strahlenschutzes kann Iod-129 für den Menschen als wenig kritisches Nuklid betrachtet werden, da es durch die lange Halbwertszeit und die niederenergetischen Zerfallsprodukte seines Beta-Minus-Zerfalls kaum bis keinen direkten Schaden verursacht. Aktuelle Iod-129 Konzentrationen und Aktivitäten sind trotz der hohen Freisetzungen im Hinblick auf die Radiotoxizität nicht von großer Relevanz. Jedoch besteht durch die Akkumulation des Iod-129 in der Schilddrüse von Wirbeltieren bei dauerhafter Exposition ein Risiko, was im Rahmen von radioökologischen Untersuchungen betrachtet werden sollte (Hou et al. 2003).

Neben der reinen Quantifizierung der Iod-129 Emissionen und der Beobachtung ihrer Verteilung in der Umwelt, besteht die große Notwendigkeit der Charakterisierung der vorliegenden chemischen Iodspezies. Ein Grund hierfür ist die Eigenschaft des Iods, viele leichtflüchtige Verbindungen zu bilden und zudem nur relativ schwache Bindungen einzugehen. Somit können sich zwischen den Kompartimenten Boden, Luft und Wasser, je nach vorliegender chemischer Gegebenheit, (Un-)Gleichgewichte ausbilden. Diese sind stark vom vorliegenden Redoxpotential und pH-Wert abhängig, sowie den Reaktionspartnern, sodass eine allgemein gültige Aussage zur Migration und Akkumulation des Iods ohne Wissen über die Speziation nicht möglich ist.

Neben Luft und Wasser bietet das Kompartiment Boden eine der wichtigsten natürlichen Senken und Speicher für Iod. Die mittlere globale Iodkonzentration in Böden beträgt um die $5 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ (parts per million = ppm), ist jedoch insbesondere von dem atmosphärischen Eintrag abhängig, wie geringe

Iodkonzentrationen in zuvor vereisten Regionen beweisen (Cooper et al. 1998, Salminen 2007). Aufgrund der komplexen Iodchemie und der Diversität der Böden, ihrer Bestandteile und Eigenschaften, sind viele Fragen über die genauen Sorptionsmechanismen und die vorliegenden Spezies noch ungelöst. Insbesondere der Einfluss der Spezies auf die Migration und die erneute Mobilisierung durch veränderte Redoxbedingungen sind kaum erforscht, was auf die komplexen Prozesse im Boden zurückzuführen ist.

2.Theorie

2.1 Iod: Chemie und Verhalten in der Umwelt

Im Periodensystem der Elemente befindet sich Iod in der siebten Hauptgruppe (17. IUPAC-Gruppe) und der fünften Periode. Es gehört damit zur Elementgruppe der Halogene, welche jeweils nur ein Elektron benötigen, um ihre P-Orbitale voll zu besetzen. Daraus resultiert die hohe Reaktivität dieser Nichtmetalle (ausgenommen davon ist das Halbmetall Astat). Durch ihre typische Reaktion mit Metallen zu Salzen erhielten die Halogene ihren Namen (Mortimer 2010).

Das Iod ist mit einer nominalen Masse von 126,90447(3) u das schwerste Halogen mit mindestens einem stabilen Isotop. Mit 0,06 ppm ist Iod nur zu geringen Anteilen in der gesamten Erdkruste vorhanden, wobei es in oberflächennahen Böden akkumuliert wird und dort in höheren Konzentrationen vorliegen kann. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$, der Schmelzpunkt liegt bei 113,7 °C, und der Siedepunkt bei 184 °C (Sicius 2016). Während die anderen Halogene in ihrer zweiatomigen Form X_2 entweder gasförmig (Fluor und Chlor) oder flüssig (Brom) vorliegen, befindet sich Iod bei Raumtemperatur (20 °C) im festen Zustand und beginnt bei dieser Temperatur zu sublimieren.

Für den Menschen ist Iod ein essentielles Element, da es in der Schilddrüse für die Bildung von Hormonen, wie dem Thyroxin (T4), dem Triiodthyronin (T3) und dem Diiodthyrosin, benötigt wird. Eine mangelnde Versorgung mit Iod führt beim Menschen zu einer Schilddrüsenunterfunktion, welche zu Problemen bei der Regulierung der Stoffwechselprozesse im Körper führt. Bei einer Überversorgung findet eine Akkumulation in der Schilddrüse statt, wodurch Schilddrüsenerkrankungen auftreten können.

2.1.1 Chemie des Iods im Kompartiment Wasser

Die Meere und Ozeane sind große Speicher für Iod. Im Mittel finden sich zwischen 40 und $60 \mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ (parts per billion = ppb) Iod im Meerwasser (Chance et al. 2014). Auf der biologischen Seite akkumulieren insbesondere Meeresalgen große Mengen an Iod. Kommerziell käufliche und verzehrbare Makroalgen können zwischen $30 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ und über $8000 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ Iod beinhalten, was im Vergleich zu dem die Pflanzen umgebenden Meerwasser eine Akkumulation von mehreren Größenordnungen bedeuten kann (Teas et al. 2004). Geringere Konzentrationen finden sich in Fischen, jedoch noch immer im Bereich zwischen $0,1 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ und $3,3 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ (Lee et al. 1994).

Neben den Iodkonzentrationen im Meerwasser und in Nahrungsmitteln ist die Frage nach der vorliegenden Spezies von großem wissenschaftlichen Interesse. Im Meerwasser liegt Iod zu großen Teilen von bis zu 90 % als anorganisches Iod vor und in geringeren Anteilen von maximal 10 % als gelöste organische Iodverbindungen (dissolved organic iodine = DOI), wobei die DOI-Konzentration mit Entfernung zur Küste abnimmt (Wong 1991, Wong and Cheng 2001). Um die genauen Zusammenhänge und chemischen Prozesse hinter der Verteilung der Iodspezies im Meerwasser zu verstehen, wurde ein großer Datensatz im Rahmen von vielen Untersuchungen an Proben aus allen Ozeanen erhoben. Chance et al. haben in einem Review-Paper 44 Literaturquellen untersucht, zusammengefasst und die Ergebnisse über die Verteilung der Iodspezies der einzelnen, meist regionalen Gewässer in einen globalen Zusammenhang gebracht (Chance et al. 2014). Dabei haben sie herausgefunden, dass insbesondere die Wassertemperatur einen großen Einfluss auf die anorganischen Iodspezies hat. Aufgeschlüsselt als Funktion der Breitengrade ergibt sich dadurch ein systematischer Zusammenhang von Wassertemperatur und gefundener Spezies, welcher sich auf Oberflächenwasser (bis 20 m Tiefe) bezieht.

Von 0° - 35° nördlicher und südlicher Breite zeigt sich, dass die primär vorliegende Spezies Iodid ist (Sherwen et al. 2019). Darüber hinaus, zwischen 35° - 60° , sinken die Iodid-Konzentrationen stark ab und die primär vorliegende Spezies ist Iodat (Hölzer 2018, Hou et al. 2001). In Breitengraden $>60^\circ$ finden sich entgegen der Theorie der vom Äquator abnehmenden Iodid- und zunehmenden Iodat-Konzentrationen wieder leicht erhöhte Mengen an Iodid. Die zusammengefassten Datenwerte von Chance et al. sind als Whisker-Plots in Abbildung 2.1 dargestellt (Chance et al. 2014).

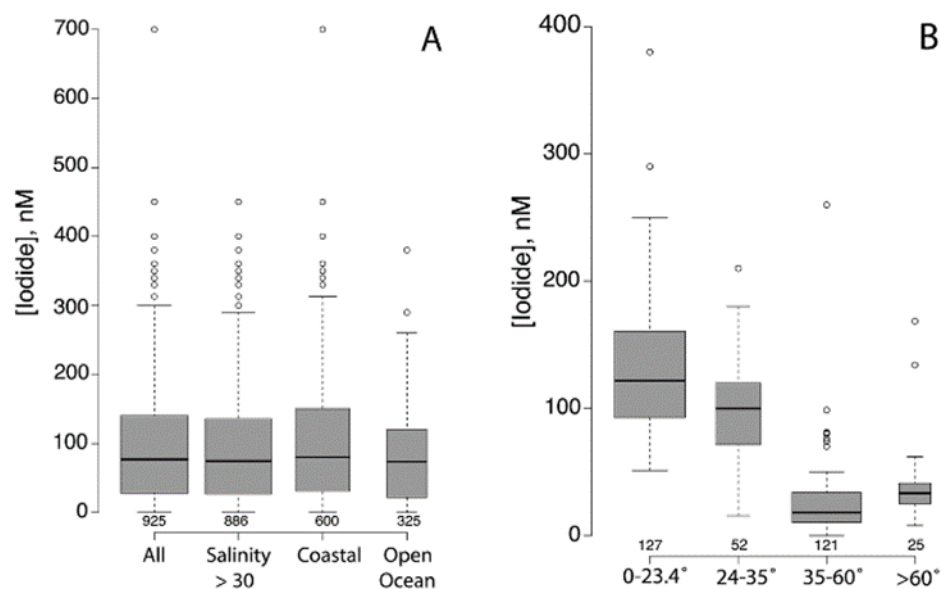


Abbildung 2.1.: Box-Plot mit Whiskern der Daten über die von Chance et al. zusammengefassten Arbeiten über die Iodid-Gehalte an der Meeresoberfläche.

A) zeigt den Einfluss von Salzgehalt auf die Iodid-Konzentration. B) beschreibt den Zusammenhang zwischen Breitengrad und Iodid-Konzentration. Die Mittellinie stellt den Median, die Grenzen der Boxen die 25 bzw. 75 Perzentile dar, und die Whisker schließen die Werte mit ein, welche von dem Quartil maximal 1,5 mal entfernt sind (Chance et al. 2014).

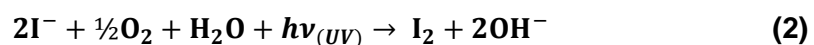
Es wurden neben Wassertemperatur auch weitere Faktoren, wie beispielsweise Nitrat- und Salzgehalt, sowie ein potentieller Einfluss von Chlorophyll untersucht,

jedoch konnte dahingehend keine eindeutige Korrelation zu den vorhandenen Spezies festgestellt werden. Dagegen deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Prozesse an den Küstenregionen des Festlands eine große Variabilität in den gemessenen Iodspezies verursachen (Michel 2005, Sherwen et al. 2019). Zu diesen Prozessen gehören Reaktionen mit im Wasser gelöster organischer Substanz und Umwandlungen durch Wechselwirkungen mit Meeresalgen. Hinsichtlich dieser großen Schwankungsbreite wurden viele Experimente durchgeführt, um die im Meerwasser stattfindenden Reaktionen zu verstehen und kinetische Gleichgewichte zu bestimmen (Ball et al. 2010, Wong and Cheng 2001). Dabei wurde herausgefunden, dass insbesondere DOI photochemisch und thermisch geringere Stabilitäten aufweisen, sodass in entsprechend küstennahen Regionen DOI auch erneut zu Iodid reduziert werden kann.

Neben den Umwandlungen der in wässriger Phase gelösten Iodspezies ineinander, ist durch die Wasseroberfläche eine weitere reaktive Grenzschicht gegeben. An dieser Schicht finden verschiedene Austauschreaktionen statt, die wiederum die vorliegenden Spezies verändern. Miyake und Tsunogai haben schon 1963 in ihrer Arbeit die Verflüchtigung von Iodid und Iodat aus salzhaltigen Lösungen quantifiziert und entdeckt, dass durch die Bestrahlung mit Licht im Wellenlängenbereich von UV-Strahlung Iod in die Gasphase übergeht (Miyake and Tsunogai 1963). Die zwei dafür vorgeschlagenen Reaktionsgleichungen sind:



und

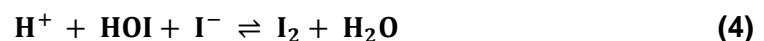


Diese Reaktionen können durch den UV-Anteil im Sonnenlicht auch in der Natur stattfinden. Neben der zuvor angesprochenen Reduktion des DOI zu Iodid, wurde weiterhin von einer photochemischen Oxidation von Iodid zu volatilem Methyljodid (CH₃I) berichtet (Saiz-Lopez et al. 2012). In diesem Zusammenhang wurde auch bestätigt, dass durch den metabolischen Prozess der Meeresalgen ein gewisser Teil des Iodids in elementares Iod und Methyljodid umgewandelt werden kann (Ball et al. 2010, Moore and Groszko 1999).

Eine weitere erwähnenswerte Reaktion, welche insbesondere in der aktuellen Thematik des Ozon-Abbaus und der Klimaerwärmung große Aufmerksamkeit erlangt hat, ist die Umwandlung von chemisch-reaktiven Iodspezies an der Wasseroberfläche zu elementarem Iod (Garland and Curtis 1981, Hayase et al. 2010, Sakamoto et al. 2009):



und folgend:



Aufgrund der aufgeführten Reaktionen wird einerseits geschlussfolgert, dass der atmosphärische Abbau von Ozon über den Ozeanen primär durch die Reaktion mit Iodid stattfindet und somit die bedeutendste Senke für Ozon über Meerwasserflächen ist (Ganzeveld et al. 2009). Andererseits weist dieser Reaktionsmechanismus auf eine starke Erhöhung der atmosphärischen Iodkonzentration (ungefähr 75% der in der Atmosphäre vorkommenden Iodoxide) hin, welche nicht nur durch Methyljodid und elementarem Iod, sondern auch durch gasförmige Hypoiodige Säure bestimmt wird (Carpenter et al. 2013).

Für die Radioökologie sind diese Beobachtungen von essentieller Bedeutung, da die kontinuierlichen Freisetzungen aus der Wiederaufarbeitung in die Irische See und die Nordsee zu einem stärkeren Anstieg des atmosphärischen Iod-129 führen, als durch die Ableitung über den Luftpfad zu erwarten ist. Berechnungen von Reithmeier et al. zufolge hat das erneut emittierte Iod-129 aus dem Meerwasser schon im Jahr 2004 die Größenordnung der Aktivität der atmosphärischen Emissionen erreicht (Reithmeier et al. 2006). Cuevas et al. haben eine Verdreifachung der atmosphärischen Iodkonzentration zwischen 1950 und 2010 festgestellt, was auch die Notwendigkeit der Beobachtung des radioaktiven Iodisotops nochmals deutlich macht (Cuevas et al. 2018). Im Hinblick auf den Reaktionspfad, welcher in Gleichung 3 beschrieben ist, spielt die Untersuchung der Iodspezies eine essenzielle Rolle, da Iodid als Reduktionsmittel für Ozon anwesend sein muss. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit eine Analyse der vorliegenden Iod-129 Spezies im Meerwasser durchgeführt werden.

2.1.2 Chemie des Iods im Kompartiment Boden

Auch Böden stellen große Reservoirs für Iod dar und können bis zu $600 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ speichern, wobei die höchsten Iodkonzentrationen in Böden und Sedimenten mit sehr ausgeprägter organischer Substanz, beispielsweise in Mooren vorkommendem Torf, gefunden werden können (Keppler et al. 2003a, Smyth and Johnson 2011). Salminen et al. haben 2007 eine geographische Karte und die dazugehörigen Datensätze veröffentlicht, in welcher die Verteilung einer Vielzahl von Elementen in Böden, Sediment und Wasser in Europa dargestellt ist (Salminen 2007). In diesem ausführlichen Werk finden sich auch Informationen über die in europäischen Ober- und Unterböden vorliegenden Iodkonzentrationen, wofür die Ergebnisse von 840, bzw. 783 analysierten Proben herangezogen wurden. Aufgrund des relativ hohen Detektionslimits von $2 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$, befinden sich knapp 30 % der analysierten Daten unter der Nachweisgrenze. Die restlichen Proben

liegen im Bereich zwischen dem LOQ = 2 und 70,8, bzw. 92,5 mg \times kg⁻¹ für den Ober-, bzw. Unterboden; der Median liegt bei 3,94 und 3,40 mg \times kg⁻¹.

Anhand der Karte und weiteren Literaturquellen wird deutlich, dass Böden in Küstennähe größere Iodkonzentrationen aufweisen als weiter entfernte, im Inland befindliche Böden (Johnson 2003). Den Meereseinfluss auf die Verteilung des Iods in Böden, insbesondere in Abhängigkeit von Windrichtung, Niederschlag und Topographie, wurde auch von Fuge et al. für Großbritannien und Irland bestätigt (Fuge 1996, Fuge and Johnson 2015). Durch die Gischt an der Küste kommt es nachweislich zu einer Verteilung über das im Seewasser gebundenen Iods ins Landesinnere, wobei dieser Transportmechanismus nur eine geringe Reichweite von maximal mehreren Kilometern aufweist. Weitreichender Transport findet primär über partikulär gebundenes Iod und flüchtige Iodverbindungen statt (Gilfedder et al. 2008).

Während schon die Iodchemie im Meer viele potentielle Reaktionspfade aufweist, ergibt sich durch die im Boden vorhandenen Minerale, der gebundenen und gelösten organischen Substanz und den biologischen Einflüssen ein ebenso komplexes System. Relativ früh wurde bereits erkannt, dass Iod im Boden stark mit der Bodenorganik und den Eisen- und Manganoxiden assoziiert ist. Schon 1960 haben Raja et al. die Retardation von Iod in verschiedenen Böden der amerikanischen Aiken und Yolo Region mittels Iod-131 Tracer bestimmt und dabei entdeckt, dass es einen Zusammenhang zwischen der „nicht lebendigen organischen Fraktion“ im Boden und der Iodsorption gibt (Raja and Babock 1961). Diese Beobachtung wurde hinreichend in vielen Veröffentlichungen bestätigt (Fukui et al. 1996, Muramatsu et al. 1990, Sheppard and Thibault 1992, Sheppard et al. 1995). Den zu dieser Zeit vorhandenen analytischen Messmethoden geschuldet, beruhen die Speziationen auf indirektem Nachweis durch (sequenzielle) Extraktionen. Die ersten direkten Nachweise von Iod-Kohlenstoffbindungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) haben Schlegel et al. erbracht (Schlegel et al. 2004, Schlegel et al. 2006). Dafür extrahierten sie

Huminsäuren aus verschiedenen Böden, führten eine Aufkonzentration durch, analysierten sie mittels L₃-edge XAS im Fluoreszenzmodus, und verglichen sie schließlich mit verschiedenen organischen Iodverbindungen. Somit konnte bestätigt werden, dass Iod kovalente Bindungen zu dem im Boden vorhandenen Kohlenstoff ausbildet.

Die ersten detaillierten Ergebnisse über die Extraktion und Detektion von an Metalloxiden gebundenem Iod wurden von Whitehead et al. in den 1970er Jahren veröffentlicht (Whitehead 1973, 1974, 1978). Dai et al. konnten ebenfalls eine positive Korrelation zwischen dem Gehalt an freien Eisenoxiden und dem sorbierten Iod erkennen (Dai et al. 2004). Diese Korrelation bestätigte die gleiche Arbeitsgruppe in einer späteren Arbeit, wies aber ebenfalls auf einen logarithmischen Zusammenhang zur Kationenaustauschkapazität der untersuchten Böden hin (Dai et al. 2009). Luo et al. haben mit einer sequentiellen Extraktion chinesische Böden untersucht und in der organischen Fraktion mit Abstand die größten Iodkonzentrationen detektieren können, gefolgt von der leichtlöslichen Fraktion (Luo et al. 2013). Hansen et al. berichteten in einer modifizierten Variante der sequentiellen Extraktion nach Hou et al. ebenfalls über die Korrelation von Iod und organischer Substanz. In diesen Veröffentlichungen wurde angemerkt, dass es klare Unterschiede zwischen dem Sorptions- und Migrationsverhalten gibt, je nach applizierter Iodspezies (Hansen et al. 2011).

In der ausführlichen Arbeit von Shetaya et al. werden diese Unterschiede der Iodspezies thematisiert (Shetaya et al. 2012). Anteile des Iodats adsorbieren bei Zugabe zum Boden zunächst schnell, was auf elektrostatische Wechselwirkungen und die Reduktion an organischer Substanz zurückzuführen ist. Wobei auch angemerkt wird, dass Iodat keine direkten Bindungen zur organischen Substanz eingeht. Auch Iodid durchläuft Redoxprozesse, bevor sich Bindungen zum Boden ausbilden können (Reiller et al. 2006, Schlegel et al. 2006). Für beide anorganische Iodspezies werden von den Autoren Zwischenprodukte vorgeschlagen, die den direkten Bindungen an die Bodenmatrix vorangehen müssen. Zwei Beispiele

für solche Zwischenspezies werden hierbei genannt: Gelöstes elementares Iod oder die Hypoiodige Säure.

Ein weiterer Faktor, welcher ein klares Verständnis der Iodadsorption zunehmend verkompliziert, ist die pH-Abhängigkeit der stattfindenden Bindungsprozesse. Kaplan et al. zeigten eine sinkende Sorptionskapazität für das Tonmineral Illit bei steigendem pH-Wert (Kaplan et al. 2000). So hat die gleiche Arbeitsgruppe in ihrem Review von 2014 darüber berichtet, dass im Grundwasser der Savannah River Site (South Carolina, USA) durch einen ansteigenden pH-Wert die Iodkonzentration im Grundwasser steigt. Die dominierende Iod-129 Spezies ist hierbei Iodat, obwohl unter reduzierenden Bedingungen zunächst das thermodynamisch favorisierte Iodid erwartet wird (Kaplan et al. 2014). Diese Beobachtung kann auf den Einfluss des im Wasser gelösten Sauerstoffs zurückgeführt werden. Entsprechende Berechnungen und Modellierungen weisen darauf hin, dass Iodspeziation und Migration primär von der Sauerstoffkonzentration der Umgebung und erst in zweiter Ordnung von pH- und Redoxpotential abhängig sind. Insbesondere für das langlebige Iod-129 sind diese Beobachtungen von großem radioökologischen Interesse.

2.2 Radioaktive Iodisotope

Neben dem stabilen Iod-127 gibt es mehrere radioaktive Iodisotope, welche in der Medizin verwendet und in der Radioökologie betrachtet werden. Für die Anwendung in der diagnostischen und therapeutischen Nuklearmedizin spielen das Iod-123 und das Iod-131 entscheidende Rollen, vornehmlich bei der Behandlung von Schilddrüsenerkrankungen. Dabei werden entsprechende Isotope durch Bestrahlung von Tellur mit Neutronen oder Xenon mit Protonen hergestellt.

Das kurzlebige Iod-131 ($T_{1/2} = 8,02$ d) entsteht des Weiteren auch in Kernreaktoren bei der Spaltung von Plutonium und Uran. Es ist ein dosisrelevantes Radionuklid, welches im Fall einer ungeplanten Freisetzung durch Unfälle, wie

sie 1986 in Tschernobyl und 2011 in Fukushima passiert sind, kritisch zu bewerten ist. Bei einer großflächigen Verteilung des leichtflüchtigen Iod-131 kann es zu einer Aufnahme über die Atemwege kommen, was weiterhin eine potentielle Akkumulation in der Schilddrüse zur Folge haben kann. Durch den radioaktiven Zerfall des Iod-131 werden sowohl Elektronen (bspw. $E_{\beta \text{ max}} = 606 \text{ keV}$, 89%) als auch Gammaquanten (bspw. $E_{\gamma} = 364 \text{ keV}$, 81%) emittiert, welche durch die Energiedeposition im Gewebe zu Schäden an der Zell-DNA führen können. In der Medizin wird Iod-131 gezielt appliziert, um Schilddrüsenerkrankungen zu behandeln. Es gibt ein weiteres Iodisotop, welches aufgrund seiner langen Halbwertszeit in geringen Mengen auch natürlich vorkommt. Dabei handelt es sich um das Iod-129 ($T_{1/2} = 15,7 \text{ Ma}$), das natürlich durch Spontanspaltung von Natururan und durch Spallation von Xenon in der Atmosphäre entstehen kann (Zerfallsschema in Abbildung 2.2). Um den sehr geringen Anteil des Iod-129 an der global vorhandenen Iod Verteilung zu beschreiben, wird das Verhältnis (auch: Ratio) aus radioaktivem zu stabilem Iod herangezogen.

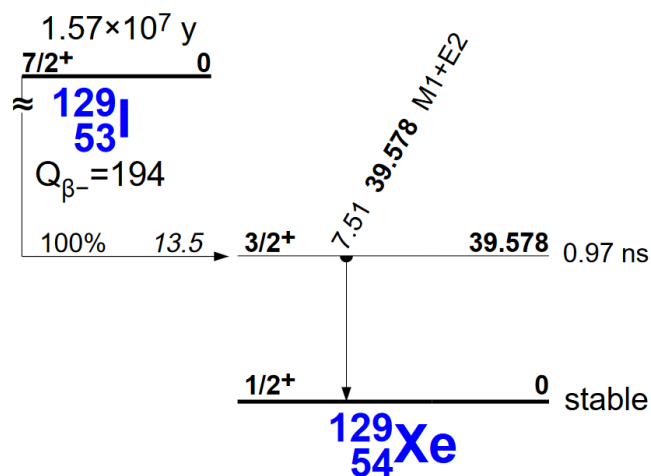


Abbildung 2.2.: Zerfallsschema des Iod-129.

Entsprechend der langen Halbwertszeit von 15,7 Millionen Jahren zerfällt Iod-129 nur über einen niederenergetischen β^- -Zerfall mit $Q_{\beta^-} = 194 \text{ keV}$ zum Xenon-129 (Firestone and Shirley 1997).

Das prä nukleare Verhältnis von Iod-129/127 lag bei $10^{-13} - 10^{-12}$, hat sich aber durch den anthropogenen Einfluss bis heute, je nach betrachteter Region, um mehrere Größenordnungen erhöht. Der primäre Entstehungsmechanismus ist hierbei, wie auch schon beim Iod-131, die Spaltung von Plutonium und Uran. Durch die oberirdischen Atomwaffentests in den 1950er und 1960er Jahren erhöhte sich das Iod-129/127 Verhältnis in der nördlichen Hemisphäre auf bis zu 10^{-10} . Die ebenfalls in den 1950er Jahren aufkommende Wiederaufarbeitung erhöhte das Verhältnis weiter, sodass heute im Meerwasser um Europa Werte zwischen 10^{-6} und 10^{-5} gefunden werden können.

Ein weiterer Aspekt, welcher Iod-129 zu einem für die Radioökologie interessanten Isotop macht, ist die Kombination aus hoher Mobilität eines Anions und seiner langen Halbwertszeit. Ozeanographische Studien mit Iod-129 ermöglichen es, Wasserbewegungen von der Nordsee aus bis zum Arktischen Ozean zu beobachten und besser zu verstehen (Alfimov et al. 2004). Hauptsächlich kann

dieser Effekt in der nördlichen Hemisphäre betrachtet werden, da sich die stark erhöhten Iod-129 Konzentrationen im Meerwasser mit wenigen Ausnahmen im Bereich 30° - 60° nördlicher Breite finden. Liu et al. haben in ihrer zusammenfassenden Arbeit diese Beobachtung hervorgehoben und anschaulich dargestellt (Abbildung 2.3), wie stark sich der globale Iod-129 Haushalt seit Beginn des nuklearen Zeitalters verändert hat (Liu et al. 2016). Besonders deutlich wird hierbei der Einfluss der Wiederaufbereitungsanlagen.

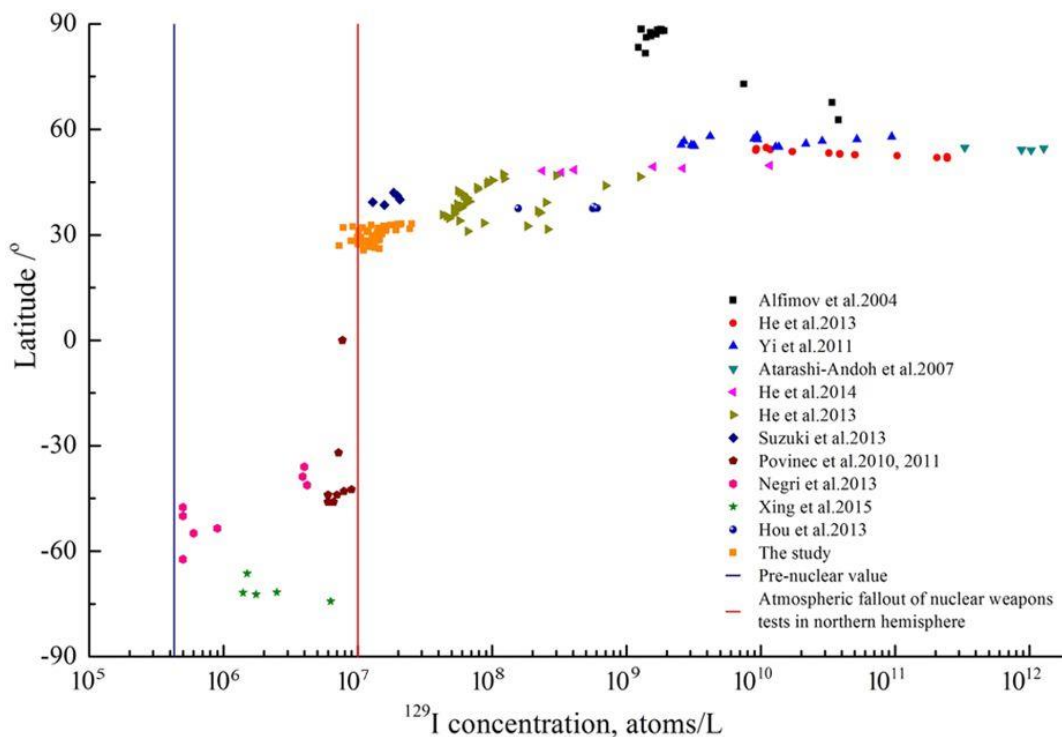


Abbildung 2.3.: Zusammenfassung der Ergebnisse von Studien über Iod-129 Konzentrationen in Abhängigkeit des Breitengrades.

Deutlich zeigt sich die Erhöhung der Iod-129 Konzentration um mehrere Größenordnungen von ca. 3×10^5 auf 10^7 Atomen pro Liter durch die atmosphärischen Kernwaffentests. Als ‚The study‘ markierte Daten sind von den Autoren Liu et al. Deutlich werden die erhöhten Iod-129 Konzentrationen in der nördlichen Hemisphäre. (Abbildung entnommen aus (Liu et al. 2016)).

2.3 Wiederaufarbeitung in Sellafield und La Hague

Den größten Beitrag am globalen Iod-129-Haushalt haben die in Frankreich und Großbritannien gelegenen Wiederaufarbeitungsanlagen La Hague und Sellafield (Abbildung 2.4).



Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung von Europa und der Lage der Wiederaufarbeitungsanlagen Sellafield (UK) und La Hague (FR).

In diesen Anlagen wird bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen neben anderen Spaltprodukten Iod-129 abgetrennt, welches zu geringeren Anteilen über den Luft- und in größeren Mengen über den Wasserpfad entsorgt wird. Das Iod-129/127 Verhältnis in Europa ist seitdem um mehrere Größenordnungen angestiegen. Aktuell liegen die gemessenen Verhältnisse um die Wiederaufarbeitungsanlagen im Mittel bei 10^{-6} , stellenweise finden sich sogar höhere Werte. Mit steigender Entfernung von den Wiederaufarbeitungsanlagen sinkt das Iod-129/127 Verhältnis durch Verdünnungseffekte wieder. So finden

sich im Bereich des Nordpols Ratios von 10^{-7} (Alfimov et al. 2004, Daraoui et al. 2016). In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Wiederaufarbeitungsanlage in Sellafield.

Früher bekannt unter dem Namen Windscale, ist Sellafield heute eine zivil genutzte nukleare Anlage zur Wiederaufarbeitung und Lagerung von Brennelementen, sowie Standort der Stilllegung der dort zuvor in Betrieb gewesenen kerntechnischen Anlagen. Die letzten zur Energieproduktion genutzten Reaktoren (Calder Hall 1 – 4) wurden 2003 stillgelegt und für den Rückbau freigegeben. Die auf dem Standort gelegenen Wiederaufarbeitungsanlagen B205 und THORP (Thermal Oxide Reprocessing Plant) werden für die Abtrennung von Uran (96 %) und Plutonium (1 %) von radioaktiven Abfällen (3 %) in abgebrannten Brennstäben verwendet. Die Anlage B205 wurde 1964 zur Wiederaufarbeitung der Brennelemente der Magnox-Reaktoren Windscale und Calder Hall in Betrieb genommen und verwendet das PUREX-Verfahren (*Plutonium Uranium Redox Extraction*; Abbildung 2.5), um die Actiniden von den restlichen Spaltprodukten zu trennen. Die geplante Laufzeit von B205 geht bis 2020. THORP wurde 1997 in Betrieb genommen, um Mischoxid-Brennelemente (MOX-Brennelemente) herzustellen, aber 2018 wieder stillgelegt.

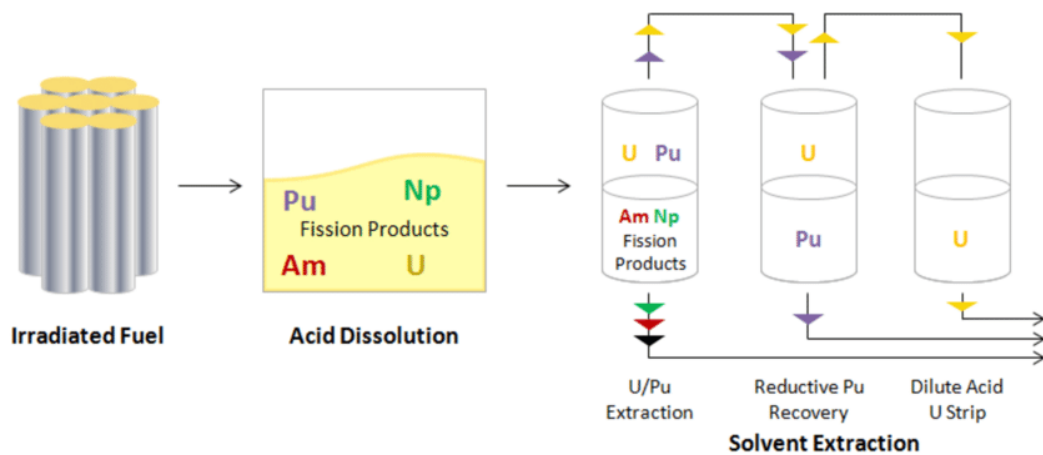


Abbildung 2.5.: Schema des PUREX-Prozesses.

Beim PUREX-Prozess (*Plutonium and Uranium Recovery by Extraction*) werden abgebrannte Brennelemente in heißer Salpetersäure gelöst, Plutonium und Uran als Nitratverbindungen mittels Tri-n-butyl-phosphat (TBP) extrahiert und von ihren Spaltprodukten abgetrennt. (Abbildung entnommen aus (Shafer et al. 2018)).

Bei der Nutzung des PUREX-Prozesses werden Spaltprodukte durch chemische Separationen von Uran und Plutonium getrennt und können entsprechend bis zur Endlagerung verwahrt werden. Als Produkt entsteht neben den bereits genannten Fraktionen auch eine wasserlösliche Fraktion, welche noch schwer abzutrennende Elemente und deren radioaktive Isotope beinhaltet. Beispiele für diese Isotope sind das Tritium (Wasserstoff-3), Technetium-99, aber auch das Iod-129.

3. Verfahren zur Analyse von Iod in Wasserproben

Um die Freisetzungen des radioaktiven Iod-129 aus den Wiederaufarbeitungsanlagen nachvollziehen und charakterisieren zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit Wasserproben aus der Umgebung von Sellafield entnommen und untersucht. Ziel dieser Arbeit ist die quantitative Betrachtung des radioaktiven Iod-129 und die Bestimmung der vorliegenden Iodspezies. Die Ergebnisse sollen im Hinblick auf die potentiellen Reaktions- und Migrationspfade diskutiert und mit den bereits vorliegenden Speziationen von Hölzer et al. (Proben aus La Hague) und Hou et al. (Proben aus der Nordsee) verglichen werden (Hölzer 2018, Hou et al. 2009). Die Probenahme fand im März 2019 statt. Dabei wurden 20 Wasserproben genommen, welche zur späteren Analyse nach Hannover, ins Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, gebracht wurden. Die praktischen Arbeiten wurden, unter meiner direkten Betreuung, von Frau Nina Molkenhain im Rahmen ihrer Masterarbeit durchgeführt.

3.1 Probennahme an der englischen Westküste

Es wurden insgesamt 18 Probenahmeorte zwischen dem nördlich von Sellafield gelegenen Braystones und dem westlich von Manchester gelegenen Southport angefahren. Abbildung 3.1 zeigt die nummerierten Probenahmeorte; in Tabelle 9.1 sind die genauen Koordinaten der Probenahmeorte hinterlegt. Die Standorte entlang der englischen Westküste wurden entsprechend der geographischen Gegebenheiten gewählt. Der von Sellafield entfernteste Probenahmeort lag bei Southport (Punkt 18), mit einer Entfernung von 92 km

Luftlinie zur kerntechnischen Anlage. Entnommen wurde neben Süßwasser aus Flüssen und einem See auch Brackwasser aus Flussmündungen und Ästuarien und Meerwasser direkt an der Irischen See. An der Irischen See wurden sowohl stehende Gewässer als auch durch die küstennahen Verwirbelungen beeinflusstes Wasser beprobt. In Meerwasserproben sind entsprechend des erhöhten Salzgehalts die höchsten Iodkonzentrationen zu erwarten.

Insgesamt wurden 20 Wasserproben aus Flüssen, einem See und dem Meer entnommen. Bei jeder Probenahme wurden zwei PP-Flaschen mit jeweils 1 l Fassungsvermögen randvoll gefüllt, wovon eine Flasche zusätzlich mit NaOH versetzt wurde. Die Zugabe von NaOH wurde durchgeführt, um mithilfe des erhöhten pH-Wertes einen Verlust des Iods durch Redoxprozesse zu minimieren. Des Weiteren sollen die mit NaOH versetzten Proben als Vergleichswerte für die natürlich belassenen Proben dienen, welche aufgrund der geplanten Speziation nicht durch äußere Einflüsse verändert werden sollen. Eine mögliche Reduktion der Iodkonzentration in den natürlich belassenen Proben kann über diese Methode auch quantifiziert werden. Die Proben wurden im Verlauf einer Woche genommen und direkt nach Rückkehr nach Deutschland durchgehend bei knapp 5 °C gekühlt und gelagert.

Mithilfe der entnommenen Wasserproben wurden Iod-127 Konzentrationen und Iod-129/127 Verhältnisse bestimmt. Für diese quantitativen Bestimmungen wurden massenspektrometrische Analysemethoden verwendet, namentlich die induktiv gekoppelte Massenspektrometrie (ICP-MS) und die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS). Für die Betrachtung der im Wasser vorliegenden Iodspezies wurde die Ionenchromatographie (IC) genutzt. Einerseits kann diese Messtechnik zur präparativen Trennung für die AMS Messungen der Iod-129 Spezies angewandt werden, andererseits zur direkten Bestimmung der Iod-127 Spezies am gekoppelten IC-ICP-MS System.

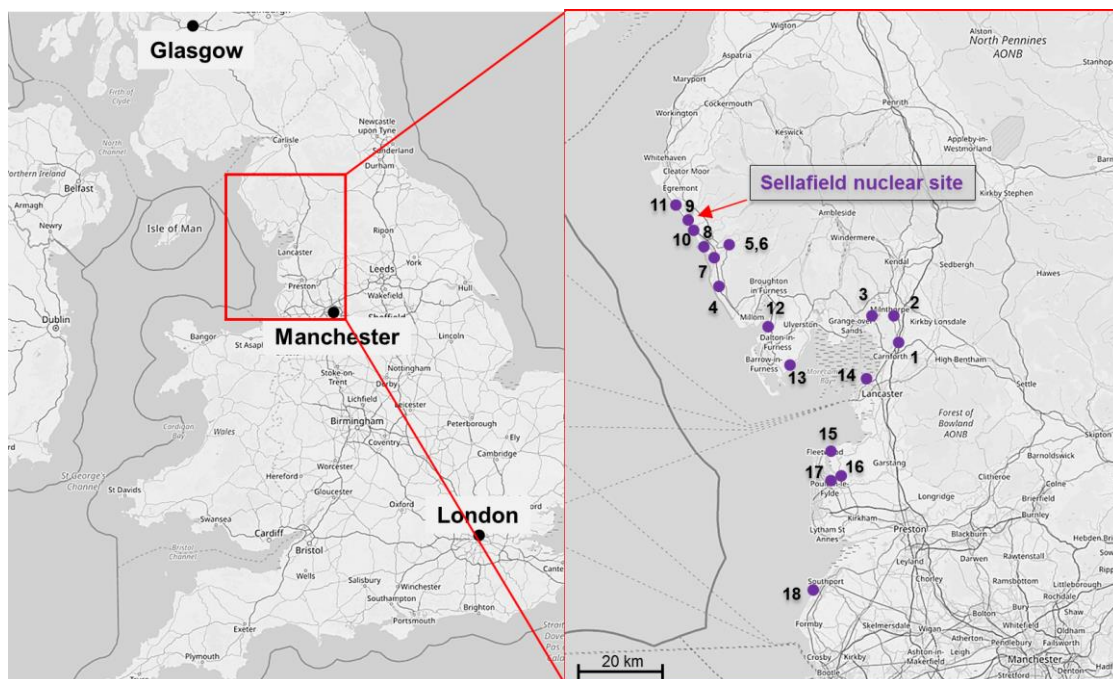


Abbildung 3.1.: Karte der Westküste Englands, Region Cumbria.

Der Standort der kerntechnischen Anlage Sellafield (9), sowie die 18 Probenahmeorte mit violetten Punkten und entsprechender Zahl sind eingezeichnet (erstellt mit OpenStreetMap).

3.2 Bestimmung von Iod-127 und 129 in Meerwasserproben

3.2.1 Induktiv gekoppelte Plasma – Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Konzentrationen des stabilen Iod-127 wurden mithilfe eines induktiv gekoppelten Plasmas und anschließender massenspektrometrischer Detektion (kurz ICP-MS) bestimmt. Diese elementanalytische Methode nutzt ein 8000 – 10000 Kelvin Argonplasma, um durch die Atomisierung und Ionisierung der Probe Ionen zu erzeugen, welche wiederum mithilfe eines Massenseparators (in diesem Gerät ein Quadrupol) selektiv voneinander getrennt werden können. Neben einer rein qualitativen Aussage ist dabei in den meisten Fällen durch die Verwendung einer Kalibration auch eine Quantifizierung möglich. Zur Vorbereitung der ICP-MS Messung wurden die Wasserproben in 10 mM TMAH-Lösung verdünnt.

Um eine störungsfreie Messung zu gewährleisten, wurde folgende Messsequenz gewählt:

Waschschritt – Konditionierung mit TMAH – Probe in TMAH-Matrix

Der Waschschritt bezeichnet die Messung einer reinen 2% HNO₃-Lösung, wodurch der Untergrund reduziert wird. Die nachfolgende Konditionierung wurde gewählt, um die Schlauchverbindungen mit der alkalischen Matrix zu spülen und die Probe somit in der Matrix zu messen.

3.2.2 Beschleunigermassenspektrometrie (AMS): Probenvorbereitung

Direkte radiometrische Messungen des Iod-129 sind aufgrund der hohen Halbwertszeit und der niedrigen β - und γ -Energien nur in vergleichsweise hohen Konzentrationen möglich. Daher wurde zur Iod-129 Bestimmung die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS, siehe Kapitel 3.2.3) als Analyse-methode gewählt. Die Funktionsweise beruht auf mehrfacher Separation des Analyten von isobaren Interferenzen der Probenmatrix. Dadurch können sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden, was diese Methode für die Iod-129 Bestimmung auszeichnet. In Abbildung 3.2 ist die gesamte Probenvorbereitung schematisch dargestellt.

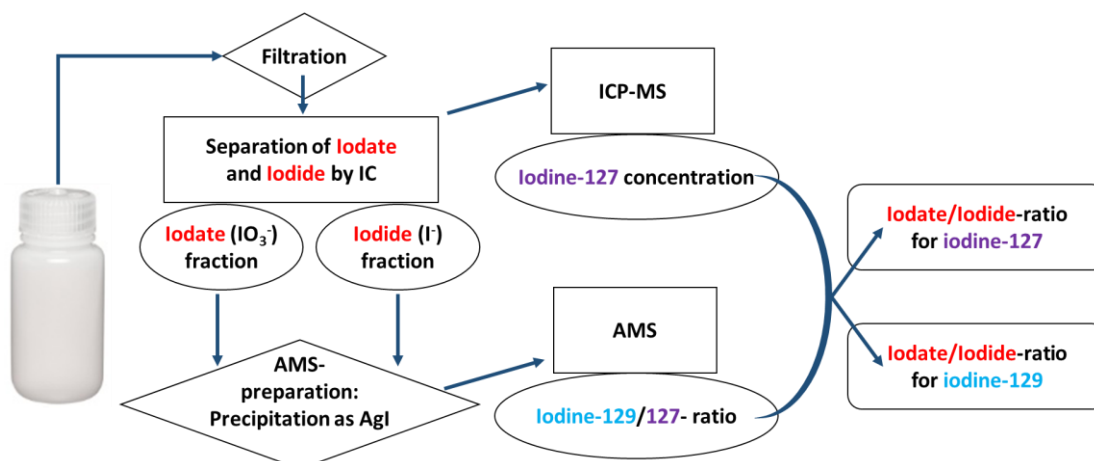


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Aufbereitung von Wasserproben.

Die Trennung von Iodat und Iodid wurde mittels IC durchgeführt, einerseits präparativ zur Bestimmung von Iod-129 mittels AMS, andererseits gekoppelt an eine ICP-MS zur Bestimmung der Iod-127 Konzentration. Über die AMS Ergebnisse konnten die Iodat/Iodid Verhältnisse des Iod-129 bestimmt werden.

Für AMS Messungen muss das Iod aus den Wasserproben extrahiert, als Silberiodid gefällt und in passende AMS Targets gepresst werden. Das nachfolgende Schema zur Extraktion und Vorbereitung von Silberiodid-Targets für die AMS-Messung ist eine Variante der von Hou et al. durchgeführten Methode (Hou et al. 2009).

Für die Vorbereitung von Meerwasserproben für die AMS-Messungen werden entsprechend der zu erwartenden Iod-129/127-Verhältnisse unterschiedliche Volumina benötigt. Für Proben aus der näheren Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlagen (Verhältnis von $\sim 10^{-6}$) werden nur wenige Milliliter (5 – 10 ml) benötigt, während bei niedrigeren Verhältnissen, beispielsweise in Niederschlägen und Oberflächenwässern, bis zu 1 l notwendig sind. Für die in dieser Arbeit aufbereiteten Proben wurden jeweils 5 ml des Meerwassers verwendet und mit 100 μ l der mit Woodward-Iod versetzten Trägerlösung und 5 ml $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ gemischt. Bei Woodward-Iod handelt es sich um Iod-127 hoher Isotopenreinheit. Es wird aus speziellen, meist von der Atmosphäre abgeschlossenen, geologischen

Lagerstätten gewonnen. Durch den sehr geringen Iod-129 Anteil eignet sich das Woodward-Iod zur „Verdünnung“ der an Iod-129 hoch konzentrierten Meerwasserproben für die sensitive AMS. Die Lösung wird für 15 min gerührt, um sicher zu gehen, dass alles enthaltene Iod zu Iodat oxidiert wird. Im nächsten Schritt werden 20 ml 1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und 10 ml 1 M NaHSO_3 zugegeben und die Lösung für weitere 45 min gerührt. In diesem Schritt wird das vorliegende Iodat zu Iodid reduziert, während das Sulfid zu Sulfat oxidiert wird. Der pH-Wert der Lösung wird mithilfe von NaOH oder HNO_3 auf pH 6 eingestellt.

Die Lösungen werden im nachfolgenden Schritt auf einer Trennsäule mit einem Anionenaustauscherharz ($\text{DOWEX}^{\text{®}}$ 1x8) in Kontakt gebracht. Bevor die Probe aufgegeben werden kann, muss eine Konditionierung des Anionenaustauschers mithilfe von 25 ml 0,5 M KNO_3 durchgeführt werden. Nachdem die Probe über das Austauscherharz gelaufen ist, werden unerwünschte Ionen, insbesondere Chlor, durch drei nachfolgende Waschschriffe (20 ml deionisiertes Wasser, 50 ml 0,5 M KNO_3 und 15 ml 2,25 M KNO_3) entfernt. Das an das Austauscherharz gebundene Iod wird durch die Zugabe von 200 μl AgNO_3 und 100 μl 65 % HNO_3 extrahiert, indem das Iod als Silberiodid (Löslichkeitsprodukt $K_L(\text{AgI}) = 1,0 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \times \text{l}^{-2}$) gefällt und mit 2,25 M KNO_3 ausgewaschen wird.

Die Lösungen werden für 12 h lichtgeschützt gelagert, um eine komplette Reaktion zu gewährleisten, bevor der sedimentierte Niederschlag über eine Saugflasche und einen Cellulosenitrat-Filter abfiltriert wird. Um bei der AMS-Messung potentiell störende Salzfrachten zu reduzieren, werden mehrere Spülschriffe mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Das Filterpapier wird schlussendlich in einem Ofen bei 60 °C getrocknet, sodass das Präzipitat entnommen und als AMS-Target gepresst werden kann.

3.2.3 Beschleunigermassenspektrometrie AMS: Methode

Die AMS Messungen dieser Arbeit wurden in Wien, am „Vienna Environmental Research Accelerator“ (kurz: VERA) durchgeführt (Abbildung 3.3). Das Messprinzip einer AMS wird kurz beschrieben:

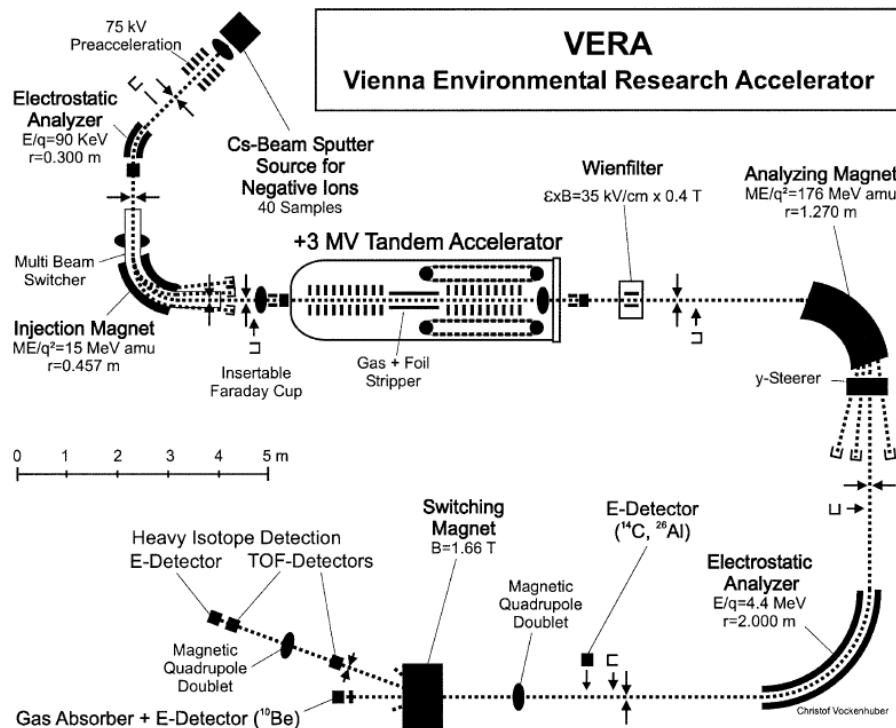


Fig. 1. The upgraded layout of VERA.

Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der AMS-Anlage VERA in Wien, Österreich (Steier et al. 2004).

Zunächst werden negativ geladene Ionen von der Oberfläche der als Silberiodid (AgI) gefällten Proben durch eine Cs-Sputterquelle ablatiert, beschleunigt und durch einen ersten Massenseparator geschickt. Dabei werden nur Ionen mit dem eingestellten Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) durchgelassen. Der entscheidende Schritt geschieht im +3 MV Tandem Accelerator, da durch das dort verwendete Gas und die „Stripper-Foil“ das eingebrachte Iod Elektronen verliert, sodass es dann eine Ladung von +4 aufweist. Störende Ionen, welche sich auf

der gleichen Isobaren befinden, sich aber chemisch von Iod unterscheiden, weisen nach diesem Schritt keine Ladung von +4 auf. Die nachfolgenden Massenanalytoren trennen wieder entsprechend des definierten m/z -Verhältnisses. Dadurch ist es möglich, Nachweisgrenzen für Iod-129/127 Verhältnisse in der Größenordnung von 10^{-14} zu erreichen (Walther 2020).

3.2.4 Separation von Iodat und Iodid mittels IC-ICP-MS Kopplung

Neben der Bestimmung des Iod-129/127-Verhältnisses, ist die Speziesbestimmung ein Ziel dieser Arbeit. Direkte Messverfahren, wie AMS oder ICP-MS, liefern als Ergebnis nur Gesamtgehalte bzw. Isotopenverhältnisse der gemessenen Elemente. Um die im Wasser vorliegenden Spezies zu differenzieren, muss daher eine kombinierte Messtechnik verwendet werden. Eine Option dafür bietet die Kopplung von einer Ionenchromatographie mit einem nachweisstarken Massenspektrometer.

Unter Ionenchromatographie ist ein Trennmechanismus definiert, welcher auf den unterschiedlichen Affinitäten von Ionen an einer stationären Phase beruht. Dabei finden sowohl Anionen- als auch Kationenaustauscherharze als stationäre Phase Verwendung. Die Affinität der einzelnen Ionen, bzw. ionischen Verbindungen, hängt von den intrinsischen Eigenschaften dieser ab, wozu Ladung, Ionenradius und potentielle Dipolladungen gehören.

In dieser Arbeit wurde ein Ionenchromatograph von DIONEX mit einer Anionenaustauschersäule verwendet. Die nachfolgend beschriebene Methode wurde von Dr. Alex Hölzer entwickelt (Hölzer 2018).

Über einen Zeitraum von 24 Minuten werden Iodat und Iodid mittels der Anionenaustauschersäule voneinander getrennt. Innerhalb der ersten 10 Minuten werden die Säule und die Kapillarverbindungen mit einer 10 mmol KOH Lösung konditioniert. Das Einbringen der Proben findet durch einen Autosampler und einer Probeschleife (6-Wege-Ventil) statt, wodurch 100 μ l in das System injiziert werden. Während der verbleibenden 14 Minuten findet die Trennung statt und in der

Probe befindliches Iodat wird vom Iodid getrennt. Innerhalb dieser 14 Minuten wird die Konzentration der KOH Lösung kontinuierlich auf 50 mmol erhöht. Die Retentionszeiten für die beiden Spezies sind 680 ± 50 s (Iodat) und 980 ± 50 s (Iodid), ein Beispiel-Chromatogramm der Trennung ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

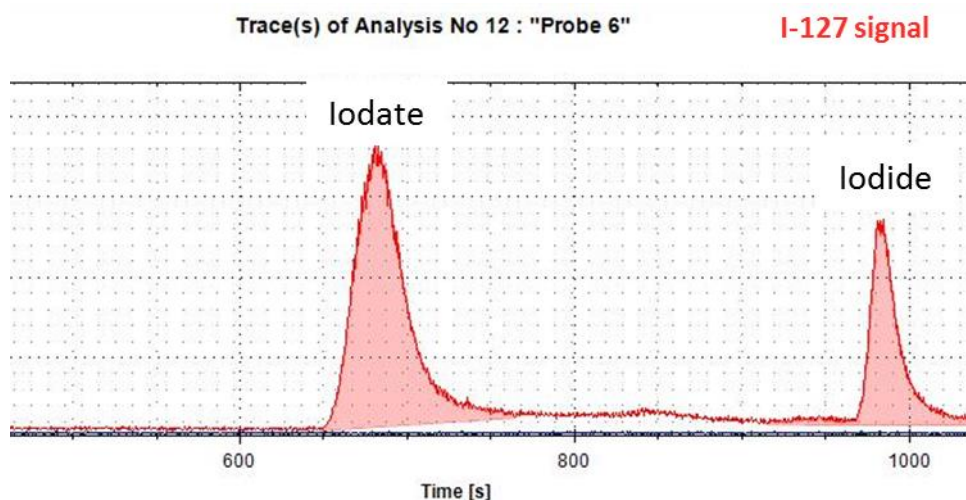


Abbildung 3.4.: Chromatogramm einer Trennung von Iodat und Iodid mittels IC.
Die Retentionszeiten sind 680 s (Iodat) und 980 s (Iodid); die Peaks sind bis zur Basislinie voneinander getrennt. Organo-Iodverbindungen konnten in den untersuchten Meerwasserproben nicht detektiert werden.

Für die präparative Trennung wurden von jeder Probe sechs Aliquote vorbereitet, mit der IC getrennt und die entsprechenden Fraktionen über einen definierten Zeitraum aufgefangen. Die Iodat-Fraktion wurde über die ersten 480 Sekunden, die Iodid-Fraktion über die nachfolgenden 360 Sekunden in einem Gefäß aufgefangen und gesammelt. Nachfolgend wurden die fraktionierten Proben entsprechend der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Aufarbeitung für die AMS-Messung vorbereitet. Insgesamt konnten somit acht ausgewählte Wasserproben vorbereitet und mittels AMS auf Iod-129/127 Verhältnisse untersucht werden. Dabei wurde der Fokus auf Meerwasserproben gelegt, welche dem direkten Einfluss der Wiederaufarbeitungsanlagen unterliegen.

4. Migrationsexperimente mit Säulenversuchen

Wie schon in Kapitel 2.1.2 thematisiert, ist ein weiterer radioökologischer Aspekt der Freisetzung von Iod-129 in die Umwelt die Betrachtung der Migration von Iod im Kompartiment Boden. Um das mobile Verhalten des Iods bei einer potentiellen Grundwasserkontamination zu untersuchen, wurde ein Säulenexperiment konzipiert, welches Aufschluss über die Mobilität und die Verteilung des Iods in der vadosen Zone geben soll. Die vadosen Zone ist der Bereich im Boden, welcher oberhalb der gesättigten (wassergefüllten) Zone liegt. Während die Bodenporen in der gesättigten Zone vollkommen mit Flüssigkeit gefüllt sind, finden sich in der vadosen Zone auch mit Luft gefüllte Poren. Bei der Betrachtung des Redoxpotentials wird der Unterschied zwischen den beiden Bodenzonen deutlich. Wassergefüllte Poren weisen reduzierende Bedingungen auf, während die partielle Füllung der Poren in der vadosen Zone mit Sauerstoff das Gleichgewicht zu oxidierenden Prozessen verschiebt.

Der verwendete Boden für das Säulenexperiment stammt aus Hannover, Stadtteil Herrenhausen, und kann als Braunerde klassifiziert werden. Neben der Verfügbarkeit eignet sich der grobkörnige, sandige Bodentyp gut, um Migrationsexperimente mit konstantem Wasserlevel durchzuführen. Je feinkörniger ein Boden ist, desto höher kann Wasser in einer Bodensäule transportiert werden. Jedoch nimmt auch die Geschwindigkeit des kapillaren Aufstiegs mit sinkender Korngröße des Substrats ab. Die Verwendung eines Bodens mit hohem Sandanteil lässt daher Säulenexperimente auf praktikablen Zeitskalen zu. Des Weiteren soll durch den humosen Oberboden die Sorption in der vadosen Zone betrachtet werden. Entsprechend der „World Reference Base for Soil Resources (WRB)“ ist

dieser Bodentyp ein Cambisol (WRB 2015). Diese zeichnen sich durch eine mäßige Bodenentwicklung aus, was sich theoretisch in den kleinen A-Horizonten (Organik-reicher Oberbodenhorizont, beeinflusst von Auswaschung) und den definierten B-Horizonten (mineralischer Unterbodenhorizont, beeinflusst von Einwaschung) widerspiegelt. Eine detaillierte Zusammensetzung des Bodens ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1.: Zusammensetzung des für die Säulenversuche genutzten Bodens.

Die entnommenen Böden stammen aus Hannover-Herrenhausen, Niedersachsen. Hervorzuheben ist der hohe prozentuale Sandanteil und der abnehmende Anteilen organischen Kohlenstoff (C_{org}) mit der Tiefe. Es handelt sich um eine Braunerde.

Depth	Clay [%]	Sand [%]	Silt [%]	pH in $CaCl_2$	Al [$mg \times g^{-1}$]	Fe [$mg \times g^{-1}$]	C_{org} [%]
0-10 cm	5.1	67.9	27.1	6.6	1.35	8.64	2.70
10-20 cm	5.3	76.3	18.4	6.7	1.41	9.87	1.46

4.1 Grundlagen zu Säulenexperimenten

Die Verwendung von Bodensäulen im Labormaßstab zur genaueren Beschreibung der im Boden stattfindenden Prozesse bietet die Möglichkeit naturnahe Situationen mit einem vergleichsweise einfachen experimentellen Aufbau darzustellen. Sie stellen einen Kompromiss zwischen der Verwendung von großen Versuchsfeldern, welche sehr natürliche Bedingungen bieten, aber komplexere Systeme darstellen, und Batchexperimenten, welche meist klarer definiert und charakterisiert sind, sich jedoch von den in der Natur stattfinden Prozessen grundlegend unterscheiden können, dar (Lewis and Sjostrom 2010, Rezanezhad et al. 2014).

Als Bodensäulen können verschiedene Systeme definiert und betrachtet werden, meist bestehend aus Boden, der von einem geeigneten Mantel umgeben ist. Dieser Mantel kann bei großen Lysimeterexperimenten aus Beton bestehen, wobei für den Labormaßstab vor allem Säulen auf Polymerbasis Verwendung finden. Des Weiteren lassen sich Säulenversuche durch ihren Aufbau, insbesondere durch die Verfahren zur Einfüllung des Bodens, klassifizieren (Bromly et al. 2007).

Die „klassische“ Bodensäule kann als monolithische Säule bezeichnet werden, da sie mittels eines Stechzylinders oder eines ähnlichen Probenahmegerätes aus der Bodenmatrix entnommen wird und somit ein quasi ungestörtes Bodensystem aufweist. Durch das Erhalten des Porensystems werden naturnahe Verhältnisse für die Experimente geschaffen. Potentielle Fehlerquellen sind hierbei insbesondere durch falsche Probenahme entstehende Artefakte im Boden, wozu durch Druck- und Zugkräfte entlang des Mantels verschlammte Zonen sowie zerstörte Enden der Porensysteme durch falsches Schneiden zählen. Die nahezu vollständige Erhaltung der natürlichen Bedingungen in einem solchen ungestörten Bodensystem ist der größte Vorteil dieser Methode. Der in Kauf zu nehmende Nachteil ist hierbei die Heterogenität der monolithischen Säulen untereinander. Diese Unterschiede können innerhalb einer Versuchsreihe zu weiteren Artefakten führen, da beispielsweise durch präferenzielles Fließen ungleiche Flüssigkeitsverteilungen im Boden möglich sind, wobei solche Phänomene auch unter Realbedingungen in der Natur auftreten können. Ein präferenzieller Fluss kann unter Umständen an Wandungen oder durch eingeschlossene Regenwurmgänge entstehen (Zhang et al. 2018).

Eine moderne Methode des Aufbaus bietet gegenüber einer monolithischen Säule die Verwendung von gepackten Säulen. Für diese Art des Säulenexperiments werden bereits präparierte Böden in den Säulenmantel schichtweise eingegeben, sodass eine gepackte Bodensäule entsteht. Die bei nahezu gleichbleibender Einfüllung verbesserte Homogenität der Säulen untereinander ist der

große Vorteil dieser Methode. Das präparative Aufschichten und Verdichten der Böden reduziert die Variabilität und schafft eine Umgebung, in welcher sich in diesem Rahmen auch Böden mit verschiedenen Eigenschaften vergleichen lassen. Unterschiede, welche durch das „Heranwachsen“ der Böden unter Realbedingungen auftreten, werden somit eliminiert. Genutzt werden die gepackten Säulen zur Bestimmung von grundlegenden physikalisch-chemischen Bodeneigenschaften, wie maximale Sorptions- und Ionenaustauschkapazitäten, aber auch Untersuchungen der Mobilität von Stoffen und die potentiellen Umwandlungen dieser Stoffe in den Böden. Jedoch muss dabei in Betracht gezogen werden, dass durch die Verwendung von homogenisierten Böden natürliche Prozesse unter- und überschätzt werden können.

4.2 Aufbau und Durchführung des Langzeitsäulenexperimentes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde entschieden, dass die vertikale Migration des Iods durch ungestörte Bodensäulen untersucht werden soll. Der entscheidende Grund für diese Wahl ist die Notwendigkeit eines intakten Porensystems, um natürliche Prozesse bei Kontakt mit Grundwasser zu betrachten. Insbesondere der in ungestörten Böden verstärkte Prozess des kapillaren Aufstiegs sollte mit einbezogen werden. Entsprechend wurde die Heterogenität der Bodensäulen untereinander für dieses Langzeitexperiment in Kauf genommen. Repliken der einzelnen Zeitpunkte konnten aufgrund der fehlenden Verfügbarkeit nicht vorbereitet werden.

Das Langzeitexperiment begann im Februar 2018 durch die Entnahme von ungestörten Bodensäulen mithilfe von dafür konstruierten Stechzylindern. Beendet wurde das Experiment durch die Entnahme, Aufarbeitung und Messung der finalen Bodensäule im März 2019 nach einer Laufzeit von 386 Tagen.

4.2.1 Probennahme der Bodensäulen und Aufbau des Systems

Die Stechzylinder funktionieren über ein doppelwandiges Stecksystem, in welches Liner aus Polyvinylchlorid eingesetzt werden können. Zunächst werden Zylinder und Liner eingesetzt, dann wird der Zylinder mit der Schlagkappe in den Boden getrieben, und die gestochene Säule ausgegraben. Das untere Ende der gestochenen Säulen wird mit einem Messer abgetrennt, wodurch einheitliche Säulenlängen gewährleistet werden. Um möglichst wenig Schaden am Porensystem des Bodens durch Verschmieren der Poren anzurichten, wird für den Schnitt ein Messer mit Wellenschliff verwendet. Insgesamt wurden zehn Säulen gestochen, von denen acht Säulen direkt im Langzeitexperiment und zwei Säulen zur Messung von Feuchtigkeit und der Charakterisierung verwendet wurden. Der Aufbau des Säulenexperiments ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

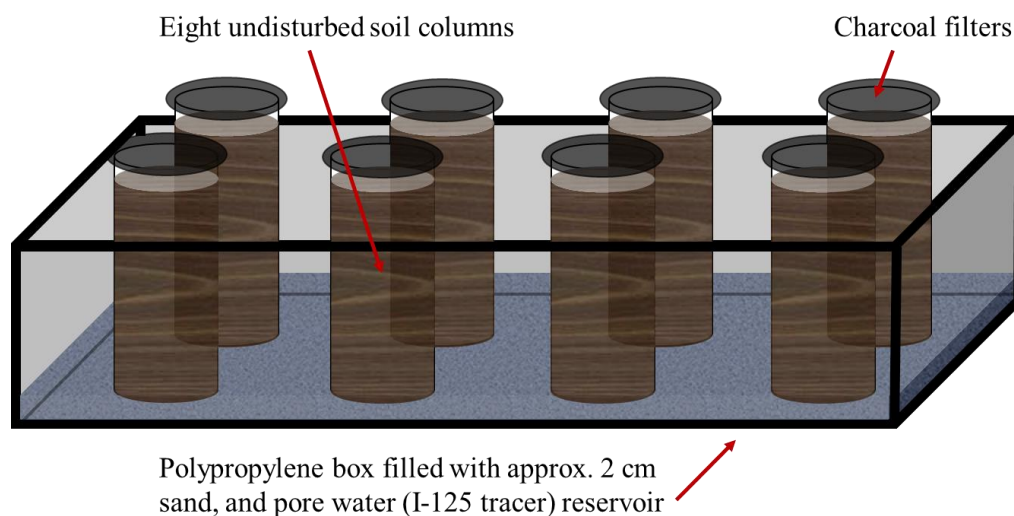


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des Säulenexperiments.

Acht ungestörte Bodensäulen werden in eine aus Polypropylen bestehende Box gestellt; die Box wird mit Porenwasser und Iod-125 Tracer gefüllt und luftdicht verschlossen. Kohlenstofffilter werden am oberen Ende jeder Säule befestigt, ohne direkten Kontakt mit dem Boden.

Die Liner weisen eine Länge von 20 cm, die ausgestochenen Bodensäulen von 18 cm auf, sodass zwischen der Bodenoberfläche und dem Ende des Liners 2 cm Abstand bleiben. Der Flüssigkeitslevel wird auf knapp 4 cm eingestellt, sodass der auf 2 cm Höhe eingefüllte Sand am Boden der Box komplett mit der Porenwasserlösung getränkt ist und die ersten 2 cm der Bodensäulen mit Porenwasser in Kontakt sind. Die aus Polypropylen bestehende Box wird nach Einsetzen der Bodensäulen und Einfüllen der Porenwasserlösung luftdicht verschlossen. Ein potentieller Gasaustausch ist folglich nur noch über die nach oben geöffneten Bodensäulen möglich. Das obere Ende der Liner wurde jeweils mithilfe eines passenden Aktivkohlefilters verschlossen, um potentiell ausgasendes Iod aufzufangen und quantifizieren zu können. Durch die 2 cm Abstand zwischen Bodenoberfläche und dem Aktivkohlefilter wurde gewährleistet, dass keine Artefakte durch die feuchtigkeitsziehende Wirkung des Filters auftreten. Der Auffüllprozess der Porenwasserlösung findet wöchentlich statt, wofür kurzzeitig die luftdichte Versiegelung geöffnet werden muss.

An fünf verschiedenen Zeitpunkten (nach 28, 45, 88, 123 und 386 Tagen) wurden jeweils eine Säule aufbereitet. Dabei wurde aus der Box eine Säule entnommen, mithilfe eines Messers in 2 cm Segmente geteilt und die Segmente homogenisiert und getrocknet. Aus den neun homogenisierten Bodensegmenten wurden Triplets für die Messungen am Natriumiodid-Detektor (NaI(Tl)) vorbereitet.

4.2.2 Iod-125 als Tracer

Bei Säulenversuchen bietet sich durch die aufwendige Aufbereitung der Proben für die Messungen die Verwendung eines Tracers zur Detektion an. Tracer sind ähnliche, im optimalen Fall chemisch identische Elemente oder Verbindungen, welche die qualitative und quantitative Detektion des eigentlichen Analyten ermöglichen. Für die Säulenversuche, sowie die später beschriebenen Batchexperimente (Kapitel 5.2), wurde das radioaktive Iod 125 verwendet. Dieses kurzlebige Iodisotop ($T_{1/2} = 59,5 \text{ d}$) wird durch Neutronenaktivierung des

Xenon-124 und des anschließenden Zerfalls des Xenon-125 durch Elektroneneinfang erzeugt. Das Iod-125 zerfällt über einen weiteren Elektroneneinfang zum angeregten Tellur-125^m, welches sofort durch die Emission eines γ -Quants ($E = 35 \text{ keV}$) in den Grundzustand fällt und dann stabil ist (Abbildung 4.2). Als Tracer ist das Iod-125 durch den geringen Aufwand zur Detektion des emittierten γ -Quants mit einem Szintillationsdetektor gut geeignet. Bedingt durch die Halbwertszeit ist nach den 386 Tagen nur noch knapp 1/64 der zugegebenen Aktivität vorhanden. Daher wurden für das gesamte Experiment etwa 11 MBq Iod-125 verwendet.

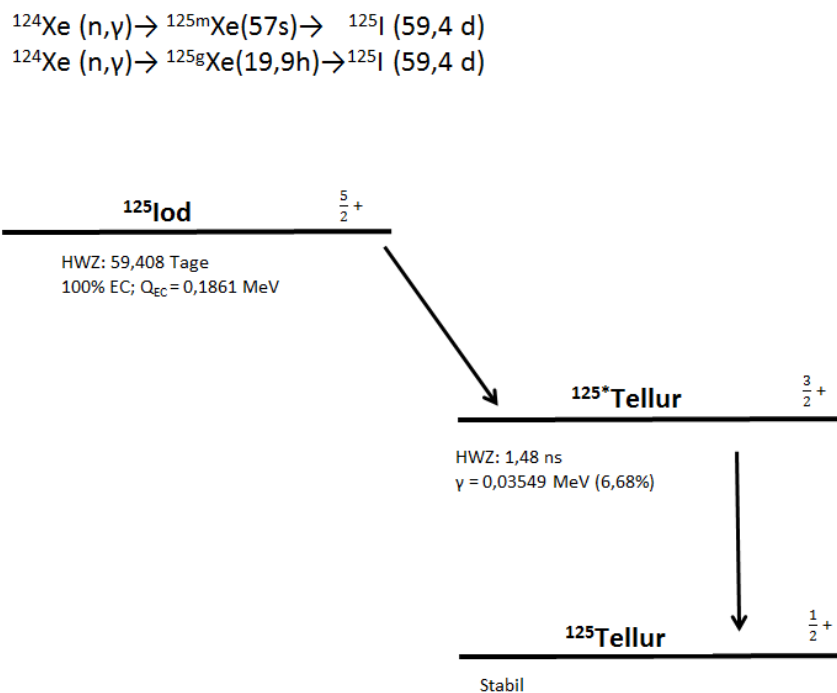


Abbildung 4.2.: Erzeugung und Zerfallsschema des Iod-125.

Das Iod-125 zerfällt mit 100 % Elektroneneinfang zu Tellur-125^m, welches bei Abregung in den Grundzustand das detektierbare Gammaquant mit $E_\gamma = 35,49 \text{ keV}$ emittiert (Firestone and Shirley 1997).

4.2.3 Detektion von Iod-125 mittels Gammaskopie

Gammaskopie ist eine Messmethode zur Detektion von durch Kernprozesse emittierter Gammastrahlung. Praktische Verwendung zur qualitativen Beschreibung der detektierten Quanten findet die Gammaskopie durch die Nutzung von energieaufgelösten Detektoren, wie beispielsweise gasgefüllten Detektoren, Germaniumdetektoren und Fest- sowie Flüssigszintillationszählern. Während mithilfe von kalibrierten Germaniumdetektoren die höchste Auflösung erreicht werden kann, weisen sie große Betriebskosten auf. Die auf der Szintillation beruhenden Detektionsmethoden sind für einzelne Gamma-Linien eine kosteneffiziente und gute Alternative, und sind aufgrund des besseren Auflösungsvermögens im niederenergetischen Bereich für die 35 keV Emissionslinie des Tellur-125^m die optimale Wahl.

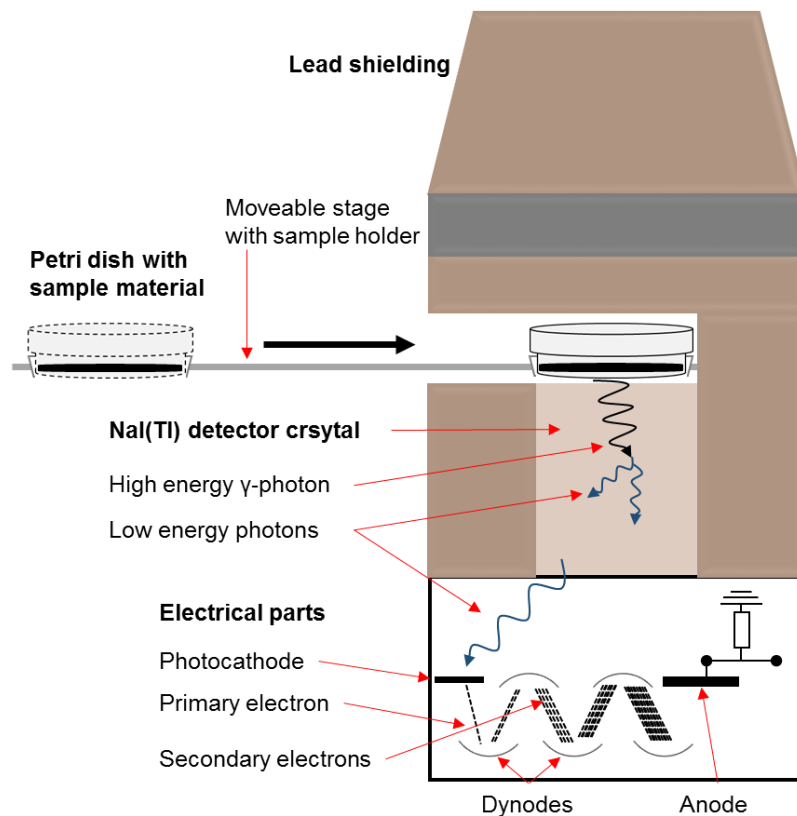


Abbildung 4.3.: Aufbau und schematische Darstellung des verwendeten NaI(Tl)-Detektors.

Die Detektionsmethode der Szintillation beruht auf der Fähigkeit eines festen oder flüssigen Szintillatormaterials zur Absorption von ionisierender Strahlung, interner Konversion der Energie und Reemission von Quanten, meist im Wellenbereich von sichtbarem Licht. Diese niederenergetischeren Photonen werden mittels eines Photomultipliers in ein elektrisches Signal umgewandelt und können detektiert werden. Die gemessene Spannung ist proportional der Anzahl der einfallenden Quanten und kann daher, mithilfe von Referenzmessungen, zur Quantifizierung der Aktivität verwendet werden. Durch die Verteilung der gesamten Photonenenergie auf das Szintillatormaterial können Energien von wenigen keV- bis in den höheren MeV-Bereich abgedeckt werden. In dieser Arbeit wurde ein Natrium-Iodid-Detektor (NaI-Detektor) verwendet, welcher mit 0,1 % Thallium dotiert ist.

Für die Messung der Säulenversuche wurde eine einheitliche Geometrie verwendet, wie in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Proben wurden in Petrischalen vorbereitet und für die Messzeit mithilfe eines Autosamplers zum Detektorkristall transportiert. Von flüssigen Proben wurden jeweils 1 ml entnommen und homogen auf zwei in der Petrischale befindliche Aktivkohlefilter verteilt, um eine sichere Fixierung und homogene Verteilung zu gewährleisten. Über die gemessene Zählrate kann die Aktivität im gesamten Probenvolumen berechnet werden. Für die Analyse von festem Probenmaterial, wie beispielsweise Boden, wurden definierte Mengen eingewogen und gemessene Zählraten auf die Gesamtmasse korrigiert.

5. Speziation von Iod im Boden

Um ein genaues Verständnis für die Migration und Verteilung von Iod im Boden zu erhalten, ist Wissen über die Speziation notwendig, da diese eine entscheidende Auswirkung auf die Sorptionskinetik hat. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben, wurden schon viele Untersuchungen zu den im Boden vorliegenden Iodspezies durchgeführt. Jedoch fehlt insbesondere für kurze Kontaktzeiträume noch Verständnis über die dort stattfindenden Prozesse. Daher wurden mehrere Batch- und XAS-Experimente durchgeführt, um die vorliegenden Spezies und stattfindenden Sorptionsprozesse zu charakterisieren.

5.1 Referenzböden: Charakterisierung und Klassifizierung

Um bei der Speziesbestimmung in heterogener Bodenmatrix eine gewisse Wiederholbarkeit zu erreichen, wurden für diese Experimente deutsche Referenzböden ausgewählt. Diese sogenannten RefeSol-Referenzböden wurden vom Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie ausgewählt und sind vom Umweltbundesamt anerkannte Böden für Testverfahren (Fraunhofer-IME). Der Vorteil solcher Böden mit eindeutiger Charakterisierung ist die Möglichkeit zur vergleichbaren Betrachtung unterschiedlicher Messmethoden und Experimenten. Ein weiterer Grundgedanke ist die disziplinäre Verknüpfung von Ergebnissen unterschiedlicher Arbeitsgruppen zur Sorption und zum Transport verschiedenster Schadstoffe. Hierbei dienen repräsentative Böden als notwendige Grundlage zur interdisziplinären Vergleichbarkeit.

Die genaue Charakterisierung der Böden ist in der Tabelle 5.1 dargestellt. Neben den vom Fraunhofer-IME bereitgestellten Analysedaten wurde zusätzlich das im Boden enthaltene Iod über einen Mikrowellenaufschluss des Bodens und einer ICP-MS Messung bestimmt.

Für die Experimente wurden folgende Referenzböden ausgewählt:

- **RefeSol 01-A**, eine sandige, schwach lehmige Braunerde mit geringem Gehalt an organischer Substanz.
- **RefeSol 02-A**, eine pseudovergleyte Parabraunerde, bzw. ein mitteltoniger Schluff mit geringem Gehalt an organischer Substanz.
- **RefeSol 03-A**, eine Braunerde mit schluffigem Lehm und mit mittlerem Gehalt an organischer Substanz.
- **RefeSol 04-A**, ein sandiger, schwach schluffiger Gley-Podsol mit mittlerem Gehalt an organischer Substanz.

Tabelle 5.1.: Zusammensetzung der RefeSol-Böden 1 – 4.

	Sand [%]	Silt [%]	Clay [%]	pH (CaCl ₂)	C_{org} [%]	CEC_{eff} [mmol×kg ⁻¹]	I [mg×kg ⁻¹]
RefeSol 1	76.7	17.2	6.10	5.33	0.80	17.9	0.69
RefeSol 2	2.30	82.0	15.7	6.63	0.98	53.4	0.84
RefeSol 3	17.7	57.5	24.8	5.91	3.05	73.5	1.81
RefeSol 4	82.7	12.7	4.60	5.22	2.79	37.3	0.79

5.2 Batchexperimente

Zur ersten Betrachtung der im Boden stattfindenden Prozesse, wurden Batchexperimente durchgeführt. Bei Batchexperimenten handelt es sich um die einfachste Form von Sorptionsuntersuchungen. Mithilfe von Batch-Vials (Zentrifugenröhrchen), welche mit Boden und Lösungen gefüllt, verschlossen und für einen definierten Zeitraum über einen Schüttelvorgang in Kontakt gehalten werden, können Sorptionskinetiken mit geringem Aufwand ermittelt werden. Dies ist durch die Verwendung von Verteilungskoeffizienten möglich, den sogenannten K_d -Werten (Gleichung 5). Diese geben an, wie viele Anteile des Analyten sich jeweils in beiden Kompartimenten befinden und setzen diese ins Verhältnis. Dabei wird von einem Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der sich im Gleichgewicht befindlichen Fest- und Flüssigphase ausgegangen.

$$K_d = \frac{c(\text{Kompartiment A})}{c(\text{Kompartiment B})}, K_d = \frac{c(\text{sorbiert am Boden})}{c(\text{gelöst in Flüssigkeit})}, K_d = \frac{A(\text{sorbiert am Boden})}{A(\text{gelöst in Flüssigkeit})} \quad (5)$$

Das erste zusammenfassende Werk über die Verteilungskoeffizienten Boden/Bodenlösung wurde 1990 von Sheppard und Thibault et al. vorgestellt (Sheppard and Thibault 1990). In diesem Kompendium wurden für mehr als 45 Elemente, welche im Rahmen der kanadischen nuklearen Entsorgung von wissenschaftlichem Interesse waren, K_d -Werte für Sand, Lehm, Ton und Organische Substanz im Boden zusammengefasst. Je nach Element und betrachteter Matrix weisen die dort angegebenen Werte jedoch sehr große Schwankungen und Unsicherheiten auf. Grund dafür ist die fehlende Definition des K_d -Wertes bezüglich der Bestimmungsbedingungen. Zu diesen gehören Feststoff-Lösungsverhältnis, Ausgangskonzentrationen der beteiligten Reaktionspartner, Kontaktzeiten, pH- und

Eh-Werte, Porenwasserzusammensetzung, genaue Beschaffenheit der organischen Substanz und chemische Eigenschaften der betrachteten Elemente.

Durch diese Freiheit in der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten ergeben sich für die ermittelten Werte große Bereiche, teilweise über mehrere Größenordnungen. So haben Gil-Garcia et al. in ihrem dreiteiligen Kompendium über die Verteilungskoeffizienten für Iod Ergebnisse von 157 untersuchten Böden gesammelt, deren K_d -Werte von 0,01 bis 581 reichen (Gil-Garcia et al. 2009). Obwohl es keine einheitliche Vorschrift zur Bestimmung dieses Parameters gibt, kann dieser mit Wissen über die chemischen Vorgänge im Boden-Porenwasser-System als erster Anhaltspunkt für dort stattfindende Prozesse verwendet werden.

Die in dieser Arbeit gewählte Durchführung der Batchexperimente ist wie folgt:

Es wurden drei Einwaagen mit je 4 g Boden jedes RefeSol verwendet, um über Dreifachbestimmungen eine bessere statistische Messunsicherheit zu gewährleisten. Die für diese Experimente verwendeten Zentrifugengefäße wurden zuvor mit 0,1 M KI-Lösung konditioniert und mit deionisiertem Wasser gereinigt, um potentielle Sorptionseffekte an Wandungen zu minimieren. Hinsichtlich des Verhältnisses von Fest- zu Flüssigphase wurde ein Verhältnis von 10:1 gewählt. Als Tracerlösung wurden jeweils 35,6 ml 0,01 M CaCl_2 -Lösung, 4 ml der stabilen KI Trägerlösung (10^{-7} M) und 400 μl der Iod-125 Tracerlösung verwendet. Um einen dauerhaften Kontakt und eine für die Ausbildung des Gleichgewichts notwendige Homogenität zu gewährleisten, wurden die Gefäße auf einen Schüttler platziert und bei Raumtemperatur in Bewegung gehalten.

Nach gewünschter Kontaktzeit, je nach Extraktionsschritt, wurden die Proben mithilfe einer Zentrifuge (30 min, 3500 rpm, 20° C) zentrifugiert, sodass Flüssigkeit aus dem Überstand entnommen werden konnte. Auf einen Aktivkohlefilter wurden jeweils 1 ml der Flüssigphase pipettiert und mit dem NaI(Tl)-Detektor gemessen.

5.3 Sequentielle Extraktion von Iod aus Bodenproben

Für die Extraktion des Iods aus Boden wurde ein Schema nach Hou et al. und Luo et al. gewählt (Hou et al. 2009, Luo et al. 2013). Dieses Schema berücksichtigt die unterschiedliche Löslichkeit von im Boden befindlichen Ionen, und die Möglichkeit der Extraktion von organischer Substanz und Metalloxiden. Der praktische Aufbau wurde über eine Serie aus Batchexperimenten verwirklicht.

Im ersten Schritt wird die gesamte wasserlösliche Fraktion mithilfe von MilliQ-Wasser extrahiert. Bei MilliQ-Wasser handelt es sich in diesem Fall um deionisiertes Wasser, welches durch die Verwendung eines Ionenaustauschers sehr geringe Ionenstärken und durch UV-Bestrahlung einen TOC-Gehalt von <20 ppb aufweist. Die Extraktionsstärke ist hierbei durch die geringe Ionenkonzentration des Wassers definiert, wodurch wasserlösliche Verbindungen und schwach gebundene Ionen in Lösung gebracht werden. Dieser Schritt wird bei Raumtemperatur und einer Kontaktzeit von 2 h durchgeführt.

Tabelle 5.2.: Schritte der sequentiellen Extraktion

Dargestellt ist das Schema der sequentiellen Extraktion mit Extraktionsmitteln und den gelösten Fraktionen. In den ersten zwei Schritten wird mittels H₂O (dest.) und einem NH₄Ac Puffer leichtlösliches Iod extrahiert. Darauf folgt die Extraktion aus organischer Substanz mit NaOH und aus der Metalloxidfraktion mittels NH₂OH·HCl (Köhler et al. 2019).

Extraction steps	Extracting agent and parameters	Dissolved fraction
step 1	H ₂ O (dest.) room temperature, 2 h	water soluble iodine
step 2	1 M NH ₄ Ac room temperature 2h, pH=7	exchangeable iodine
step 3	0,3 M NaOH 80 °C, 6 h	iodine bound to organic matter
step 4	0,04 M NH ₂ OH·HCl 80°C, 6 h, pH=3	iodine bound to metal(-oxides)

Der zweite Extraktionsschritt nutzt die Ionenaustauschkapazität eines Puffersystems, um leichtlösliche Ionen zu extrahieren. Als Puffersystem wird eine 1 M NH_4Ac -Lösung mit einem pH-Wert von 7 verwendet. Ionische Verbindungen, welche im ersten Extraktionsschritt nicht gelöst werden konnten, da keine ionischen Austauscher vorhanden waren, können in diesem Schritt extrahiert werden. Die weiteren Parameter hierfür sind die des ersten Extraktionsschritts: Raumtemperatur und 2 h Kontaktzeit.

Für die im Boden vorhandene organische Substanz (soil organic matter = SOM) wurde im dritten Extraktionsschritt eine alkalische Extraktion gewählt. Der Boden wird für 6 h bei 80 °C mit 0,3 M NaOH-Lösung in Kontakt gehalten. Organische Substanz weist mehrere Verbindungen auf, welche über Sauerstoff oder Stickstoff zusammengehalten werden. Die Verwendung von NaOH führt bei solchen Bindungen zu Hydrolyse-Reaktionen, wodurch die organische Substanz von der Bodenmatrix getrennt wird. An SOM gebundenes Iod wird mithilfe dieser Technik ebenfalls extrahiert. Der weitere Vorteil dieser Extraktion ist der hohe pH-Wert, welcher zu einer Stabilisierung des Iods in der Extraktionslösung führt.

Mithilfe von angesäuertem 0,04 M Hydroxylaminhydrochlorid werden im vierten Extraktionsschritt die gebundenen Metalloxide in Lösung gebracht. Wie bei der Extraktion der organischen Fraktion wurde eine Temperatur von 80° C und eine Kontaktzeit von 6 h gewählt.

5.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Ein großer Nachteil der Speziesbetrachtung mittels eines Extraktionsverfahrens ist die potentielle Veränderung der Spezies beim Extraktionsprozess. Diese Veränderungen können kaum bis nicht nachvollzogen werden, da entsprechende Analyseschritte erst nach einer solchen Extraktion möglich werden. Besonders bei Bodenanalysen ist dieser Umstand ein kritischer Punkt und muss berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit spektroskopische

Sorptions- und Speziationsexperimente durchgeführt, die es erlauben, direkte Messungen in der Probenmatrix durchzuführen.

Die Möglichkeit für eine solche direkte Messung bietet die Röntgenabsorbtiionspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy = XAS). Mithilfe dieser Messmethode kann die molekulare Umgebung eines Elements über Röntgenabsorption erforscht werden. Der zugrundeliegende Effekt der Elektronenanregung auf definierte Energieniveaus wird verwendet, um elementspezifische Absorption der einfallenden Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von Oxidationsstufe und der Bindungsformen zu benachbarten Atomen zu beobachten (Yano and Yachandra 2009).

XAS nutzt den Effekt der Absorption von Röntgenstrahlung durch kernnahe Elektronen, welche durch diese Energie in einen unbesetzten Zustand oder in das Kontinuum angehoben werden. Die benötigte Energie des Röntgenquants ist hierbei für das zu analysierende Element und die genutzten Kernorbitale spezifisch. Das Atom, welches die einfallenden Röntgenquanten absorbiert, emittiert charakteristische Elektronen, die wiederum von den benachbarten Atomen rückgestreut werden, sowie Röntgenfluoreszenz und Auger-Elektronen. Die Röntgenfluoreszenz entsteht durch das Auffüllen des Elektronenlochs im kernnahen Orbital durch ein schwächer gebundenes Elektron, wodurch die Energiedifferenz in Form niederenergetischer Fluoreszenz frei wird. Diese Energie der Photonen ist charakteristisch für den entsprechenden Auffüllprozess. In dem Fall, dass infolge des Auffüllprozesses die Energie nicht über ein Fluoreszenzphoton frei wird, kann das Atom ein Elektron aus einem kernfernen Orbital durch interne Konversionsprozesse in das Kontinuum entlassen. Solche niederenergetischen Elektronen, die das Atom verlassen, werden dann als Auger-Elektronen bezeichnet. Eingeteilt werden kann die XAS in X-ray absorption near edge structure (XANES) und extended absorption fine structure (EXAFS).

Viele Informationen können durch die in das Kontinuum entlassenen Elektronen erhalten werden, sobald es zu Stoßprozessen mit benachbarten Atomen kommt.

Die einfachrückgestreuten Elektronen geben Aufschluss auf die direkte „atomare Nachbarschaft“ (EXAFS), wohingegen die Mehrfachstreuung von der gesamten chemischen Umgebung abhängen und dadurch Informationen über Oxidationszustände und Valenzelektronen liefert (XANES). Neben den rückgestreuten Elektronen werden bei XANES ebenso die Röntgenfluoreszenz und die Auger-Elektronen gemessen. Entsprechend der Anzahl der Streuprozesse liegen die gemessenen Energien bei XANES im Bereich von 5 – 150 eV, während die Photonen bei EXAFS-Messungen höhere Energien von 150 – 2000 eV aufweisen können.

Die Proben für die XAS Experimente wurden entsprechend der in Kapitel 5.2 beschriebenen Vorschrift vorbereitet. Für die mit Iodid versetzten Böden wurden zusätzlich Proben zur Untersuchung der zeitabhängigen Sorption vorbereitet. Die Kontaktzeiten betragen 1, 5, 20 Tage (P 1 – 3). Für Iodat sollten die Effekte unterschiedlicher Probenpräparation betrachtet werden, wofür entweder durch Autoklavierung sterilisierte Böden (P9) verwendet wurden, oder die Proben mit dauerhaftem Luftkontakt (P11), beziehungsweise unter Luftausschluss vorbereitet wurden.

Die Absorptionskante des elementaren Iods, welche für die Versuche in dieser Arbeit verwendet wurde, liegt bei 33,169 keV.

6. Ergebnisse und Diskussion: Wasser

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Wasseruntersuchungen um Sellafeld beschrieben und nachfolgend diskutiert.

6.1 Isotopenverhältnisse und Speziation der Meerwasserproben aus der Umgebung von Sellafeld

6.1.1 Messungen der Iod-129/127 Verhältnisse

Die Iod-129/127 Verhältnisse ergeben sich aus den Messungen des stabilen Iods mittels ICP-MS und der Bestimmung des Iod-129 in den gepressten AMS-Targets unter Wissen der eingehenden Iod-127 Konzentrationen.

Für die Auswertung der ICP-MS Messungen wurde eine quantitative Analyse nach DIN ISO 17025 durchgeführt. In Abbildung 6.1 ist die Kalibration von Iod-127 dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression liegt bei 0,9999, was auf eine lineare Korrelation zwischen der Iodkonzentration und den gemessenen Counts im Kalibrationsbereich schließen lässt. Die Steigung von 23811 weist auf ausreichende Sensitivität hin, wohingegen der Achsenabschnitt von -1383,9 durch den Untergrund gegeben ist. Bei Messungen sehr niedriger Konzentrationen nahe dem Untergrund ergeben sich somit größere Unsicherheiten, was jedoch durch die Verwendung des Kalibrationsbereichs nicht problematisch ist. Die schlechte Ionisationsfähigkeit des Iods und schwankende Plasmaleistungen sind hierfür potentielle Erklärungen.

In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der ICP-MS Messung dargestellt. Die Probennummer korreliert mit den Probenahmeorten, welche auf der Karte in Abbildung 3.1 eingezeichnet sind.

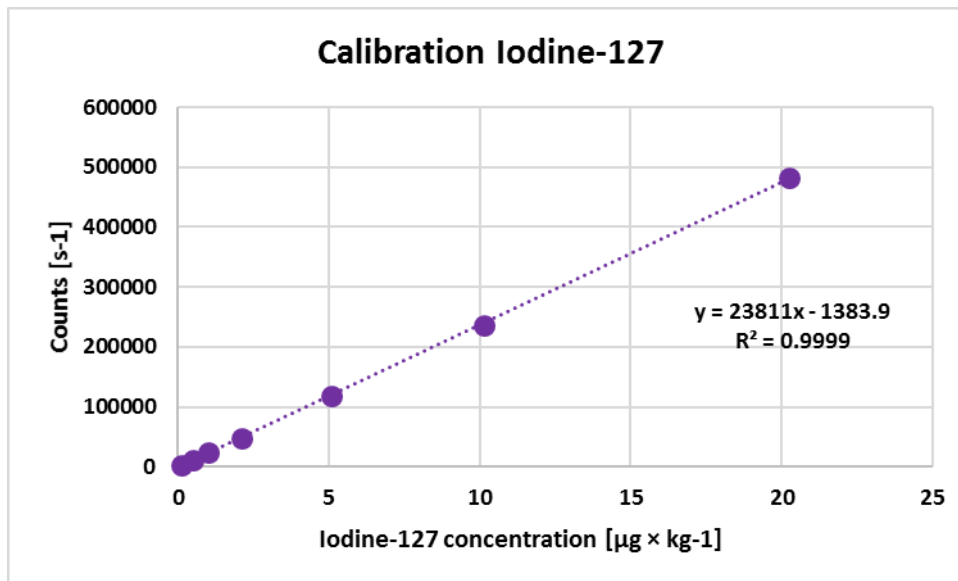


Abbildung 6.1.: Kalibration der ICP-MS Messung auf Iod-127.

Für die Messung der Wasserproben wurde mit Kaliumiodid eine externe Kalibration angefertigt. Der Kalibrationsbereich reicht von 0,10 – 20 $\mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$; eine Linearität ist gegeben ($R^2 = 0,9999$).

Die in Tabelle 6.1 blaugrau eingefärbten Zeilen zeigen Probenahmeorte, die nicht direkt an der Irischen See, sondern an Flüssen, Flussmündungen oder Seen lagen. Die restlichen Proben wurden direkt am Meer entnommen.

Zusammengenommen liegen alle Proben im Bereich zwischen 1,4 und 35 $\mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$, wobei bei dieser Betrachtung die relative (einfache) Standardabweichung bei 91 % liegt. Dieser Wert spiegelt den großen Bereich und die starke Streuung der Ergebnisse wieder. Durch die Aufteilung in Meerwasser- und Süßwasserproben, bzw. Brackwasserproben können die Mittelwerte von 19 $\mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$, bzw. 4,7 $\mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$ mit den relativen Standardabweichungen von 59 bzw. 55 % erhalten werden. Auch durch die räumliche Einteilung der Proben ist eine große Variabilität des Iods in den Proben weiterhin gegeben.

Tabelle 6.1.: Iod-127 Konzentrationen der 18 Wasserproben.

Mit Probenahmeorten und Unsicherheiten in $\mu\text{g}\times\text{kg}^{-1}$ (ppb). Die Konzentrationen reichen von 1,4 ppb (Fluss Esk bei Muncaster Castle) bis 35 ppb (Ozean bei Southport).

Sample No.	Place	Iodine-127 [$\mu\text{g}\times\text{kg}^{-1}$]	Uncertainty \pm [$\mu\text{g}\times\text{kg}^{-1}$]
1	Pine Lake, Warton/Carnforth	5.4	± 0.16
2	River Bela	3.5	± 0.14
3	Ocean, Storth/Milnthorpe	3.5	± 0.24
4	Ocean, Bootle	15	± 0.50
5	River Esk, Muncaster Castle	3.6	± 0.15
6	River Esk, Muncaster Castle	1.4	± 0.13
7	River Esk, Ravenglass	3.4	± 0.16
8	Ocean, Drigg	24	± 0.68
9.1	River Calder, Sellafield	5.5	± 0.34
9.2	River Calder, Sellafield	3.7	± 0.16
9.3	Ocean, Sellafield	2.7	± 0.12
10	Ocean, Seascale	17	± 0.44
11	Ocean, Braystones	15	± 0.41
12	Ocean, Askam-in-Furness	2.6	± 0.12
13	Ocean, Rampside	28	± 0.96
14	Ocean, Morecampe	18	± 0.50
15	Ocean, Knott End-on-Sea	33	± 1.1
16	River Wyre, Hambleton	6.1	± 0.20
17	River Wyre, Hambleton	11	± 0.19
18	Ocean, Southport	35	± 1.3

Mithilfe der Iod-127 Konzentrationen wurden Iod-129/127 Verhältnisse für acht ausgewählte Wasserproben bestimmt. Die Rohdaten der AMS-Messungen sind in Tabelle 9.5 beigefügt. Die in Tabelle 6.2 dargestellten Werte zeigen die mithilfe des Woodward-Iod korrigierten Ergebnisse.

Tabelle 6.2.: Iod-129/127 Verhältnisse der acht ausgewählten Wasserproben.

Auf Grundlage der AMS Messungen wurden für acht Wasserproben die Iod-129/127 Verhältnisse bestimmt. Die mithilfe des Woodward-Iod korrigierten Werte liegen zwischen $1,9 \times 10^{-6}$ (Southport) und $5,8 \times 10^{-6}$ (Braystones); der Mittelwert liegt bei $4,2 \times 10^{-6}$.

Sampling location	Iodine-129/127 ratio [$\times 10^{-6}$]
(4) Bootle	4.7
(8) Drigg	5.0
(10) Seascale	4.2
(11) Braystones	5.8
(13) Rampside	3.3
(14) Morecampe	4.5
(15) Knott End-On-Sea	4.4
(18) Southport	1.9
Mean	4.2 ± 1.2

Die Iod-129/127 Verhältnisse befinden sich alle in der Größenordnung von 10^{-6} , wobei die Werte von 1,9 in Southport bis 5,8 in Braystones reichen. Der aus den acht untersuchten Proben berechnete Mittelwert liegt bei 4,2 und die relative Standardabweichung bei 29 %. Für die Untersuchung von realen Meerwasserproben liegen diese Unsicherheiten im erwarteten Rahmen der natürlichen

Schwankungsbreite, wie sie auch in vergleichbaren Arbeiten zu sehen sind (Michel et al. 2012).

6.1.2 Beobachtungen zu Iodat/Iodid Verhältnissen von Iod-129 und 127

Die Speziation wurde mittels IC-ICP-MS Kopplung für das Iod-127 durchgeführt, wohingegen die Kopplung für das Iod-129 als präparative Trennung verwendet wurde, sodass mit anschließender Probenvorbereitung für AMS Messungen auch Iodat und Iodid für das radioaktive Isotop bestimmt werden konnte. In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse der Speziation für Iod-127 dargestellt.

Tabelle 6.3.: Iodat/Iodid Verhältnisse für Iod-127.

Mithilfe der IC-ICP-MS Kopplung wurden für acht Wasserproben die Iodat/Iodid Verhältnisse bestimmt. Die Werte schwanken zwischen 0,18 (Rampside) und 2,4 (Seascale und Braystones). Der Mittelwert liegt bei $1,2 \pm 1,0$.

Sampling location	Iodate/Iodide ratio for I-127
(4) Bootle	1.6
(8) Drigg	1.9
(10) Seascale	2.4
(11) Braystones	2.4
(13) Rampside	0.18
(14) Morecampe	0.40
(15) Knott End-On-Sea	0.24
(18) Southport	0.25
Mean (\pm SD)	1.2 (\pm 1.0)

Die gemessenen Iodat/Iodid Verhältnisse befinden sich für Iod-127 im Bereich von 0,18 (Rampside, 13) und 2,4 (Seascale und Braystones, 10 und 11) mit einem Mittelwert von 1,2, gemittelt aus den acht untersuchten Wasserproben. Diese große Variabilität der Verhältnisse führt zu einer hohen relativen Standardabweichung von $\pm 85 \%$, wenn alle Proben als ein Datensatz zusammengefasst werden. Wenn die Proben 4, 8, 10 und 11, welche alle ein Verhältnis von über 1 aufweisen, sowie die restlichen Proben mit einem Verhältnis von unter 1 als getrennte Datensätze betrachtet werden, ergeben sich die Mittelwerte und Standardabweichungen von $2,1 \pm 0,39$ (RSD: 19 %) und $0,27 \pm 0,09$ (RSD: 34 %). Mithilfe dieses Vorgehens kann der potentielle Einfluss unbekannter Faktoren zunächst mathematisch identifiziert werden, um eine sichere Aussage zu gewährleisten.

Bei einer rein statistischen Betrachtung mittels Einfaktorieller Varianzanalyse (One-Way-ANOVA; durchgeführt in Microsoft Office Excel 2016) ergibt sich durch den Vergleich der Datenreihen ein kritischer F-Wert von 5,987 bei einer Prüfgröße von 78,81, was auf zwei voneinander unabhängige Datenreihen hindeutet, jedoch im Rahmen der wenigen Messwerte kritisch betrachtet werden muss. Der P-Wert betrachtet die Mittelwerte und ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass bei einer zufälligen Stichprobe ein Ergebnis zu erhalten, welches die Nullhypothese bestätigt. Ein niedriger P-Wert spricht gegen die Nullhypothese. Je nach gewähltem Grenzwert (0,1 %, 0,5 %, 5%) kann statistisch betrachtet werden, ob die Nullhypothese – in diesem Fall die Übereinstimmung der Mittelwerte – wahr oder falsch ist. Der P-Wert für die beiden Datensätze liegt bei 0,000114, was bedeutet, dass die Nullhypothese widerlegt ist; die Mittelwerte können als signifikant unterschiedlich angesehen werden.

Die gemessenen Iodat/Iodid Verhältnisse für Iod-129 sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.

Tabelle 6.4.: Iodat/Iodid Verhältnisse für Iod-129.

Mithilfe der IC Präparation und AMS Messungen wurde für acht Wasserproben das Speziesverhältnis für Iod-129 bestimmt. Die Werte schwanken zwischen 0,24 (Morecampe) und 0,87 (Bootle). Der Mittelwert liegt bei $0,52 \pm 0,22$.

Sampling location	Iodate/Iodide ratio for I-129
(4) Bootle	0.87
(8) Drigg	0.36
(10) Seascale	0.56
(11) Braystones	0.48
(13) Rampside	0.50
(14) Morecampe	0.24
(15) Knott End-On-Sea	0.36
(18) Southport	0.78
Mean (\pm SD)	0.52 (\pm 0.22)

Im Vergleich zu den Iod-127 Verhältnissen zeigen sich für das Iod-129 weniger ausgeprägte Unterschiede zwischen den einzelnen Probenahmeorten. Das niedrigste Verhältnis liegt bei 0,24 (Morecampe, 14) und das größte Verhältnis bei 0,87 (Bootle, 4); der Mittelwert liegt über alle Messwerte gemittelt bei 0,52 mit einer relativen Standardabweichung von 42 %. Die Unterschiede innerhalb der Datenreihe für das Iod-129 sind damit um einen Faktor 2 geringer als beim Iod-127. Bei einer Einteilung der Messwerte in zwei potentielle Gruppen, wie es bei den Iod-127 Verhältnissen gemacht wurde, ergibt sich durch die Einfaktorielle Varianzanalyse eine Prüfgröße von 0,388 bei gleichbleibend kritischem F-Wert (5,987). Der berechnete P-Wert liegt bei 0,556503; die Nullhypothese ist

somit bestätigt. Die Iodat/Iodid Verhältnisse für Iod-129 liegen nach diesem Test eindeutig als ein Datensatz vor, trotz der großen statistischen Unsicherheit.

Werden die Mittelwerte Iodat/Iodid-Verhältnisse von Iod-127 und Iod-129 miteinander verglichen, so unterscheiden sich die beiden Isotope in ihren vorliegenden Spezies mit dem Faktor 2,3 voneinander. Jedoch zeigt sich bei der Betrachtung der einzelnen Probenahmeorte, ihrer Verhältnisse und der Faktoren zwischen den Verhältnissen, dass auch in diesem Fall die Spannbreite sehr groß ist. In Tabelle 6.5 sind diese Daten dargestellt.

Tabelle 6.5.: Verhältnisse für Iod-129/127 der Iodat/Iodid Verhältnisse.

Die Werte schwanken zwischen 0,32 (Southport) und 5,3 (Drigg). Der Mittelwert liegt bei $2,3 \pm 2,1$.

Sampling location	$\frac{\text{Iodate/Iodide ratio for I-127}}{\text{Iodate/Iodide ratio for I-129}}$
(4) Bootle	1.8
(8) Drigg	5.3
(10) Seascale	4.3
(11) Braystones	5.0
(13) Rampside	0.37
(14) Morecampe	1,7
(15) Knott End-On-Sea	0.68
(18) Southport	0.32
Mean (\pm SD)	2.3 (\pm 2.1)

6.2 Quellen, Verteilung und Verfügbarkeit von Iod-129

6.2.1 Wiederaufarbeitungsanlagen Sellafield und La Hague

Um die ermittelten Iod-129 Verhältnisse an der Westküste Englands einordnen und den daraus resultierenden regionalen Einfluss verstehen zu können, müssen die potentiellen Iod-129 Emissionsquellen im globalgeschichtlichen Kontext betrachtet werden. Die weltweiten anthropogenen Freisetzungen des Iod-129 belaufen sich nach Schätzungen auf 5000 bis 6000 kg. Bei der Betrachtung wird deutlich, dass die atmosphärischen Waffentests nur einen geringen Anteil (1 – 4 %) an der gesamten anthropogenen Freisetzung von Iod-129 ausmachen (siehe Abbildung 2.3). Den größten Anteil hat die europäische Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff, insbesondere die wässrigen Abflüsse in die Irische See und den Ärmelkanal durch Sellafield und La Hague.

Für die Bestimmung von Iod-129 Konzentrationen in Umweltproben wird neben einer AMS Messung des Iod-129/127 Verhältnisses auch eine quantitative Analyse des Iod-127 notwendig. Anhand der durchgeführten Kalibration an der ICP-MS wird deutlich, dass durch den linearen Messbereich Iodkonzentration und Signal korrelieren. Die entsprechende Korrelation kann mithilfe der linearen Regression bewertet werden, welche über die Varianzen berechnet sind. Die gemessenen Konzentrationen für das stabile Iod-127 befinden sich zwischen $1,4 \mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$ und $35 \mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$ und stimmen mit der Literatur überein, welche Werte bis $60 \mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$ angeben (Aldahan et al. 2007b, Daraoui et al. 2016, He et al. 2014, Hou 2004, Hou et al. 2002, Michel et al. 2012). In Seen ohne direkten Kontakt zum Meer und in den beprobten Flüssen sind die Konzentrationen den Erwartungen gemäß geringer als in den Meerwasserproben.

Daraoui et al. fanden in Proben, genommen im August 2009, Verhältnisse zwischen $0,02 - 28 \times 10^{-6}$, verteilt über den Ärmelkanal und der Nordsee (Daraoui et al. 2016). Dabei wurden die höchsten Iod-129 Aktivitätskonzentrationen (bis $674 \text{ mBq} \times \text{m}^{-3}$) um La Hague herum gefunden, wobei auch entlang der Küste des europäischen Festlands deutlich erhöhte Verhältnisse im Bereich von

10^{-6} gemessen wurden. Auch die Verhältnisse von Michel et al., welche 2005 eine ähnliche Kartierung der Nordsee durchgeführt haben, befinden sich innerhalb des Bereichs von $0,02 - 3,2 \times 10^{-6}$ (Michel 2005).

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen den Einfluss der Wiederaufarbeitung auf das Verhältnis von Iod-129/127. Für das Iod-129 ergeben sich daher Massenkonzentrationen im Bereich von $1,0 - 7,0 \times 10^{-11} \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$. Die gemessenen Iod-129/Iod-127 Verhältnisse befinden sich folglich im Bereich von $1,5 - 4,1 \times 10^{-6}$, was mit den bereits verfügbaren Ergebnissen in Einklang steht. Geringere Verhältnisse sind in der Nähe der Wiederaufarbeitungsanlage bei Sellafield auch nicht zu erwarten, da die Freisetzung von Iod-129 seit 2005 jedes Jahr konstant bei $0,1 - 0,4 \text{ TBq}$ ($15 - 60 \text{ kg}$) lag. In ihrer zusammenfassenden Arbeit haben Chen et al. auf Basis einer vereinfachten Betrachtung der Wassermengen das gesamte Iod-129 Inventar in den Ozeanen geschätzt (Chen et al. 2016). Dabei beurteilen sie den Einfluss der Wiederaufarbeitung als entscheidend, da ausgehend von den Anlagen in Sellafield und La Hague der anthropogene Iod-129 Anteil im ganzen Nordatlantischen Ozean und im Arktischen Ozean nachweislich um mehrere Größenordnungen erhöht ist.

6.2.2 Einfluss der Spezies auf die Verteilung im Meer und in der Atmosphäre

Während die analysierten Wasserproben die zu erwarteten Iod-129/127 Verhältnisse widerspiegeln, zeigen die berechneten Iodat/Iodid Verhältnisse beider Isotope klare Unterschiede zu bisherigen Arbeiten. In Tabelle 6.6 sind die gemessenen Verhältnisse im Vergleich zu den Daten von Hölzer und Hou et al. dargestellt (Hölzer 2018, Hou et al. 2009).

In den zwei bereits vorhandenen Datensätzen von Hölzer und Hou et al. lässt sich ebenfalls eine große Streuung erkennen, jedoch weisen beide Arbeiten darauf hin, dass das im Meer vorliegende Iod hauptsächlich als Iodat vorliegt. Dieses Ergebnis ist dabei sowohl für das stabile als auch für das radioaktive Iod konsistent. Für Iodat/Iodid-127 liegen die Spannweiten bei Hölzer zwischen 2,7

und 7,4 und bei Hou zwischen 0,27 und 9,1; für Iodat/Iodid-129 liegen die Werte bei Hölzer zwischen 1,0 und 4,5 und bei Hou zwischen 0,28 und 2,0. Somit ergeben sich, berechnet auf den jeweiligen Datensatz, Mittelwerte (Iod-127 Verhältnisse und Iod-129 Verhältnisse) von 4,5 und 2,5 für Hölzer, bzw. 2,9 und 0,95 für Hou. Bei der Betrachtung der gesamten Daten beider Autoren wird deutlich, dass sich die Verhältnisse der Iodisotope um einen Faktor von zwischen 1,8 (Hölzer) und 3,0 (Hou) voneinander unterscheiden.

Tabelle 6.6: Vergleich der Ergebnisse der Iodat/Iodid Verhältnisse von X. Hou, A. Hölzer mit den Ergebnissen dieser Arbeit (Hölzer 2018, Hou et al. 2009).

Iodate/Iodide ratio	Iodine-127			Iodine-129		
	<i>Hou</i>	<i>Hölzer</i>	<i>Köhler</i>	<i>Hou</i>	<i>Hölzer</i>	<i>Köhler</i>
Samples N	42	10	8	42	10	8
Lowest value	0.01	2.7	0.18	0.01	0.66	0.24
Highest value	9.1	7.4	2.4	2.0	4.5	0.87
Mean	2.9	4.4	1.2	0.95	2.3	0.52
Standard dev. ±	1.9	1.4	1.0	0.43	1.2	0.21
Rel. Standard dev.[%]	66	33	86	46	52	41

Bei Verwendung des Mittelwertes über alle Iodat/Iodid Verhältnisse, die in dieser Arbeit bestimmt wurden, passt das Ergebnis mit einem Faktor von 2,3 gut in die bisherige Datenlage hinein. Jedoch muss dabei berücksichtigt werden, dass die Schwankungen der untersuchten Proben, insbesondere im Hinblick auf die Iodat/Iodid-127 Werte sehr groß sind. So ergeben sich für die Proben 4, 8, 10, 11 ein mittleres Verhältnis von 2,1 für Iod-127 und 0,57 für Iod-129; bei den Proben 13, 14, 15, 18 sind die Verhältnisse bei 0,27 für Iod-127 und 0,47

für Iod-129. Wird hierbei angenommen, dass es sich nicht um natürliche Schwankungen, sondern um zwei sich voneinander unterscheidende Datensätze handelt, führt das zu Unterschieden zwischen den Isotopen um Faktoren von 3,7 und 0,57 für die beiden Fraktionen. Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass es klare Diskrepanzen zwischen den Iodisotopen gibt, jedoch wird auch eine große Spannbreite bezüglich des Ausmaßes sichtbar.

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, ergibt sich eine Variabilität zwischen den Iodspezies aufgrund der klimatischen Bedingungen. In den äquatorialen Breitengraden wird vermehrt das Iodid als primäre Spezies identifiziert, wohingegen ab 60° nördlicher Breite die Spezies Iodat dominiert (Chance et al. 2014, Sherwen et al. 2019). Von den potentiellen Einflussfaktoren, die untersucht wurden, zeigte die Temperatur, gefolgt vom Nitratgehalt des Wassers, den größten Einfluss auf die auftretende Iodspezies. Für eine globale Betrachtung ist diese Aussage hilfreich, dennoch erklärt sie nicht die hohen Streuungen innerhalb der von Hölzer, Hou und in dieser Arbeit erhobenen Datensätze. Potentielle Erklärungen dafür sind die Nähe zur Küste, welche eine Veränderung der Spezies aufgrund von Bildung und Zersetzung von DOI hervorruft, sowie die Wechselwirkungen des Iods mit Meeresalgen, welche Iod in ihren Stoffkreislauf einbauen (Ball et al. 2010, Wong and Cheng 2001).

Über die Oxidationsprozesse im Meerwasser finden sich wenige Literaturquellen, welche sehr unterschiedliche Oxidationsraten von Iodid zu Iodat an (zwischen 4 und 670 nmol \times l⁻¹ pro Jahr) angeben, wodurch sich berechnete Iodid-Lebensdauern von wenigen Monaten bis 40 Jahren ergeben (Chance et al. 2014, Luther et al. 1995). Wenn von einer langsamen oder gar blockierten direkten Oxidation von Iodid zu Iodat ausgegangen wird, dann deuten die gemessenen Iodat/Iodid-129 Verhältnisse darauf hin, dass Iod-129 als Iodid aus der Wiederaufarbeitung entlassen wird.

Den nicht zu vernachlässigenden Einfluss der Reemission von gasförmigem Iod-129 aus Meerwasser wurde von Reithmeier et al. schon 2006 postuliert

(Reithmeier et al. 2006). So wird in diesem Artikel die jährliche Freisetzung von Iod-129 aus Meerwasser von 180 GBq für das Jahr 2004 genannt, welche zu diesem Zeitpunkt fast der gesamten atmosphärischen Emissionen von Sellafield und La Hague entspricht. Als Grundlage für diese Berechnungen wird eine konstante Iodkonzentration in der Troposphäre von $3,5 \text{ ng} \times \text{kg}^{-1}$ angenommen, beruhend auf einer Gleichgewichtssituation, bei welcher Emissions- und Depositionsraten gleich sind. Bei einer mittleren Iodkonzentration im Meerwasser von $47 \text{ } \mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ errechnet sich somit eine jährliche Emission von $2 \times 10^9 \text{ kg}$. Eine weitere Annahme ist eine mittlere Lebensdauer des Iods in Luftsauerstoff von 15 Tagen, basierend auf der Summe von mittlerer Lebensdauer des Methyljodids (3 Tage) und der mittleren Lebensdauer der aus diesem Prozess entstehenden

Iodverbindungen (12 Tage). Da diese Berechnungen auf einem Gleichgewicht beruhen, jedoch schon von Saiz-Lopez et al. wenige Jahre später bewiesen wurde, dass die Iodkonzentration in der Atmosphäre kontinuierlich steigt, kann angenommen werden, dass mehr Iod-129 aus Meerwasser in die Atmosphäre reemittiert wurde.

Über die Folgen des Auslasses als Iodid kann in dieser Arbeit nur theoretisch berichtet werden. Entsprechend der bereits in Kapitel 2.1.1 thematisierten Iodchemie, kann Iodid durch den Abbau von Ozon zur Hypoiodigen Säure und weiterhin zum elementaren zweiatomigen Iod umgewandelt werden (Cuevas et al. 2018, Saiz-Lopez et al. 2012). Angenommen der Tatsache, dass Iod-129 als Iodid freigesetzt wird, könnte folglich der beschriebene Reaktionspfad ermöglicht werden, wodurch sich größere Mengen an leichtflüchtigen Verbindungen des radioaktiven Iodisotops bilden würden.

Abbildung 6.2 ist der Arbeit von Carpenter et al. nachempfunden und beschreibt diese Reaktionen (Carpenter et al. 2013). Anhand des Schemas wird deutlich, dass die an der Meeresoberfläche vorhandene Iodspezies entscheidet, ob Ozon abgebaut wird. Während Iodid als Nukleophil eine hohe Reaktivität aufweist und

somit mit der positiven Partialladung des Ozons reagieren kann, ist dieser Reaktionspfad dem Iodat verwehrt. Die elektronenziehenden Sauerstoffatome führen zu einer positiven Partialladung am Iodat, wodurch die Reaktivität gesenkt wird. Des Weiteren ist eine weitere Oxidation des bereits in der Oxidationsstufe +V vorliegenden Iods unter den im Meerwasser gegebenen Bedingungen unwahrscheinlich (Standardpotential des Iodats liegt bei 1,13). Es sollte dabei aber bedacht werden, dass die Produkte dieser Reaktion sowohl in der Flüssigphase verbleiben, als auch in die Gasphase übergehen können. Insbesondere die reaktive Hypoiodige Säure wird schnell durch Folgereaktionen wieder zersetzt.

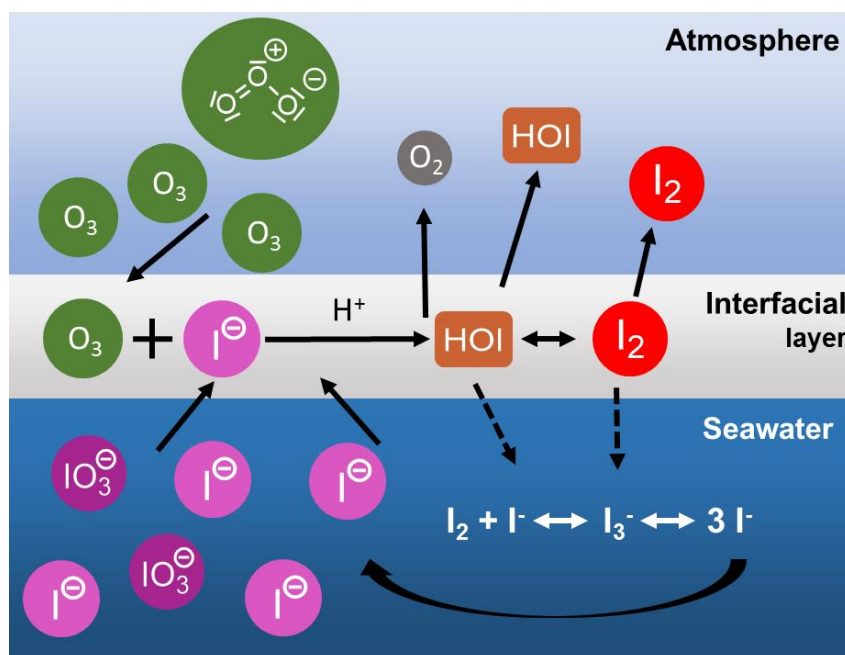


Abbildung 6.2.: Darstellung des Ozon-Abbaus durch die Reaktion mit Iodid.

An der Meeresoberfläche kann Ozon mit Iodid reagieren, wodurch Hypoiodige Säure und in einem weiteren Reaktionsschritt I_2 entsteht. Die Pfeile beschreiben die Herkunft und Reaktionspfade; die nicht durchgängigen Pfeile stehen für die anteilige Lösung der Reaktionspartner im Meerwasser. (Abbildung nach (Carpenter et al. 2013)).

Aufgrund der großen Unsicherheiten sowohl in der Bestimmung der stabilen, als auch der radioaktiven Iodspezies müssen die Ergebnisse und die Schlussfolgerungen kritisch betrachtet werden. Ein Grund für die großen Unsicherheiten der Messwerte ist die natürliche Homogenität des Probenmaterials. Die untersuchten Wasserproben dieser Arbeit wurden direkt an Ufern und Flüssen genommen, sodass die in Kapitel 2.1.1 beschriebenen großen Variationen der Iodspezies auch durch die Effekte an den Küstenregionen hervorgerufen sein können. Die Reduktion des Iodats aufgrund von Wechselwirkung mit gelöster organischer Substanz ist eine mögliche Erklärung für die gefundenen Beobachtungen, welche jedoch nicht verifiziert wurde. Des Weiteren ist auch ein Einfluss der mikrobiellen Aktivität, trotz der direkten Filtration der Wasserproben vor Lagerung und chemischer Aufarbeitung nicht auszuschließen.

7. Ergebnisse und Diskussion: Boden

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Bodenexperimente beschrieben und nachfolgend diskutiert. In 7.1 und 7.3 werden die Ergebnisse der Säulenexperimente thematisiert und die beobachtete Migration im Hinblick auf die verschiedenen Bodenzonen erklärt. Um die im Boden stattfindenden Redoxprozesse zu verstehen, sind in 7.2 die Ergebnisse der Speziationsexperimente dargestellt und werden in 7.4 hinsichtlich der zugrundeliegenden chemischen Prozesse diskutiert.

7.1 Ergebnisse des Langzeitsäulenexperiments

Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.1 als prozentualer Anteil des gesamt detektierten Iod-125 Tracers in allen Segmenten jeder Bodensäule dargestellt. Die analysierten Bodensäulen wurden in neun Segmente von 0 – 2 cm (Oberfläche der Bodensäule, in direktem Kontakt mit der Umgebungsluft) bis 16 – 18 cm (unteres Ende der Bodensäule; in direktem Kontakt mit der Porenwasserlösung) geteilt. Letztere zeigen erwartungsgemäß die höchsten detektierten Iod-125 Aktivitäten. Unsicherheiten der berechneten prozentualen Anteile beziehen sich auf die Standardabweichungen der Mittelwerte der homogenisierten Triplets für die einzelnen Segmente.

Die mittlere Aktivität pro Säule lag bei $2050 \text{ kBq} \pm 369 \text{ kBq}$, jedoch ohne erkennbaren Trend zwischen den Säulen und dem Zeitpunkt der Probenahme. Anhand dieses Wertes lässt sich eine gewisse Homogenität trotz der ungestörten Bodenmatrix erkennen.

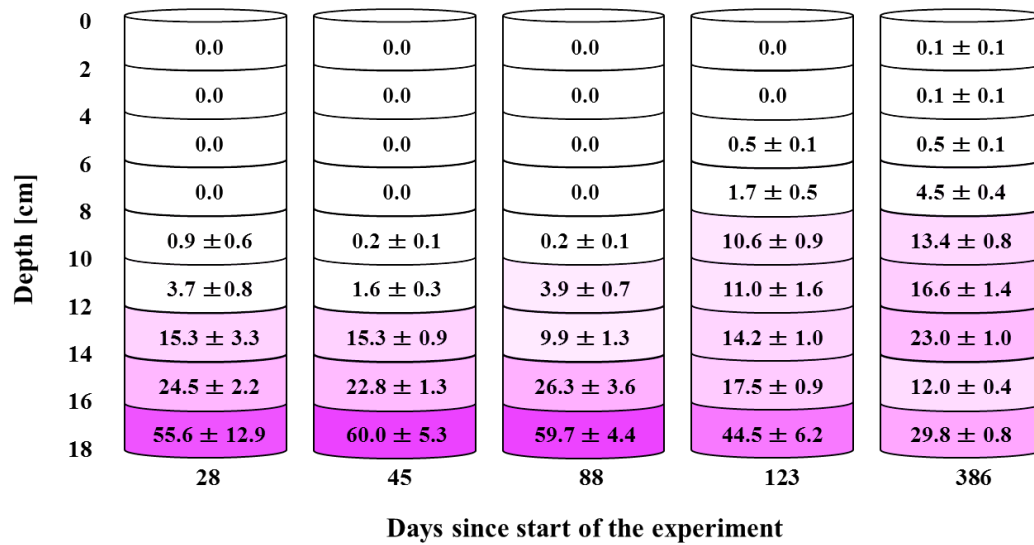


Abbildung 7.1.: Ergebnisse des Säulenexperiments.

Dargestellt sind die prozentualen Anteile des Iods berechnet auf die Gesamtaktivität der jeweiligen Säule für Zwei-Zentimeter-Segmente. Die Schicht 16-18 cm befand sich im direkten Kontakt zur getracerten Porenwasserlösung. Nach 28, 45 und 88 Tagen konnte kein Iod in den Schichten oberhalb von 8 cm, ausgehend von der Oberfläche, detektiert werden, was auf die Ausbildung einer durch die Kapillarkraft limitierte Grenzschicht hindeutet. Nach 123 und 386 Tagen wurde Iod auch bis 4 cm, bzw. an der Oberfläche detektiert. Anhand der nach 386 Tagen genommenen Säule wird deutlich, dass eine weitere Verlagerung, beruhend auf der Formation volatiler Iodverbindungen, stattgefunden hat.

Nach 28 Tagen Kontakt zur Tracerlösung kann anhand der gemessenen Aktivität eine klare Migration des Iods beobachtet werden. In den Segmenten 12 – 14 cm und 14 – 16 cm, welche oberhalb des Flüssigkeitslevels liegen, befinden sich knapp 40 % des gesamten Iods, was ein direkter Beweis für den schnellen kapillaren Aufstieg darstellt. Über das ungestörte Porensystem kann das Iod im Porenwasser migrieren und sich somit in den ersten Zentimetern der Bodensäule verteilen. Selbst in den höher gelegenen Segmenten 8 – 10 cm (0,92 % ± 0,63 %) und 10 – 12 cm (3,7 ± 0,81 %) können relativ gut detektierbare Mengen an Iod-125 gefunden werden. Oberhalb dieser Schicht befinden sich die Zählraten innerhalb des Untergrundes des Natrium-Iodid-Detektors.

Die Bodensäulen, welche 45 und 88 Tage nach Start des Experiments untersucht wurden, unterscheiden sich hinsichtlich der prozentualen Verteilung des Iods kaum von der ersten Säule nach 28 Tagen. Eine sichtbare Änderung zeigt das Segment zwischen 12 – 14 cm nach 88 Tagen, in welchem, im Gegensatz zu den anderen Säulen, 5,4 % weniger Iod detektiert wurde. Jedoch ist bei allen Säulen die klare Limitierung der messbaren Aktivität in 8 – 10 cm feststellbar.

Die eindeutige Grenzschicht bei 8 – 10 cm findet sich in der Säule, welche nach 123 Tagen genommen wurde, nicht mehr. Zwei neue Effekte können nach dieser Zeit beobachtet werden: Zum einen die messbaren Aktivitäten in den Segmenten 4 – 6 cm ($0,5 \pm 0,1$ %) und 6 – 8 cm ($1,7 \pm 0,5$ %), zum anderen die homogene Verteilung in den Segmenten zwischen 8 – 16 cm, welche alle zwischen 10,6 % und 17,5 % liegen. Die entsprechend erhöhten prozentualen Anteile im mittleren Bereich der Säule bewirken eine Reduktion der Anteile im Segment, welches direkt mit der Lösung in Kontakt steht auf 44,5 %.

Die letzte Bodensäule wurde 86 Tagen nach der letzten Auffüllung des Flüssigkeits-Reservoirs untersucht. Ein wenig länger als ein Jahr nach Beginn des Experiments (386 Tage) verschiebt sich das gesamte Verteilungsmuster weiter in Richtung der höheren Segmente. Insbesondere der prozentuale Anteil des Segments 6 – 8 cm muss hervorgehoben werden, welcher nach dieser Zeit bei $4,5 \pm 0,4$ % liegt. Selbst an der Oberfläche kann, trotz Verlust von Detektionseffizienz infolge des Zerfalls des Iod-125 Tracers, eine geringe Menge an Aktivität gefunden werden. Das Segment zwischen 16 – 18 cm, welches zuvor mit der Lösung in Kontakt gestanden hat, weist nur noch 29,8 % der Säulenaktivität auf, wohingegen nun in den Segmenten zwischen 8 – 16 cm knapp 65 % der Gesamtsäulenaktivität zu finden ist. Somit bestätigt auch die zuletzt beprobte Säule die Beobachtung der Migration mit dem aufwärts gerichteten Wasserstrom über den gesamten Zeitraum.

7.2 Ergebnisse der Sorptionsexperimente und Extraktionen

7.2.1 Ergebnisse der Batchexperimente

Anhand bereits vor dieser Arbeit durchgeführter Sorptionsexperimente mit den RefeSol 1 – 4 konnten für alle Böden die Sorptionskapazitäten in Abhängigkeit der Zeit und der applizierten Spezies ermittelt werden. Die ermittelten Werte sind als prozentuale Anteile des gesamt hinzugegebenen Iodats bzw. Iodids angegeben, die über den Iod-125 Tracer bestimmt wurden (Abbildung 7.2 und (Köhler et al. 2019)).

Nach einer Kontaktzeit von 24 h mit der Iodatlösung zeigen die vier Referenzböden charakteristische Unterschiede in der adsorbierten Menge. RefeSol 3 weist nach der kurzen Kontaktzeit mit 40,6 % den höchsten adsorbierten Anteil auf, während bei RefeSol 4 nur 11,1 % des hinzugegebenen Iodats adsorbiert wurde. Knapp ein Viertel der Gesamtmenge wurde von RefeSol 1 und 2 adsorbiert (24,2 % und 27,6 %).

Der zeitliche Einfluss auf die Sorption wird durch die Betrachtung nach einer Kontaktzeit von 30 d deutlich. Die adsorbierten Anteile liegen nach knapp einem Monat bei allen Böden bei über 60 %. RefeSol 3 weist mit 85,2 % immer noch die höchste Sorptionskapazität auf, wogegen RefeSol 4 mit knapp 83,8 % nur leicht weniger sorbiertes Iod zeigt. Die beiden anderen Böden weisen nach der langen Kontaktzeit die geringsten Anteile auf, wobei besonders RefeSol 1 mit einer geringen Sorption von unter 62,5 % auffällt. Entsprechend dieser Anteile zeigt sich im Verlauf eines Monats eine Erhöhung des adsorbierten Iods in den untersuchten RefeSol-Böden 1 – 4 von 200 bis 800 %.

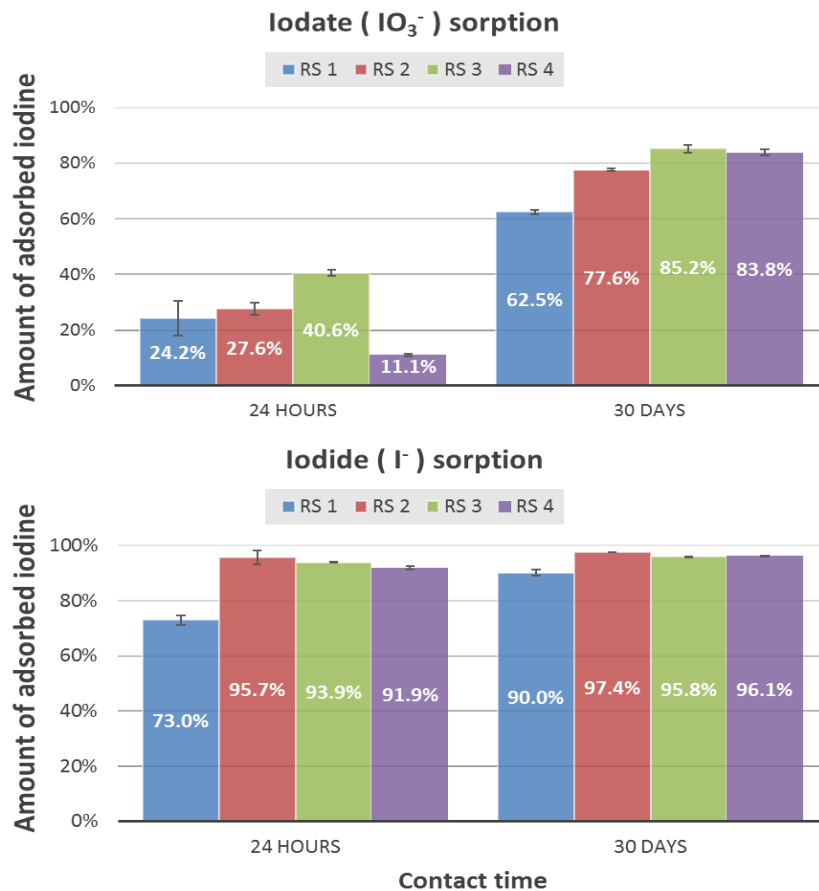


Abbildung 7.2.: Ergebnisse der Batchexperimente zur Iodadsorption.

Dargestellt sind die gemessenen prozentualen Anteile der zugegebenen Iodkonzentration (10^{-5} M) für alle RefeSol-Böden nach 24 h und 30 d als Säulendiagramme. Iodat zeigt nach 24 h eine geringe Sorption und erreicht erst nach 30 d den Bereich von bis zu 90 % adsorbiertem Anteil. Iod hingegen zeigt bereits nach 24 h eine hohe Sorption. Diese Beobachtung spricht für eine langsamere Reaktion des Iodats im Vergleich zum Iodid, was auf den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der beiden Verbindungen beruht (Köhler et al. 2019).

Beim Vergleich mit den mit Iodid versetzten Böden zeigen sich eindeutige Unterschiede. Besonders die anteilige Sorption nach 24 h, welche beim Iodid für alle Bodentypen bei über 70 % liegt, ist ein Hinweis auf andere physikochemische Adsorptionsprozesse. Somit ist die gesamte Sorption bei Applikation als Iodid nach 24 h für jeden RefeSol höher als bei der Applikation von Iodat nach 30 d.

Entsprechend der sich unterscheidenden Bodeneigenschaften, weist RefeSol 1 auch hier den niedrigsten sorbierten Anteil auf (73 %), während RefeSol 2 - 4 alle vergleichbar hohe Sorptionen aufweisen (95,7 %, 93,9 %, 91,9 %). Hervorzuheben ist die annähernd komplette Aufnahme des hinzugegebenen Iodids in den Böden, trotz der kurzen Kontaktzeit.

Während für die Böden, welche in Kontakt mit Iodat waren, sich nach 30 d eine klare Erhöhung der adsorbierten Anteile feststellen lässt, zeigen die mit Iodid in Kontakt gebrachten Böden nur geringe Veränderungen. Diese Beobachtung spiegelt den bereits hohen sorbierten Anteil wider, wodurch nur noch geringe Mengen des in Lösung verbliebenen Iodids aufgenommen werden können. Eine Ausnahme ist RefeSol 1, welcher innerhalb des 30 d Zeitraums eine Adsorption von 90 % des gesamten Iodids aufweist. Dieses Verhalten tritt für diesen Bodentyp unabhängig von der zugefügten Spezies auf.

7.2.2 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion

Um eine genaue Aussage über die im Boden vorliegenden Iodspezies zu erhalten, wurden im Rahmen der vorhergegangenen Masterarbeit das Schema zur sequentiellen Extraktion entwickelt und getestet (Köhler 2016). Die Extraktionen wurden sowohl für Iodat als auch für Iodid, sowie für die auch schon bei den Sorptionsbestimmungen verwendeten Zeiträume von 24 h und 30 d durchgeführt. Die prozentualen Anteile beziehen sich bei dieser Betrachtung auf die Anteile des gesamt sorbierten Iodats bzw. Iodids für die jeweiligen Fraktionen und entsprechende Zeiträume (Köhler et al. 2019).

Die extrahierten Fraktionen nach der Zugabe des Iods als Iodat zeigen charakteristische Muster (Abbildung 7.3.: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für Iodat.). Nach kurzer Kontaktzeit von 24 h wurden beträchtliche Anteile des zuvor adsorbierten Iods durch schwache Extraktionsmittel wieder gelöst. Die durch Extraktion mit deionisiertem Wasser (29,8 – 47,6 %) und einem Puffersystem (weitere 12,2 – 21,1 %) gewonnenen Fraktionen werden als leicht-lösliche Anteile

bezeichnet, da sie weiterhin als mobil betrachtet werden können. Entsprechend dieser Klassifizierung werden bei kurzer Kontaktzeit nur 32 – 58 % des Iodats an die RefeSol-Böden gebunden. Korrelierend mit dem im Boden vorhandenen Kohlenstoffanteil C_{org} befinden sich für RefeSol 3 und 4 die größten extrahierten Anteile in der durch NaOH extrahierten Fraktion (40,7 % und 63,9 %). RefeSol 1 und 2 weisen in dieser Fraktion 19,8 % bzw. 31,7 % des Gesamtiods auf.

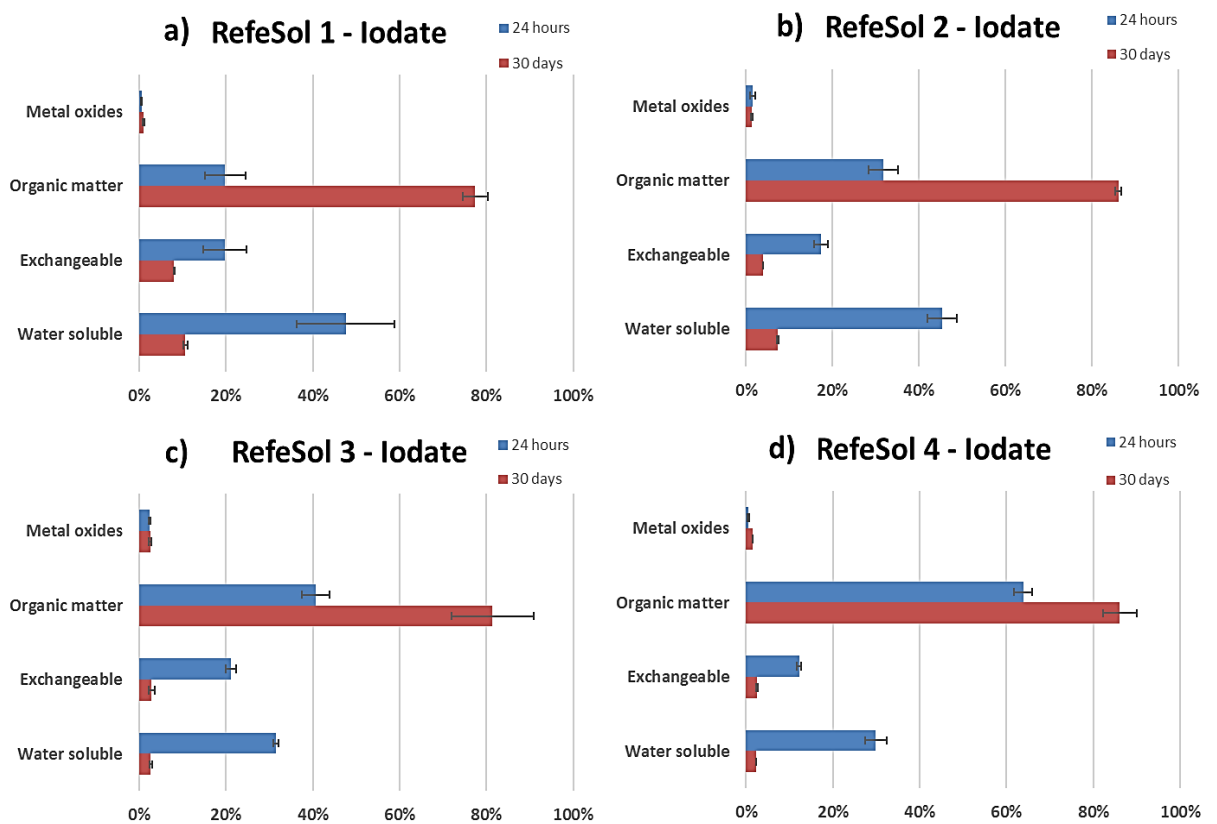


Abbildung 7.3.: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für Iodat.

Dargestellt sind die Fraktionen der sequentiellen Extraktion für Iodat als prozentualer Anteil des sorbierten Iods für alle RefeSol Böden nach 24 h und 30 d. Während nach 24 h viel Iodat in den leicht extrahierbaren Fraktionen gefunden wurde, konnte nach 30 d der größte Anteil mit der Organik Fraktion extrahiert werden. Es zeigt sich ein klarer Unterschied in den Extraktionsmustern, was auf zunächst schwache Bindungsformen des Iodats hindeutet, welches aber durch die Bildung anderer Spezies stärkere Bindungen eingehen kann (Köhler et al. 2019).

In den ersten drei extrahierten Fraktionen (wasserlöslich, ionisch und an organischer Substanz gebunden) wurden 87,1 % bis knapp 100 % extrahiert. Entsprechend gering ist der Anteil, welcher in der Metalloxid-Fraktion gefunden wurde. Nur 2,4 %, bzw. 0,5 % (RefeSol 3 und 4) des zuvor adsorbierten Iods wurden durch den finalen Extraktionsschritt wieder gelöst.

Ähnlich der am Boden adsorbierten Gesamtmenge, findet sich für Iodat bei einer Kontaktzeit von 30 d eine klare Verschiebung im Extraktionsmuster. Die Anteile des leicht-löslichen Iods, zuvor die größte Fraktion, sinkt durch die lange Kontaktzeit auf 4,7 – 18,6 %, was eine Reduktion um einem Faktor 4 – 8 bedeutet. Diese Beobachtung zeigt den Aufbau von stärkeren Bindungen des Iodats an den Boden durch eine längere Kontaktzeit, was besonders deutlich bei der Betrachtung der Fraktion der organischen Substanz wird. Die extrahierten Anteile sind hierbei nach 30 d auf 77,4 % bis 86,1 % gestiegen. Die Erhöhung der extrahierten Anteile für RefeSol 1 ist mit dem Faktor 3,9 am höchsten und für RefeSol 4 mit einem Faktor von 1,3 am niedrigsten.

Das Iodat in der metalloxidischen Fraktion bleibt auch nach einer längeren Kontaktzeit unverändert niedrig bei 1,0 – 2,5 % (RefeSol 1 und 3), begründet in den ähnlich großen Anteilen der vorangegangenen Extraktionsschritte. Anhand des sich über die Zeit verändernden Extraktionsmusters wird deutlich, dass organische Iodverbindungen aus dem zuvor in Lösung vorliegenden oder nur leicht gebundenen Iodat gebildet werden. Dieser Prozess deutet auf eine Umwandlung der vorliegenden Spezies und Bindungsformen hin, insbesondere der Reduktion des Iodats zu reaktiveren Spezies.

Der sichtbare Trend, welcher anhand der schnelleren Adsorption des Iods bei Zugabe als Iodid gesehen werden kann, spiegelt sich auch im Extraktionsmuster und den jeweiligen Anteilen der Fraktionen wider (Abbildung 7.4.: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für Iodid.). Ähnlich der Zugabe von Iodat und einer Kontaktzeit von 30 d, weist das Iodid schon nach 24 h ein klar definiertes

Extraktionsmuster mit sehr hohen Anteilen in der organischen Fraktion auf (83,3 – 88,2 %), wohingegen die restlichen Fraktionen sehr wenig Iod aufweisen (0,7 – 11,6 %).

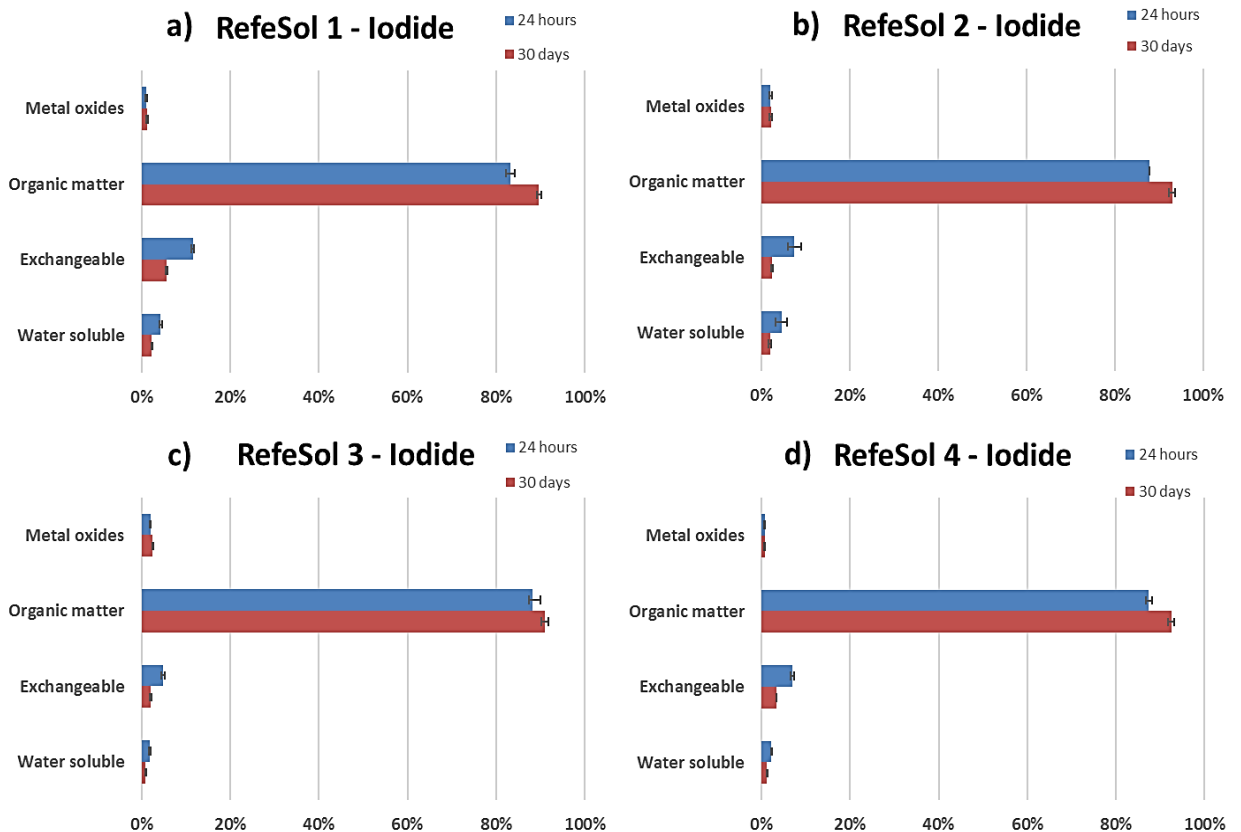


Abbildung 7.4.: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für Iodid.

Dargestellt sind die Fraktionen der sequentiellen Extraktion für Iodid als prozentualer Anteil des sorbierten Iods für alle RefeSol Böden nach 24 h und 30 d. Bereits nach 24 h befindet sich für alle Referenzböden der Großteil des Iods in der Fraktion der organischen Substanz. Im Vergleich zum Iodat findet sich keine Veränderung des Extraktionsmusters, was auf einen schnellen Sorptionsmechanismus hindeutet. Aufgrund der eindeutigen Assoziation mit der organischen Substanz kann auf eine nukleophile Substitution des reaktiven Iodids geschlossen werden (Köhler et al. 2019).

Erwartungsgemäß sinken die Anteile in den leicht-löslichen Fraktionen bei längerer Kontaktzeit von 30 d, während die Anteile in der organischen und metall-

oxidischen Fraktion steigen. Dennoch verändert sich das Extraktionsmuster, welches sich nach 24 h Kontaktzeit ausgebildet hat, nur geringfügig um wenige Prozente in den entsprechenden Fraktionen. Für RefeSol 3 zeigt sich dabei die geringste Reduktion der leicht-löslichen Fraktionen von 6,7 % auf 3,1 %, während bei RefeSol 1 entsprechende Veränderung mit einer Reduktion von 16,0 % auf 8 % am deutlichsten ausfällt. Bemerkenswert ist der dabei im Mittel um einen Faktor 2 reduzierte Anteil, unabhängig vom verwendeten RefeSol-Boden.

7.2.3 Auswertung der EXAFS und XANES Spektren

Während die sequentielle Extraktion eine indirekte Methode zur Speziesbestimmung darstellt, können die im Boden vorliegenden Iodspezies durch die Verwendung von XAS auch einer direkten qualitativen Betrachtung unterzogen werden. Aufgrund der verwendeten Röntgenstrahlung ergibt sich ein Summensignal über das im Boden befindliche Iod. Somit kann die dominante Iodspezies bestimmt werden, jedoch können hierbei potentielle Informationen über sekundäre chemische Bindungsformen durch den vom primären Signal erzeugten Untergrund verloren gehen. Die für EXAFS und XANES Messungen benötigten Iodkonzentrationen liegen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} mol \times kg $^{-1}$, was ungefähr 12 bis 120 ppm entspricht. Aufgrund der geringen Sensitivität, werden Analysen von natürlichen Proben nur mithilfe von erhöhter Einstrahlintensität und langer Messzeit der Proben, sowie der Zugabe von Kaliumiodid möglich.

Die in Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6 dargestellten Fourier-transformierten Größen (FTM-Signale) beschreiben „pseudo“ radiale Verteilungsfunktionen um das Iod herum, und zeigen in der Referenzprobe (Kaliumiodid) einen Peak bei 2,8 Å. „Pseudo“ erklärt in diesem Zusammenhang, dass die radialen Abstände nicht über die Phasenverschiebung korrigiert wurden. Das bei 2,8 Å detektierte Signal sollte durch die Rückstreuung der nächstliegenden Koordinationssphäre, bestehend aus sechs Kalium-Atomen, bei 3,52 Å sein (Cortona 1992). Jedoch weist ein auf dieser Struktur angewendeter Fit nur 5,3

Kalium-Atome mit einem Abstand von 3,42 Å auf, was erheblich kürzer ist als erwartet. Dies deutet auf eine anteilige Hydratisierung des verwendeten Kaliumiodid-Pulvers. Um einen genaueren Fit der Amplitude in k-Richtung zu erhalten, wurde das Spektrum mit möglichen K-O Bindungen angepasst (Funke et al. 2005). Mit einer Anpassung von sieben Sauerstoff-Atomen bei 3,59 Å findet sich eine gute Übereinstimmung mit der lokalen Struktur hydratisierter Iodid Phasen (Louer et al. 1973).

Für die mit Iodid versetzten Proben, in Abbildung 7.5 mit P1 – 3 dargestellt, zeigt sich ein FTM-Signal, welches mit fünf oder sechs Sauerstoff-Atomen gefittet bei 3,54 – 3,56 Å liegt. Dieses Signal entspricht der lokalen Struktur des in Wasser vorliegenden Iodid-Ions, welches auch zuvor mittels EXAFS der Iod-K-Kante bestimmt worden ist (Tanida and Watanabe 2000). Neben diesem charakteristischen Peak bei 2,8 Å findet sich ein weiteres FTM-Signal bei geringerer Entfernung (1,6 Å). Das Signal stimmt mit der zu erwartenden Entfernung von Iod zu Kohlenstoff überein, was ein Indiz für organische Iodverbindungen ist. Aromatische Iod-Kohlenstoffbindungen weisen Entfernungen von 1,99 – 2,07 Å auf, wohingegen aliphatisch gebundenes Iod deutlich längere Bindungen von 2,15 – 2,16 Å aufweist (Schlegel et al. 2006).

Das in den Bodenproben detektierte Signal weist auf charakteristische Bindungslängen von 2,10 Å bis 2,13 Å hin. Die mittlere Bindungslänge für Iod-Kohlenstoff liegt für das aromatische Iodbenzol bei 2,09 Å, und für das aliphatische Diiodethan bei 2,16 Å (Tabelle 9.6). Die Koordinationszahl liegt für die Bodenproben bei 0,3 – 0,4, wobei die entsprechenden Unsicherheiten um $\pm 30\%$ liegen.

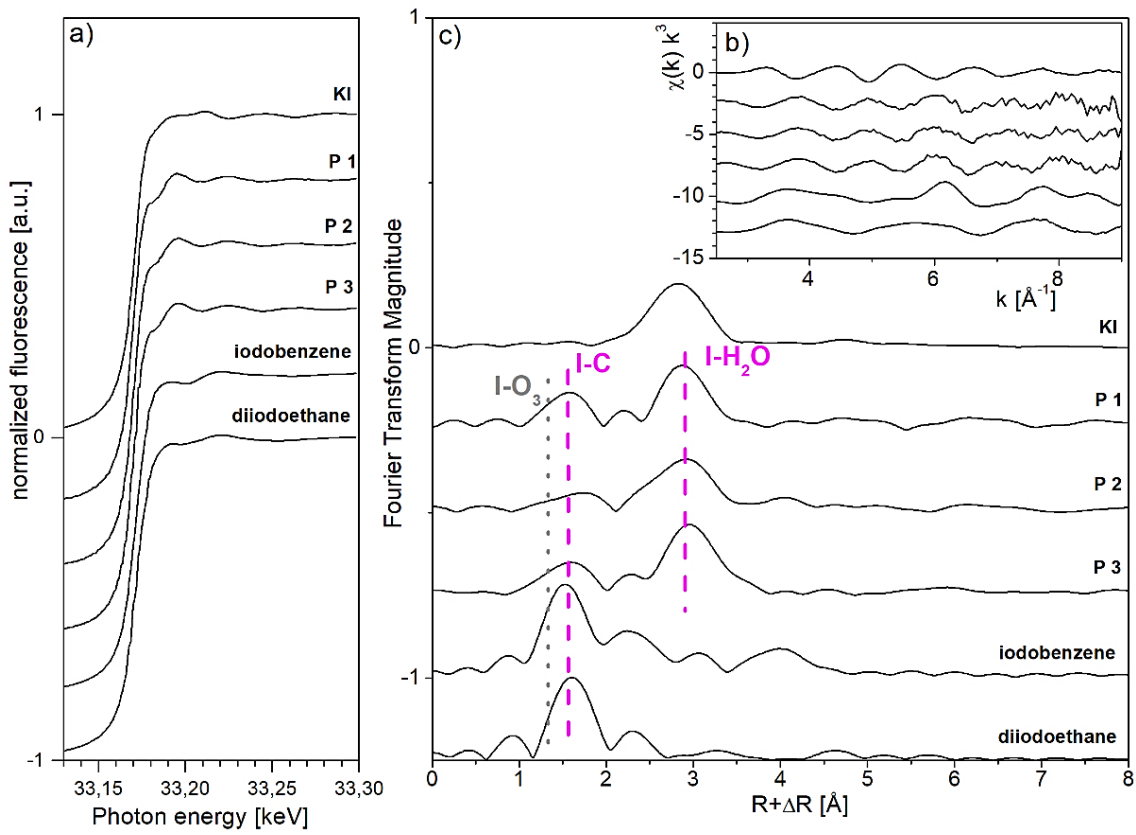


Abbildung 7.5.: Ergebnisse der XAS-Messungen der KI-, Iodbenzol und Diiodethan-Referenz, sowie für die Bodenproben P1 – 3.

Anhand der in a) dargestellten XANES-Spektren kann die Oxidationsstufe von $-I$ des Iods identifiziert werden. Dies ist für alle gemessenen Referenzsubstanzen und für die präparierten Bodenproben konsistent. In b) sind die k^3 gewichteten χ^2 -Spektren dargestellt. Anhand der in c) gezeigten FTM-Signale ergibt sich die Ausbildung von I-C-Bindungen, welche bei genauer Betrachtung weniger dem aliphatisch als vielmehr dem aromatisch gebundenen Iod gleicht. Auch zeigt sich eine anteilige Hydratisierung des verwendeten Kaliumiodid-Pulvers.

In den XANES Spektren des Iodats (Abbildung 7.6) kann der Übergang des emittierten $1s$ Elektrons in die freien Valenzorbitale beobachtet werden. Dieser $1s \rightarrow 4p$ Quadrupolübergang ist charakteristisch für das fünfwertige Iodat und im ersten der beiden Peaks zu sehen, wohingegen der zweite Peak auf die Mehrfachstreuung innerhalb des Iodats zurückzuführen ist.

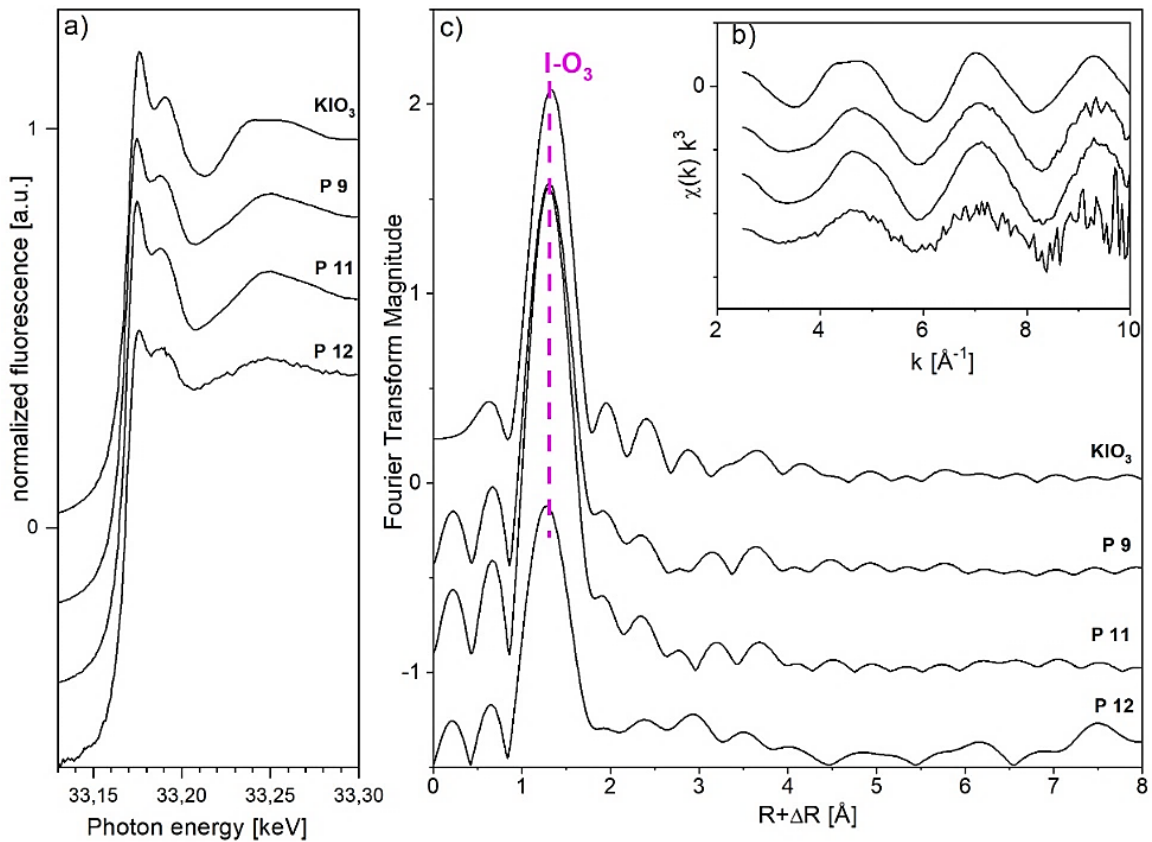


Abbildung 7.6.: Ergebnisse der XAS-Messungen für die KIO₃-Referenz und die Bodenproben P9, P11 und P12.

Anhand der in a) dargestellten XANES-Spektren kann die Oxidationsstufe +V des Iods in der Kaliumiodat Referenz und allen präparierten Bodenproben identifiziert werden. In b) sind die k^3 gewichteten χ^2 -Spektren dargestellt. Die in c) gezeigten FTM-Signale beschreiben deutlich die I-O-Bindungen, jedoch sind im Vergleich zum Kaliumiodid keine I-C-Bindungen zu erkennen. Jedoch muss angemerkt werden, dass das Signal-Rausch-Verhältnis, begründet auf die Messgegebenheiten, relativ schlecht ist, und ein potentielles I-C Signal im Untergrund des I-O Peaks untergehen kann.

Sowohl für die verwendete Kaliumiodat Referenz, als auch für die mit Iodat behandelten Böden, zeigen sich sehr ähnliche Absorptionsspektren. Für die Kaliumiodat Referenz bildet sich ein definierter FTM-Peak bei 1,4 Å aus, welcher durch die drei Sauerstoffatome am Iod erklärt werden kann. Mit einem Abstand von 1,80 Å können 3,1 Sauerstoffatome durch den Schalenfit bestätigt werden

(Tabelle 9.6). Jedoch ist beispielsweise die Koordinationszahl für die Bodenprobe P12 mit nur 2,1 Sauerstoffatomen geringer als für die Referenzsubstanz, was durch die große Unsicherheit innerhalb des FTM-Spektrums bedingt ist. Allgemein weisen alle Böden eine vergleichbare lokale Struktur auf, wodurch anhand der EXAFS-Spektren nur die Iodspezies detektiert werden kann.

7.3 Diskussion: Migration des Iods in oberflächennahen Bodenschichten

Anhand der durchgeführten Säulenversuche ist der mobile Charakter des Iods deutlich zu erkennen. Zwar wurde durch einige vorangegangene Arbeiten zu diesem Thema nachgewiesen, dass sich Iod im Boden bei höheren Konzentrationen ähnlich einem konservativen Tracer verhält. Allerdings wurde das nach oben gerichtete Migrationsverhalten bisher nur anhand von Säulenexperimenten ermittelt, bei denen homogenisierte Böden verwendet wurden (Ashworth et al. 2003, Santschi and Schwehr 2004). Das in anderen Veröffentlichungen gefundene Migrationsverhalten konnte in dieser Arbeit innerhalb der ersten 28 Tage ebenfalls für ungestörte Bodensäulen beobachtet werden. Ohne in direktem Kontakt mit der Bodenlösung zu stehen, findet sich selbst in dem Segment 8 – 10 cm noch Aktivität des Iod-125 Tracers wieder. Dadurch ist der direkte Nachweis eines kapillaren Aufstiegs der Porenwasserlösung gegeben. Entgegen der Erwartung zeigen die einzelnen Säulen, insbesondere innerhalb der ersten 88 Tage, untereinander gute Übereinstimmungen. Werden die Unsicherheiten der Triplets miteinbezogen (Abbildung 7.1.: Ergebnisse des Säulenexperiments.), verändert sich die prozentuale Verteilung des Iods im Boden über diesen Zeitraum kaum. Dieses schnelle Migrationsverhalten konnten auch Ashworth et al. in ihren Säulen nach drei Monaten erkennen, welchem eine Akkumulation der Aktivität in den mittleren Bereichen der Säulen folgte. Verglichen mit Ashworth et al. ist die beobachtete Migration innerhalb dieser Zeiträume auf die Segmente zwischen 8 und 16 cm begrenzt.

Die Flüssigkeitsverteilung innerhalb der durch den Effekt des kapillaren Aufstiegs im Porensystem des Bodens beeinflussten Zone ist charakteristisch für Iod, besonders in Böden mit hohem Sand- und geringem C_{org} -Anteil. Die mit Flüssigkeit gefüllten Poren bieten Migrationswege für das im Porenwasser befindliche Kaliumiodid, sodass eine Verteilung in den Säulen bis zu einer gewissen Höhe stattfinden kann. Diese Grenzfläche befindet sich bei 8 bis 10 cm Tiefe, was bei der maximalen Tiefe von 18 cm knapp der Hälfte der Säule entspricht. Bei Ashworth et al. lag dieser Bereich nach drei Monaten bei 20 bis 30 cm bei einer Gesamthöhe von 50 cm und einem angelegten Flüssigkeitsspiegel bei 45 cm. Die ähnliche maximale Migrationshöhe nach kurzer Kontaktzeit liefert Hinweise auf die Flüssigkeitsverteilung in den untersuchten Bodensäulen. Jedoch muss dabei beachtet werden, dass die verwendeten Böden sich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Abbildung 7.7, welche einer Abbildung aus dem Buch „Seepage hydraulics“ aus dem Jahr 1981 nachempfunden ist, stellt ein allgemeines Schema für die in feuchten Böden stattfindenden hydrologischen Prozesse dar (Kovács 1981).

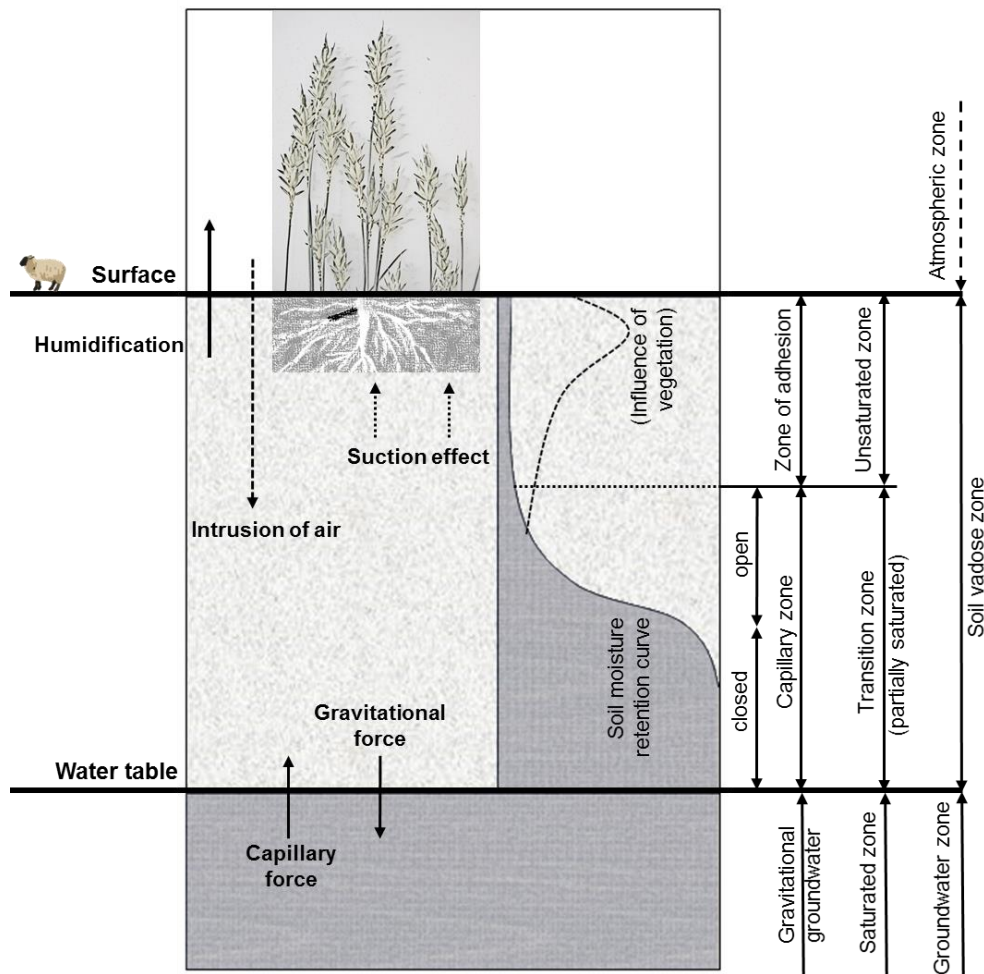


Abbildung 7.7.: Darstellung der Bodenzonen bei konstantem Wasserspiegel.

Bei konstant angelegtem Wasserlevel bildet sich oberhalb der gesättigten Zone die vadoso Zone (Übergangszone), in welcher es durch den Einfluss der Kapillarkräfte und der entgegenwirkenden Gravitation zu (teil-)gefüllten Poren mit Luft und Wasser kommt. In dieser Übergangszone ändert sich das Redoxpotential stark von reduzierend in der gesättigten zu oxidierend in der ungesättigten Zone. Die chemischen Prozesse in der ungesättigten Zone werden vorwiegend durch den Einfluss des Luftsauerstoffs bestimmt (Abbildung nach (Kovács 1981)).

Anhand dieser Abbildung wird deutlich, dass die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sich innerhalb der sogenannten bodenfeuchten Zone befinden. Entsprechend der Saugspannung, welche durch das ungestörte Porensystem

den kapillaren Aufstieg von 18 cm von der Oberfläche hervorruft, bilden sich oberhalb der gesättigten Zone (16 – 18 cm) sowohl eine kapillare als auch eine adhäsive Zone aus. Die kapillare Zone beschreibt den Bereich der Bodensäule, dessen Poren durch den kapillaren Aufstieg gefüllt werden und einen geringeren Feuchtigkeitsgrad verglichen mit der gesättigten Zone aufweisen.

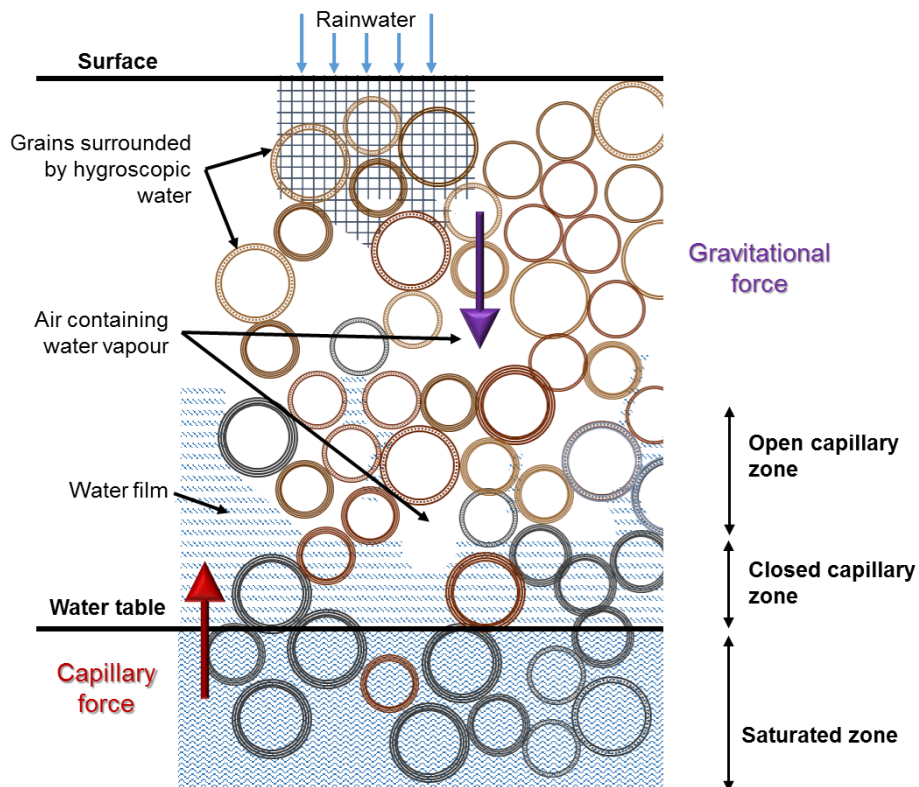


Abbildung 7.8.: Schematische Darstellung der variablen Formen der Bodenfeuchte oberhalb des Grundwasserspiegels.

Aufgrund der Kapillarkräfte kann Wasser entlang eines funktionierenden Porensystems bestimmte Höhen erreichen, welche je nach Bodeneigenschaften variieren können. Während die geschlossene Kapillarkapillare Zone noch stark reduktive Bedingungen aufweist, befinden sich in der offenen Kapillarkapillare Zone eine Mischung aus luft- und wassergefüllten Poren, in welchen das Redoxpotential steigt und somit Oxidationsreaktionen wahrscheinlicher werden (Abbildung nach (Kovács 1981)).

Die Abnahme der Feuchtigkeit innerhalb der kapillaren Zone mit zunehmender Entfernung vom eingestellten Wasserlevel ist von der Bodenbeschaffenheit sowie von der adhäsiven Zone, zu welcher auch eine potentielle Wurzelzone gehört, abhängig. Da die Vegetation bei der Probenahme entfernt wurde, ist die atmosphärische Zone oberhalb der Bodenoberfläche der zweite Faktor, welcher – neben dem eingestellten Wasserlevel – die Feuchtigkeitsverteilung im Boden bestimmt.

Durch die Verwendung des eher sandigen Bodentyps (Tabelle 4.1), kann von einer starken Abnahme der Feuchtigkeit innerhalb der ersten Zentimeter ausgegangen werden. Die beobachtete Iodmigration weist hierbei Übereinstimmungen mit den Beschreibungen der Flüssigkeitsverteilung auf. Die beobachtete Grenzfläche, bis zu welcher das Iod innerhalb der ersten 88 Tage migrieren kann, kann mithilfe des Modells von György Kovács als Übergang zwischen Kapillarzone und ungesättigter Zone identifiziert werden. Die an dieser Grenzfläche vorliegenden Bodenporen weisen sowohl Flüssigkeit, als auch Luft auf. Um die Prozesse in diesen Schichten zu verstehen, hilft Abbildung 7.8.

Oberhalb des direkten Wasserspiegels befindet sich die geschlossene Kapillarzone, in welcher weiterhin durch den Prozess des kapillaren Aufstiegs Flüssigkeit vorhanden ist. Diese Zone weist ebenfalls, ähnlich der gesättigten Zone, reduzierende Bedingungen im Bereich von -200 mV auf. Das im Porenwasser vorliegende Iodid kann innerhalb dieser Zone ungestört transportiert und in den entsprechenden Segmenten sorbiert werden. Diese Migration stoppt an der Grenzfläche, die teilweise mit Luft und Porenwasser gefüllt ist. Grund dafür ist die kapillare Saugwirkung des lufttrockenen Bodens, welche maximal wenige Zentimeter oberhalb der gesättigten Schicht größer ist als die Gravitationskraft. Ein weiterer Aufstieg des Porenwassers über den freien Wasserspiegel hinaus ist daher nur in geringen Mengen durch grenzflächenspezifische Sorptionsprozesse und in Form von Wasserdampf möglich.

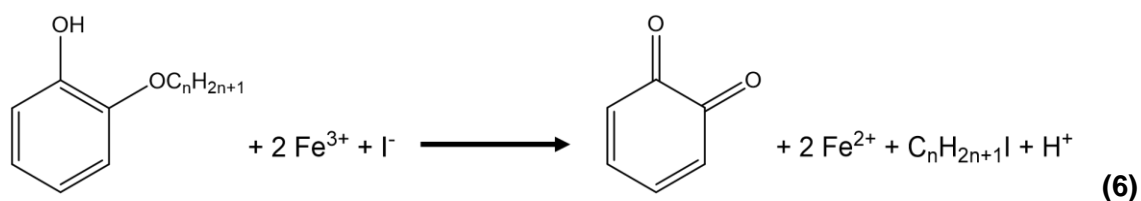
Für das dort befindliche Iod beschreibt diese Grenzschicht den ersten Bereich, in welchem Akkumulation stattfinden kann. Dieser Effekt ist deutlich an der Verteilung des Iods in der Säule, welche nach 123 Tagen beprobt und analysiert wurde, zu erkennen. Das Segment 8 – 10 cm wies in den drei zuvor analysierten Säulen <1 % des Gesamtgehalts an Iod auf; nun liegt der Anteil bei >10 %. Des Weiteren konnten geringe Aktivitäten auch in den beiden Segmenten über 8 cm (4 – 6 cm und 6 – 8 cm) detektiert werden. Diese Grenzflächenverteilung stimmt mit dem beschriebenen Kapillarsaum überein und beschreibt die adhäsiven Verteilungsprozesse von Porenwasser und Iod in der von Luft und Wasser beeinflussten Zone. Dieser Effekt wurde ähnlich von Ashworth et al. beobachtet (Ashworth and Shaw 2006, Ashworth et al. 2003). Neben einer klaren Verteilung des Iods im Bodensäulensystem zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit ebenfalls eine Akkumulation im mittleren Bereich der Bodensäulen.

Ab Tag 300 des Langzeitexperiments wurde kein weiteres Porenwasser hinzugegeben, um die Verteilung des Iods beim Trocknen der Säule zu beobachten. Die nach ungefähr einem Jahr (386 Tage) aufgearbeitete Säule zeigte eine zunächst unerwartete Verschiebung des Iods in noch höhere Bodenschichten. So befindet sich das Iod relativ gleichförmig verteilt zwischen 12,0 und 23,0 % in den Segmenten zwischen 8 und 16 cm. Erwähnenswert ist des Weiteren der Anstieg des Signals im Segment 6 – 8 cm auf 4,5 %, welches zuvor nur bei 1,7 % lag. Für diese Verlagerungen kann neben den Kapillarkräften auch die Verlagerung als gasförmiges Iod in Betracht gezogen werden.

Verschiedene Arbeiten über volatiles Iod, sowohl im Labormaßstab, als auch durch großflächige Betrachtung von Landschaften, wurden bereits durchgeführt. Reiniger et al. detektierten mittels Gaschromatographie, dass sich bei Zugabe von Kaliumiodid zu Podsolen und Lössböden volatile Iodspezies, insbesondere das Methyljodid, gebildet haben (Reiniger 1977). Diese ersten Ergebnisse wurden von Whitehead et al., Sheppard et al., Redeker et al., und Muramatsu et al., in den nachfolgenden Jahrzehnten mehrfach bestätigt (Redeker et al. 2000,

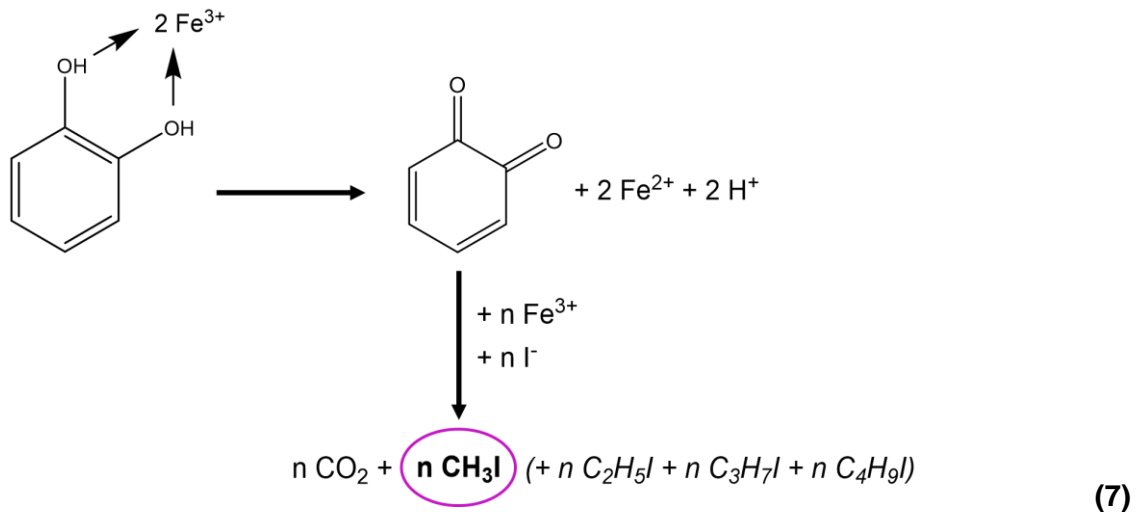
Sheppard and Thibault 1992, Sheppard et al. 1994, Whitehead 1981). Dabei werden für die Bildung von Methyljodid verschiedene Möglichkeiten als wahrscheinlich betrachtet. Während Böden mit hohem Anteil an organischer Substanz reduzierte Methyljodid-Produktionsraten aufweisen, zeigt sich eine positive Korrelation zwischen volatilem Iod und den im Boden befindlichen Mikroorganismen. Letzteres konnte mithilfe der Zugabe von Glucose als Energielieferant für Bakterien herausgefunden werden (Amachi et al. 2003). Diese Zusammenhänge zeigen, dass Iod durch mehrere Prozesse im Boden verflüchtigt werden kann.

Zu diesen Prozessen zählt die Oxidation von Iodid zu Zwischenspezies, wie beispielsweise Iodwasserstoff (HI), Hypoiodige Säure (HIO) und elementares, gelöstes Iod ($I_{2(aq)}$), welche durch den Luftsauerstoff im Boden und unter sauren Bedingungen stattfinden kann. Keppler et al. schlagen in ihrer Arbeit über die Verflüchtigung des Iods in Laborstudien zwei potentielle Prozesse vor, welche von der organischen Substanz, insbesondere den Huminsäuren, und den Metalloxiden (exemplarisch dafür das Eisenoxid) abhängig sind (Keppler et al. 2003b).



In beiden Fällen reagieren aromatische Kohlenwasserstoffe, welche freiliegende funktionelle Hydroxyl- (Alkohole), bzw. Ethergruppen (Alkoxyalkane) beinhalten, in Anwesenheit von Eisen(III)oxid und Iodid zu Ketonen. Die Alkohole und Alkoxyalkane werden in diesem Prozess oxidiert, während die Eisen(III)- zu Eisen(II)oxiden reduziert werden. Weiterhin findet eine Oxidation des Iodids zu

organisch gebundenem Iod statt, was durch die Abspaltung der Seitengruppe und Anlagerung des Iods erfolgt (Gleichung 6 und 7).



Werden entsprechende Reaktionen berücksichtigt, ergeben sich folgende Zusammenhänge im Hinblick auf die Ergebnisse der Säulenexperimente:

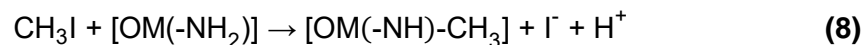
In den ersten Monaten zeigt sich eine schnelle aufwärtsgerichtete Migration des Iods, welche mit der Flüssigkeitsverteilung innerhalb der Säule korreliert. Unter den dort vorherrschend reduzierenden Bedingungen verbleibt Iod als einfach negativ geladenes Iodid, welches sich innerhalb der mit Flüssigkeit gefüllten Poren frei bewegen kann. Sorption an den Oberflächen des Bodens findet statt, wodurch sich die prozentual abnehmende Verteilung bis 10 cm Tiefe erklären lässt.

In der vadosen Zone ergeben sich durch die teilweise luftgefüllten Poren ändernde Redoxbedingungen. Ein teilweise oxidierendes Milieu bildet sich aus, welches an der Grenzschicht der Kapillarzone zur ungesättigten Zone die stärkste zu erwartende Änderung zeigt. Nach einer Kontaktzeit von knapp vier

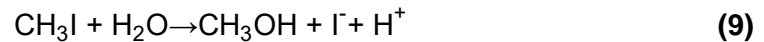
Monaten akkumuliert das Iod in dieser Grenzschicht, was auf die dort stattfindenden Redoxreaktionen zurückzuführen ist. Iodid wird in dieser Schicht zu Iodat oxidiert, was wiederum Bindungen zu Eisen- und Manganoxiden ermöglicht.

Durch das Aussetzen des Nachfüllens des Porenwassers nach 300 d kommt es zu einer Trocknung der Poren. Reaktionsgleichgewichte werden noch stärker in Richtung Oxidation gedrängt, was zu weiteren Reaktionen führt. Eine Möglichkeit besteht in der Formation von volatilem Iod, gebildet durch kombinierte Redoxprozesse, an denen die organische Substanz und die metalloxidische Phase beteiligt sind. Methyljodid ist hierbei ein Beispiel für das durch solche Reaktionen entstehende leicht-flüchtige Iod. Während Iodid in den mit Flüssigkeit gefüllten Poren eine hohe Mobilität aufweist, kann das nun gasförmige Methyljodid ebenfalls über die luftgefüllten Poren Richtung Oberfläche migrieren.

Das entstehende Methyljodid kann über weitere Reaktionen, beruhend auf nukleophiler Substitution, wiederum mit der organischen Substanz reagieren und sorbiert werden (Gan and Yates 1996). Bei der nukleophilen Substitution reagiert ein Halogenalkan mit einem Nukleophil zum entsprechenden Reaktionsprodukt aus Alkan + Nukleophil und dem freien Halogen. Auch wenn Iod im Vergleich zu den anderen Halogenen das Element mit der schwächsten Bindung zum Kohlenstoff ist, ist die Wahrscheinlichkeit der Reaktion durch die vielen nukleophilen Gruppen der organischen Substanz (-NH₂, -SH, -OH) hoch (Gleichung 8).



Ebenso ist eine Austauschreaktion mit der restlichen Bodenflüssigkeit, welche beispielsweise als hygroskopisches Wasser an Korngrenzen liegt, vorstellbar (Gleichung 9).



Entsprechend deutlich wird die Vielzahl der potentiellen Reaktionen, welche stark von den vorliegenden Redoxbedingungen und verfügbaren Reaktionspartnern abhängig ist. Das Wissen über die Speziation des Iods im Boden zum Zeitpunkt der Reaktion ist essentiell für die Beschreibung der kurz- und mittelfristig stattfindenden Sorptions- und Migrationsprozesse.

7.4 Diskussion: Spezies-charakteristische Sorption und Auswirkungen

Für die Betrachtung der Verfügbarkeit von Iod in Grundwasser und des Migrationsverhaltens über den Kontakt von flüssiger Phase zu Boden, wie es in Kapitel 7.3 thematisiert wurde, ist das Wissen über die vorliegende Spezies essentiell. Anhand der durchgeführten Experimente wird deutlich, dass sich die in wässriger Phase dominanten Spezies Iodat und Iodid hinsichtlich ihrer Bindungsformen und ihrer Mobilität voneinander unterscheiden. Wie schon in vielen Arbeiten zu diesem Thema bestätigt, wird insbesondere das Iodid innerhalb sehr kurzer Kontaktzeit direkt an die Bodenmatrix gebunden (Dai et al. 2009, Dai et al. 2004, Fuge and Johnson 2015, Shimamoto et al. 2011).

Anhand der durchgeführten sequentiellen Extraktion wird deutlich, dass die Iodatsorption einen komplexeren und reaktionsträgeren Mechanismus aufweist. Berechnet auf das insgesamt sorbierte Iod, werden vergleichsweise zum Iodid nach 24 h nur geringe Anteile direkt sorbiert. Diese Beobachtung ist konsistent für alle betrachteten Böden und bestätigt die Unterschiede zwischen den applizierten Iodspezies. Erst nach einer längeren Kontaktzeit von 30 d entsteht ein Sorptionsmuster, welches dem Iodid ähnlich ist. Gründe für diese langsameren

Prozesse sind durch die Eigenschaften des Iodats gegeben. Die das Iod umgebenden Sauerstoffatome führen einerseits zu einer sterischen Hinderung, wodurch dem Iod allein durch die Entfernung zu potentiellen Reaktionspartnern die Ausbildung chemischer Bindungen erschwert wird. Andererseits erzeugen die drei umliegenden Sauerstoffatome durch ihre elektronenziehende Eigenschaft eine positive Teilladung am Iod, wodurch es nicht mehr als Nukleophil reagieren kann. Für Iodid sind nukleophile Reaktionsmechanismen durch die negative Ladung die primäre Möglichkeit zur Ausbildung von Bindungen mit der organischen Matrix.

Die gefitteten Bindungslängen der mit Iodid versetzten Bodenproben, bestimmt über die durchgeführten EXAFS Messungen, weisen hierbei eindeutig auf Iod-Kohlenstoffbindungen hin. Mit 2,10 bis 2,13 Å sind sie jedoch ein wenig länger als die erwarteten Abstände zwischen Iod und aromatischen Kohlenstoffen (2,09 Å bei der Referenz Iodbenzol). Dennoch ist die Korrelation stärker gegeben als zum aliphatisch gebundenen Iod, welches eindeutig eine längere Iod-Kohlenstoffbindung aufweist (2,16 Å bei der Referenz Diiodethan). Mischformen aus sowohl aromatisch als auch aliphatisch gebundenem Iod sind auch möglich, da es sich um ein Summensignal handelt. Die Koordinationszahlen von 0,3 bis 0,4 entsprechen einem prozentualen Anteil an organisch gebundenem Iod von 30 – 40 %. Unter Beachtung der relativ großen Unsicherheit ($\pm 30\%$) kann daher bestätigt werden, dass 60 – 70 % des Iods weiterhin in der Form des Anions Iodid vorliegt. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da die Zugabe des Iods zu den Bodenproben als Kaliumiodid stattgefunden hat, wodurch trotz des Waschschritts ein gewisser Anteil an ionisch vorliegendem Iod im Porenwasser des Bodens verblieben ist. Des Weiteren werden neben den starken kovalenten Bindungen der organischen Iodverbindungen auch Ionenbindungen zwischen Bodenmatrix und Iodid erwartet. Hierbei muss auch der Einfluss der mit 0,01 M relativ hoch konzentrierten Kaliumiodid Lösung beachtet werden, denn diese hohen Konzentrationen sind unter natürlichen Bedingungen nicht zu erwarten.

Natürliche Konzentrationen liegen im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-5} M. Für das detektierte Summensignal bedeutet die Applikation höherer Konzentrationen einen überproportional hohen Einfluss des ungebundenen Kaliumiodids, welches auch nach einem Waschvorgang noch in den Bodenporen vorliegt. Des Weiteren reduzieren hohe Iodkonzentrationen die Austauschprozesse, da es zu einer Sättigung der freien Adsorptionsplätze kommt. Ein Gleichgewicht der Wechselwirkungen von Boden- und Flüssigkeitsphase, wie es im natürlichen System vorkommt, kann somit nicht ausgebildet werden. Insbesondere mehrstufige Bindungsreaktionen, welche Sorption und Desorptionen gleichermaßen benötigen, werden unterdrückt. Dahingehend kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass in allen drei untersuchten Bodenproben zwei Iodspezies vorliegen, genauer gesagt Iodid und organisch gebundenes Iod, welches höchstwahrscheinlich an aromatische Kohlenstoffe bindet.

Eine zeitliche Abhängigkeit bezüglich der Iodadsorption, welche mithilfe der Proben P1 – P3 (Abbildung 7.5) untersucht werden sollte, konnte durch die großen Unsicherheiten und Abweichungen nicht ermittelt werden. Die für XAS nicht optimalen Eigenschaften des Iods, beziehungsweise der Halogene im Allgemeinen, erschweren aus zwei Gründen die Messungen und eine eindeutige Auswertung der FTM-Signale. Einerseits weisen Halogene als Elemente der siebten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eine Besetzung der Orbitale nahe der Edelgaskonfiguration auf, sodass die erste Ionisationsenergie entsprechend hoch ist (für Iod: $1008,4 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$). Durch die geringe Ionisationsausbeute bedingt sich eine hohe notwendige Konzentration des Iods, wodurch die Abbildung von natürlichen Bedingungen erschwert wird. Andererseits liegt die notwendige Energie der Röntgenstrahlung von $33,169 \text{ keV}$ am oberen Ende des an der Beamline des ESRF zu erreichenden Energiespektrums. Daraus resultiert ein vergleichsweise geringer Röntgenfluss, was wiederum die Rate für Ionisations- und nachfolgende Rückstreuprozesse in großem Maße reduziert.

Für die mit Iodat behandelten Böden und die Kaliumiodat Referenz ergeben sich vergleichbare XANES Absorptionsspektren, was für eine Erhaltung der fünfwertigen Iodatspezies spricht. Dahingehend charakteristisch sind die zwei Peaks, da aufgrund einer Iod-Sauerstoffbindung ein $1s \rightarrow 4p$ Quadrupolübergang des Elektrons aus dem kernnahen Orbital in das freie Valenzorbital sowie die Mehrfachstreuung innerhalb des Moleküls selbst ermöglicht wird.

Die in Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6 dargestellten EXAFS Spektren und die durch Fourier-Transformation bestimmten Koordinationszahlen weisen für die Kaliumiodat Referenz und die Bodenproben P9 und P11 klare Übereinstimmungen auf. Mit jeweils 3,1 koordinierenden Sauerstoffatomen ist die lokale Struktur des Kaliumiodats eindeutig nachgewiesen. Lediglich P12 weist mit einer Koordinationszahl von 2,1 eine niedrigere Anzahl an Sauerstoffen auf, was jedoch auch auf das schlechte Signal-zu-Rausch Verhältnis der aufgenommenen EXAFS Spektren zurückgeführt werden kann. Abseits der Koordinationsschale der in den Bodenproben identifizierten Iodatspezies wird nur Grundrauschen detektiert, weswegen keine Indizien auf die Bildung von weiteren Komplexen, wie es bei der Zugabe von Kaliumiodid der Fall war, gefunden werden konnten. Allein die Bestimmung des applizierten Kaliumiodats ist eindeutig möglich, was jedoch die Formation von weiteren Komplexen nicht ausschließt. Ein Grund für das hohe Untergrundsignal ist möglicherweise die große sterische Störung, welche bei pyramidal strukturierten Oxy-Anionen auftreten kann, wobei bei der Verwendung von EXAFS Messungen bei 12 Kelvin normalerweise thermische bzw. vibrationsbedingte Störungen ausgeschlossen werden können. Durch den hohen Untergrund ist es auch nicht möglich gewesen, die Einflüsse der unterschiedlichen Probenpräparationen genauer zu betrachten.

Zusammenfassend können in dieser Arbeit zwischen den Iodspezies klare Unterschiede erkannt werden. Besonders im Hinblick auf die Reaktionszeit, die adsorbierte Menge an Iod und die Sorptionskapazitäten der verschiedenen RefeSol-Böden. Allein anhand der sequentiellen Extraktion wird deutlich, dass

nach kurzer Kontaktzeit 70 – 90 % des zugefügten Iodids am Boden sorbiert und vorrangig Bindungen mit der organischen Substanz ausbildet. Diese Erkenntnis wurde mithilfe der XAS bestätigt, durch welche trotz der hohen verwendeten Konzentrationen an Iodid immer noch 30 – 40 % organisches Iod gemessen werden konnten. Diese organischen Iodverbindungen zeigen des Weiteren durch den Vergleich mit den Referenzsubstanzen charakteristische Signale von aromatischen Systemen.

Der Kontakt mit der organischen Substanz erlaubt dem Iod durch physikochemische Sorptionsreaktionen innerhalb von kurzen Zeiträumen Bindungen aufzubauen. Diese Bindungen beruhen auf dem Reaktionsmechanismus der elektrophilen Substitution, durch den eine direkte Ausbildung von Iod-Kohlenstoffbindungen möglich wird. Insbesondere die im Boden vorhandenen Huminsäuren, welche nach bisheriger Definition einen größeren Anteil an aromatischen Kohlenstoffen besitzen, bieten Bindungsstellen für Iod (Reiller and Moulin 2003, Schlegel et al. 2006). Weitere Optionen zur Ausbildung von organischen Iodverbindungen bieten durch Mikroorganismen katalysierte Reaktionen im Boden. Dazu gehören die Ausbildungen von den Reaktionen zwischengeschalteter Spezies, wie beispielsweise wasserlösliches, elementares Iod ($I_{2(aq)}$), die Hypoiodige Säure (HOI) oder auch Triiodid (I_3^-) (Gan and Yates 1996, Shetaya et al. 2012). Solche Verbindungen entstehen durch Redoxprozesse im Boden, definiert durch variierende pH- und Eh-Bedingungen, und sind aufgrund ihrer Instabilität unter Standardbedingungen sehr reaktiv. Es wurde berichtet, dass solche Zwischenspezies weitere Reaktionswege ermöglichen, beispielsweise die elektrophile Substitution von Phenol-, Carbonyl- oder Methylverbindungen (Schlegel et al. 2004).

Während das Iodid klar mit der im Boden befindlichen organischen Substanz assoziiert ist, weist das Iodat grundlegende Unterschiede in den Sorptionsmechanismen auf, was insbesondere durch die sequentielle Extraktion nach kurzer Kontaktzeit deutlich und durch die XAS Messungen bestätigt wird.

Die zunächst geringe Sorption weist auf einen kinetisch gehemmten Reaktionspfad hin, was eine direkte elektrophile Substitution an den Bindungsstellen der organischen Substanz ausschließt. Anhand der EXAFS-Ergebnisse wird deutlich, dass es sich dabei wahrscheinlich um schwache kovalente Bindungen handelt, die durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den organischen Makromolekülen und den Metalloxiden definiert sind. Die Bindungen zu Eisen- und Manganoxiden wurden bereits nachgewiesen, konnten jedoch in dieser Arbeit nicht bestätigt werden (Dai et al. 2004). Mögliche Gründe dafür sind das verwendete Extraktionsschema der sequentiellen Extraktion, sowie die hohen Iodkonzentrationen bei den XAS Messungen. Bezüglich der Auswertung der XAS Messungen muss angemerkt werden, dass die Bestimmung von Elementen mit schlechter Ionisationsfähigkeit wie Iod in Kombination mit einer komplexen Matrix stark erschwert wird. Shimamoto et al. haben bereits 2008 erste Experimente durchgeführt, um Iodspezies in Böden zu bestimmen (Shimamoto and Takahashi 2008). Dabei hat diese Arbeitsgruppe bemerkt, dass sie, bedingt durch die niedrigen Konzentrationen im Boden, kaum eindeutige Aussagen über die vorliegenden Spezies treffen konnten. Wie auch in dieser Arbeit kann der Zusammenhang zwischen Iod und der organischen Substanz hergestellt werden, jedoch nicht die Bindungen zu den Metalloxiden. Begründet ist diese Tatsache mit dem Summensignal der XAS, welches schwächere Signale von potentiell an oxidierten Oberflächen gebundenem Iodat durch die großen Entfernungen und die Unordnung des Systems unterdrückt.

Die in dieser Arbeit verwendete Anlehnung der Extraktion an das von Luo et al. vorgeschlagene und verwendete Schema unterscheidet sich in einem entscheidenden Schritt von dem Schema, welches von Hansen et al. verwendet wurde (Hansen et al. 2011, Luo et al. 2013). Die Extraktion der organischen Fraktion bei 80 °C mittels verdünnter NaOH wird bei Hansen et al. erst nach der Abtrennung der metalloxidischen Fraktion durchgeführt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse beider Arbeitsgruppen wird dabei deutlich, dass es je nach zuerst durchgeführtem Extraktionsschritt zu höheren Anteilen in entsprechenden Fraktionen kommt.

Luo et al. konnten 6,5 – 13,8 % gebunden an Metalloxiden nachweisen, während es bei Hansen et al. 15,9 – 18,2 % für das stabile Iod-127 und 24,1 – 34,5 % für das Iod-129 sind. Beide Forschungsgruppen haben dafür in ihren Arbeiten natürlich gewachsene, lange Zeit unberührte Böden verwendet und aufgearbeitet. Im Vergleich dazu sind die Böden in dieser Arbeit zwar ebenfalls natürlich gewachsen, weisen aber vergleichsweise kurze Kontaktzeiträume mit dem zusätzlich hinzugegebenen stabilen Kaliumiodid und dem Iod-125 Tracer auf. Somit kann ein Zusammenhang zwischen den Anteilen der extrahierten Fraktionen und der Kontaktzeit sowie dem verwendeten Extraktionsschema aufgezeigt werden. Frisch eingebrachtes Iod ist nicht mit den Metalloxiden assoziiert, kann jedoch bei längerer Kontaktzeit Bindungen ausbilden.

Unterschiede zwischen Iodat und Iodid ergeben sich auch allein durch die Verwendung eines Batchexperiments. Es ist hinlänglich bekannt, dass die im Boden vorkommende mikrobielle Aktivität reduktive Prozesse in Gang setzen kann, sobald der im System vorhandene Sauerstoff abgebaut wurde (Kaplan et al. 2014, Zhang et al. 2014). Schon bei leicht reduzierenden Bedingungen beginnen Bakterien die Denitrifikation (Nitratatmung), aber auch die im Boden vorhandenen abiotischen Prozesse aufgrund von organischen Makromolekülen wie Ligninen und Tanninen spielen hierbei eine entscheidende Rolle. Über die gesamte Dauer des Experiments gab es keine externe Zufuhr von Sauerstoff, sodass die Reduktion von Iodat zu Iodid eine mögliche Erklärung für die sich ändernden Extraktionsmuster darstellt.

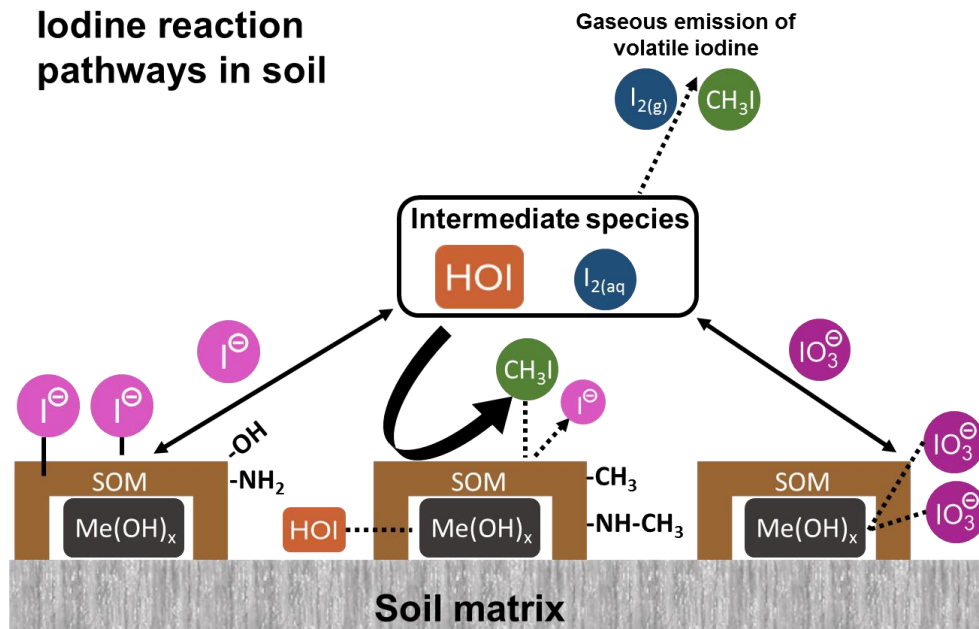


Abbildung 7.9.: Schematische Zusammenfassung der im Boden stattfindenden Prozesse des Iods in Abhängigkeit von der applizierten Spezies.

Die schematische Darstellung zeigt, dass es neben der schnellen Sorption des Iodids über nukleophile Substitutionsreaktionen mit der organischen Substanz auch weitere Reaktionsmöglichkeiten gibt. Iodat kann direkt an Metalloxide binden, sobald entsprechende Metalloxide nicht gänzlich von organischer Substanz bedeckt sind. Für weitere Sorptionsmechanismen spielen die Zwischenspezies die entscheidende Rolle, da Hypoiodige Säure und elementares Iod sehr reaktiv sind und somit Bindungen ausbilden können. Ein solcher Prozess ist beispielsweise durch die Bildung von Methyljodid gegeben.

Insgesamt betrachtet wird deutlich, dass für Iodat andere Reaktionsmechanismen für die Adsorption im Boden stattfinden als für Iodid. In Abbildung 7.9 sind die Zusammenhänge schematisch dargestellt. Neben den bereits thematisierten Einflüssen von reduktiven Prozessen durch Luftausschluss und der mikrobiellen Aktivität, sind auch die strukturellen Bodeneigenschaften für unterschiedliche

Sorptionskinetiken verantwortlich. So weist die Arbeit von Li et al. auf zusammenhängende Organo-Mineralen hin, welche die Sorption von Iodid aufgrund der die Mineralphasen umgebenden organischen Substanz inhibiert (Li et al. 2017). Hinter dieser Argumentation steht zunächst die große Stabilität solcher an Mineralen gebundenen SOM-Phasen, welche die Metalloxide im Boden umgeben (Eusterhues et al. 2003, Mikutta et al. 2006). Die chemische Beständigkeit der SOM-Phase führt zu einer „Maskierung“ potentieller Bindungsstellen im Hinblick auf die Sorptionsfähigkeit bei direktem Kontakt oder kurzer Kontaktzeit. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich erst durch längere Kontaktzeiten (<24 h) Bindungen des Iodats zur Metalloxidphase ausbilden können.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Anhand der untersuchten Wasserproben und den durchgeführten Bodenexperimenten konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die vorliegenden Iodspezies einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung des Iods in den Kompartimenten hat. Neben den in wässriger Phase stabilen anionischen Spezies Iodat und Iodid sind auch leichtflüchtige Iodverbindungen, sowohl in Meerwasser als auch im Boden von großer Relevanz.

Die in der Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlage bei Sellafield entnommenen Meer- und Flusswasserproben zeigen zu den Entnahmeorten passende Iod-127 Konzentrationen im Bereich von $6 - 70 \mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$. Für acht ausgewählte Meerwasserproben wurden AMS Messungen durchgeführt, um das radioaktive Iod-129 zu bestimmen. Die Iod-129/127 Verhältnisse liegen im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-5} und bestätigen den Einfluss der kontinuierlichen Freisetzungen aus der Wiederaufarbeitungsanlage bei Sellafield.

Neben dem Gesamtgehalt wurden für die acht Meerwasserproben auch die vorliegenden Iodspezies untersucht, wobei entsprechend der sauerstoffreichen Wasserschicht mehr Iodat erwartet wurde. Mittels eines gekoppelten IC-ICP-MS Systems konnte über einen Anionenaustauscher Iodat von Iodid getrennt werden. Die Erwartungen wurden im Mittel für Iod-127 bestätigt, wobei erwähnt werden muss, dass die Verhältnisse für Iod-127 große Spannweiten aufwiesen, was abhängig von den Probenahmeorten nicht erklärt werden konnte. Iod-127 wies höhere Iodat/Iodid Verhältnisse auf als Iod-129, was auf isotope-spezifische Unterschiede hindeutet.

Dieser signifikante Unterschied ist ein Indiz dafür, dass das Iod-129 aus Sellafield als Iodid freigesetzt wird, da es sich im Ungleichgewicht zu der in den Meeren

der nördlichen Breitengrade ($>30^\circ$) theoretisch dominierenden Iodatspezies befindet. Des Weiteren bestätigten die Ergebnisse die Vermutung des sich sehr langsam einstellenden Gleichgewichts zwischen Iodat und Iodid in küstennahen Gewässern.

Anhand der Sorptions- und Extraktionsexperimente mit Referenzböden und Iod-125 Tracer wurde bestätigt, dass die chemisch dominanten Spezies im Boden die organischen Iodverbindungen sind. So adsorbierte dem Boden zugegebenes Iodid schneller als Iodat und bildete direkt Organo-Iodverbindungen aus, was durch die durchgeführten XAS Messungen bestätigt werden konnte. Die Böden zeigten für Iodat geringere Sorptionskapazitäten und in den XAS Spektren keine Ausbildung von organischen Iodverbindungen, was auf einen mehrstufigen Sorptionsprozess hindeutet. Eine zunächst stattfindende Reduktion führt hierbei zu Zwischenprodukten, wie die Hypoiodige Säure, welche durch ihre hohe Reaktivität Sorptionsprozesse an die organische Substanz des Bodens ermöglicht. Insbesondere in den durchgeführten Batchexperimenten war eine solche Reduktion durch den relativen Sauerstoffausschluss zu erwarten.

Mithilfe des Langzeit-Bodensäulenexperiments mit einem ungestörten Porensystem, definiertem Flüssigkeitslevel und Iod-125 Tracer konnte die Migration des Iods in der vadosen Zone untersucht werden. Das Iod war innerhalb der ersten Wochen sehr mobil und konnte bis zur Hälfte der 18 cm langen Säulen detektiert werden. Es stellte sich in den ersten vier Monaten eine Grenzschicht bei 8 – 10 cm Tiefe ein, in welcher das Iod akkumuliert wurde, was auf den Einfluss des Sauerstoffs in diesen halb mit Flüssigkeit, halb mit luftgefüllten Poren hindeutet, und somit auf das in dieser Schicht wechselnde Redoxpotential. Das mobile Iodid wurde in dieser Grenzschicht zunächst oxidiert und über die reaktiven Spezies an den Boden gebunden. Nach Austrocknen der Bodensäulen ab Tag 300 zeigte sich eine verstärkte Migration des Iods in höhere Schichten, was auf Oxidationsprozesse an der Grenzschicht und der Bildung von flüchtigen Iodspezies

zurückzuführen ist. Auch die homogene Verteilung des Iods innerhalb der einzelnen zuvor gesättigten Bodensegmente bestätigte die Vermutung von sekundären Migrationsprozessen. Je nach vorliegender Iodspezies können durch einfache Veränderungen des Redoxpotentials Sorptions-, aber auch Desorptions- und Migrationsprozesse in Gang gesetzt werden. Insbesondere die reaktiven Zwischenspezies und die daraus resultierenden, leichtflüchtigen Iodverbindungen sind hierbei zu nennen.

Für zukünftige Arbeiten an diesem Thema sollte daher das Augenmerk auf die genaue Bestimmung der reduktiven und oxidativen Prozesse und die dafür notwendige Messbarkeit des Redoxpotentials gearbeitet werden. Dies gestaltet sich schwer, insbesondere in inhomogenen Bodensystemen, aber kann durch die Anwendung von Lysimeterexperimenten teilweise gelöst werden. Interessant wäre dahingehend die Betrachtung variierender Flüssigkeitslevel in Bodensäulen und die Untersuchung der Gasphase über den Säulen mittels Gaschromatographie. Bezüglich der Bildung von volatilem Iod aus oberflächennahen Meerwasserproben sollte der Einfluss von Ozon sowohl auf Iodat als auch auf Iodid betrachtet werden. Dies könnte in umfangreicheren Batchexperimenten durchgeführt werden, wobei die gravierenden Faktoren der Temperatur, des Nitratgehalts, der gelösten organischen Substanz, und der Mikroorganismen nicht vernachlässigt werden sollten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstreichen die Relevanz der Betrachtung der Iodspezies, insbesondere für die Radioökologie, welche sich langfristig mit der hohen Mobilität und Reaktivität im Falle des langlebigen Iod-129 auseinandersetzen muss.

9. Anhang

Tabelle 9.1.: Detaillierte Übersicht über die Probenahmeorte der Wasserproben an der Westküste Englands, um Sellafield.

No.	Sample type	Place	Coordinates	Date	Time
1	Water	Pine Lake, Warton/Carnforth	N54°08.676' W002°44.980'	3/11/2019	13:52
2	Water	River Bela between Beetham and Milnthorpe	N54°12.998' W002°46.425'	3/11/2019	14:15
3	Water, sediment	Ocean, Storth/Milnthorpe	N54°13.166' W002°48.402'	3/11/2019	15:04
4	Water, sediment, seaweed	Ocean, Bootle	N54°18.209' W003°25.269'	3/12/2019	9:43
5	Water	Side-arm River Esk, Muncaster Castle	N54°21.279' W003°21.852'	3/12/2019	10:30
6	Water, sediment	River Esk, Muncaster Castle	N54°21.318' W003°22.037'	3/12/2019	10:45
7	Water, sediment, seaweed	River Esk, Ravenglass	N54°21.087' W003°24.460'	3/12/2019	11:14

Anhang

No.	Sample type	Place	Coordinates	Date	Time
8	Water, sediment	Ocean, Drigg	N54°22.324' W003°28.117'	3/12/2019	12:09
9	Water, sediment	Side-arm (9.1) - River Calder (9.2) - ocean (9.3), Sellafield	N54°24.601' W003°30.253'	3/12/2019	13:02
10	Water	Ocean, Seascale	N54°23.714' W003°29.107'	3/12/2019	14:14
11	Water	Ocean, Braystones	N54°26.385' W003°32.514'	3/12/2019	15:01
12	Water, sediment	Ocean, Askam-in-Furness	N54°10.906' W003°12.939'	3/13/2019	9:36
13	Water, sediment	Ocean, Rampside	N54°05.218' W003°09.626'	3/13/2019	10:31
14	Water, sediment	Ocean, Morecampe	N54°05.009' W002°50.073'	3/13/2019	12:54
15	Water, seaweed	Ocean, Knott End-on-Sea	N53°55.733' W002°59.361'	3/13/2019	13:48
16	Water	Side-arm River Wyre, Hambleton	N53°52.641' W002°57.799'	3/13/2019	14:35
17	Water	River Wyre, Hambleton	N53°51.785' W002°57.572'	3/13/2019	14.43
18	Water	Ocean, Southport	N53°38.531' W003°01.769'	3/13/2019	16:32

Tabelle 9.2.: Detaillierte Eigenschaften der Referenzböden RefeSol 1-4, inklusive des Iod-Gehalts.

	Sand	Silt	Clay	pH	Corg	N	CECeff	I	Al	Fe	Mn
	[%]	[%]	[%]	(CaCl ₂)	[%]	[g·kg ⁻¹]	[mmol·kg ⁻¹]	[mg·kg ⁻¹]	[g·kg ⁻¹]	[g·kg ⁻¹]	[g·kg ⁻¹]
RefeSol 1	76.7	17.2	6.10	5.33	0.80	0.71	17.9	0.69	1.18	1.71	0.40
RefeSol 2	2.30	82.0	15.7	6.63	0.98	1.25	53.4	0.84	0.77	3.30	0.40
RefeSol 3	17.7	57.5	24.8	5.91	3.05	3.57	73.5	1.81	2.23	4.31	0.50
RefeSol 4	82.7	12.7	4.60	5.22	2.79	1.41	37.3	0.79	1.75	0.77	1.44

Tabelle 9.3.: Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse der Iod-127 Spezies.

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz		
Spalte 1	4	8.2689756	2.067243896	0.155993022		
Spalte 2	4	1.0711242	0.267781054	0.008360258		
ANOVA						
Streuungsursache	Quadratsummen (SS)	Freiheitsgrade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Unterschiede zwischen den Gruppen	6.476133045	1	6.476133045	78.80746942	0.000114	5.987377607
Innerhalb der Gruppen	0.49305984	6	0.08217664			
Gesamt	6.969192885	7				

Tabelle 9.4.: Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse der Iod-129 Spezies.

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz		
Spalte 1	4	2.265889625	0.566472406	0.048861257		
Spalte 2	4	1.868130225	0.467032556	0.053202711		
ANOVA						
Streuungsursache	Quadratsummen (SS)	Freiheitsgrade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Unterschiede zwischen den Gruppen	0.019776568	1	0.019776568	0.387532798	0.556503	5.987377607
Innerhalb der Gruppen	0.306191904	6	0.051031984			
Gesamt	0.325968472	7				

Tabelle 9.5: Rohdaten der AMS-Messungen an der VERA in Wien.

Sample name	VERA ID	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$		
Blank	JM_A1	1.546E-12	±	4.6E-14
Blank	JM_A2	1.569E-12	±	4.9E-14
Blank	JM_A3	5.226E-13	±	1.7E-14
Standard1	JM_A4	6.075E-12	±	3.8E-13
Standard2	JM_A5	5.737E-12	±	1.3E-13
Bottle	JM_A6	1.598E-10	±	4.7E-12
Bottle IO3	JM_A7	1.105E-11	±	8.1E-13
Bottle I	JM_A8	1.264E-11	±	3.5E-13
Drigg	JM_B1	2.033E-10	±	5.5E-12
Drigg IO3	JM_B2	6.095E-12	±	1.5E-13
Drigg I	JM_B3	1.705E-11	±	7.0E-13
Seascale	JM_B4	1.631E-10	±	6.0E-12
Seascale IO3	JM_B5	5.635E-12	±	2.1E-13
Seascale I	JM_B6	1.010E-11	±	2.3E-13
Braystones	JM_B7	1.558E-10	±	4.6E-12
Braystones IO3	JM_B8	4.357E-12	±	1.1E-13
Braystones I	JM_C1	9.147E-12	±	1.0E-13
Rampside	JM_C2	1.894E-10	±	3.8E-12
Rampside IO3	JM_C3	4.789E-12	±	9.4E-14
Rampside I	JM_C4	9.647E-12	±	2.1E-13
Morecamp	JM_C5	1.581E-10	±	2.3E-12
Morecamp IO3	JM_C6	3.119E-12	±	5.6E-14
Morecamp I	JM_C7	1.299E-11	±	3.3E-13
Knott End	JM_C8	2.241E-10	±	1.0E-11
Knott End IO3	JM_D1	4.362E-12	±	2.0E-13
Knott End I	JM_D2	1.224E-11	±	3.5E-13
Southport	JM_D3	1.023E-10	±	3.1E-12
Southport IO3	JM_D4	5.972E-12	±	1.6E-13
Southport I	JM_D5	7.645E-12	±	2.2E-13

Tabelle 9.6.: Kenndaten der XAS Messungen der Referenzsubstanzen und Bodenproben.

Sample	E	Coordination shell			Further shells			ΔE_0	χ^2_{res}
		CN	R [Å]	σ^2 [Å ²]	CN	R [Å]	σ^2 [Å ²]		
KI (hydrate)	33,169	7.1 K	3.59	0.0100				6.7	14.2
P1	33,170	0.3 C	2.11	0.0010	5.3 O	3.54	0.0079	8.4	8.2
P2	33,171	0.4 C	2.13	0.0010	5.8 O	3.54	0.0100	8.2	12.2
P3	33,170	0.4 C	2.10	0.0010	5.1 O	3.56	0.0062	9.5	11.9
Iodobenzene	33,171	1.1 C	2.09	0.0014	2 C 4 MS	3.01 3.25	0.0037 0.0010	7.5	8.7
Dio- doethane	33,171	1.2 C	2.16	0.0039				6.9	6.0
KIO ₃	33,170.2	3.1 O	1.80	0.0009				15.8	4.9
P9	33,169.0	3.0 O	1.80	0.0005				15.3	8.0
P11	33,168.9	3.3 O	1.79	0.0005				15.5	12.8
P12	33,169.0	(2.1 O)	1.79	0.0013				12.6	14.4

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1.: Box-Plot mit Whiskern der Daten über die von Chance et al. zusammengefassten Arbeiten über die Iodid-Gehalte an der Meeresoberfläche.	15
Abbildung 2.2.: Zerfallsschema des Iod-129.....	23
Abbildung 2.3.: Zusammenfassung der Ergebnisse von Studien über Iod-129 Konzentrationen in Abhängigkeit des Breitengrades.	24
Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung von Europa und der Lage der Wiederaufarbeitungsanlagen Sellafield (UK) und La Hague (FR).	25
Abbildung 2.5.: Schema des PUREX-Prozesses.....	27
Abbildung 3.1.: Karte der Westküste Englands, Region Cumbria.	31
Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Aufbereitung von Wasserproben.....	33
Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der AMS-Anlage VERA in Wien, Österreich (Steier et al. 2004).....	35
Abbildung 3.4.: Chromatogramm einer Trennung von Iodat und Iodid mittels IC.	37
Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des Säulenexperiments.	43
Abbildung 4.2.: Erzeugung und Zerfallsschema des Iod-125.....	45
Abbildung 4.3.: Aufbau und schematische Darstellung des verwendeten NaI(Tl)-Detektors.....	47
Abbildung 6.1.: Kalibration der ICP-MS Messung auf Iod-127.	58
Abbildung 6.2.: Darstellung des Ozon-Abbaus durch die Reaktion mit Iodid.	70
Abbildung 7.1.: Ergebnisse des Säulenexperiments.....	74
Abbildung 7.2.: Ergebnisse der Batchexperimente zur Iodisorption.....	77
Abbildung 7.3.: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für Iodat.	79
Abbildung 7.4.: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für Iodid.	81

Anhang

Abbildung 7.5.: Ergebnisse der XAS-Messungen der KI-, Iodbenzol und Diiodethan-Referenz, sowie für die Bodenproben P1 – 3.....	84
Abbildung 7.6.: Ergebnisse der XAS-Messungen für die KIO_3 -Referenz und die Bodenproben P9, P11 und P12.	85
Abbildung 7.7.: Darstellung der Bodenzonen bei konstantem Wasserspiegel.....	88
Abbildung 7.8.: Schematische Darstellung der variablen Formen der Bodenfeuchte oberhalb des Grundwasserspiegels.....	89
Abbildung 7.9.: Schematische Zusammenfassung der im Boden stattfindenden Prozesse des Iods in Abhängigkeit von der applizierten Spezies.....	102

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1.: Zusammensetzung des für die Säulenversuche genutzten Bodens.	40
Tabelle 5.1.: Zusammensetzung der RefeSol-Böden 1 – 4.....	50
Tabelle 5.2.: Schritte der sequentiellen Extraktion.....	53
Tabelle 6.1.: Iod-127 Konzentrationen der 18 Wasserproben.....	59
Tabelle 6.2.: Iod-129/127 Verhältnisse der acht ausgewählten Wasserproben.....	60
Tabelle 6.3.: Iodat/Iodid Verhältnisse für Iod-127.	61
Tabelle 6.4.: Iodat/Iodid Verhältnisse für Iod-129.	63
Tabelle 6.5.: Verhältnisse für Iod-129/127 der Iodat/Iodid Verhältnisse.	64
Tabelle 6.6: Vergleich der Ergebnisse der Iodat/Iodid Verhältnisse von X. Hou, A. Hölzer mit den Ergebnissen dieser Arbeit (Hölzer 2018, Hou et al. 2009).....	67
Tabelle 9.1.: Detaillierte Übersicht über die Probenahmeorte der Wasserproben an der Westküste Englands, um Sellafield.	109
Tabelle 9.2.: Detaillierte Eigenschaften der Referenzböden RefeSol 1-4, inklusive des Iod-Gehalts.	111
Tabelle 9.3.: Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse der Iod-127 Spezies.	111
Tabelle 9.4.: Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse der Iod-129 Spezies.	112
Tabelle 9.5: Rohdaten der AMS-Messungen an der VERA in Wien.....	113
Tabelle 9.6.: Kenndaten der XAS Messungen der Referenzsubstanzen und Bodenproben.....	114

9.3 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AgI	Silberiodid
AgNO ₃	Silbernitrat
AMS	Beschleunigermassenspektrometrie
ANOVA	Analysis of variances
Bq	Becquerel
Ca(ClO) ₂	Calciumhypochlorit
CaCl ₂	Calciumchlorid
CH ₃ I	Methyliodid
C _{org}	Organisch gebundener Kohlenstoff
DOI	Dissolved organic iodine
DOM	Dissolved organic matter
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
eV	Elektronenvolt
EXAFS	Extended x-ray absorption fine structure
FTM	Fourier transformation method
HI	Iodwasserstoff
HNO ₃	Salpetersäure
HOI	Hypoiodide Säure
I ⁻	Iodid
I ₂	Elementares Iod
I ₃ ⁻	Triiodid
IC	Ionenchromatographie

Abkürzung	Bedeutung
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometrie
IO_3^-	Iodat
K_d	Verteilungskoeffizient
KI	Kaliumiodid
KIO_3	Kaliumiodat
KNO_3	Kaliumnitrat
KOH	Kaliumhydroxid
NaHSO_3	Natriumhydrogensulfit
NaI(Tl)	Natriumiodid(Tl)-Detektor
NaOH	Natriumhydroxid
$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	Hydroxylaminhydrochlorid
NH_4Ac	Ammoniumacetat
PP	Polypropylen
PUREX	Plutonium Uranium Recovery by Extraction
PVC	Polyvinylchlorid
SOM	Soil organic matter
TBP	Tri-n-butyl-phosphat
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TOC	Total organic carbon
VERA	Vienna Environmental Research Accelerator
XANES	X-ray near edge structure
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie

10. Literaturverzeichnis

- Aldahan A, Alfimov V, Possnert G (2007a) I-129 anthropogenic budget: Major sources and sinks. *Appl Geochem* 22, 606-618. 10.1016/j.apgeochem.2006.12.006
- Aldahan A, Englund E, Possnert G et al. (2007b) Iodine-129 enrichment in sediment of the Baltic Sea. *Appl Geochem* 22, 637-647. 10.1016/j.apgeochem.2006.12.009
- Alfimov V, Aldahan A, Possnert G et al. (2004) Anthropogenic iodine-129 in seawater along a transect from the Norwegian coastal current to the North Pole. *Mar Pollut Bull* 49, 1097-1104. 10.1016/j.marpolbul.2004.08.019
- Amachi S, Kasahara M, Hanada S et al. (2003) Microbial participation in iodine volatilization from soils. *Environ Sci Technol* 37, 3885-3890. 10.1021/es0210751
- Ashworth DJ, Shaw G, Butler AP et al. (2003) Soil transport and plant uptake of radio-iodine from near-surface groundwater. *J Environ Radioactiv* 70, 99-114. 10.1016/S0265-931x(03)00121-8
- Ashworth DJ, Shaw G (2006) A comparison of the soil migration and plant uptake of radioactive chlorine and iodine from contaminated groundwater. *J Environ Radioactiv* 89, 61-80. 10.1016/j.jenvrad.2006.03.006
- Ball SM, Hollingsworth AM, Humbles J et al. (2010) Spectroscopic studies of molecular iodine emitted into the gas phase by seaweed. *Atmos Chem Phys* 10, 6237-6254. 10.5194/acp-10-6237-2010
- Bromly M, Hinz C, Aylmore LAG (2007) Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *Eur J Soil Sci* 58, 293-301. 10.1111/j.1365-2389.2006.00839.x
- Carpenter LJ, MacDonald SM, Shaw MD et al. (2013) Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine. *Nat Geosci* 6, 108-111. 10.1038/NGEO1687
- Chance R, Baker AR, Carpenter L et al. (2014) The distribution of iodide at the sea surface. *Environ Sci-Proc Imp* 16, 1841-1859. 10.1039/c4em00139g

- Chen XG, Liu X, Yi P et al. (2016) Estimation of I-129 inventory in the oceans. *J Radioanal Nucl Ch* 308, 59-65. 10.1007/s10967-015-4309-9
- Cooper LW, Beasley TM, Zhao XL et al. (1998) Iodine-129 and plutonium isotopes in Arctic kelp as historical indicators of transport of nuclear fuel-reprocessing wastes from mid-to-high latitudes in the Atlantic Ocean. *Mar Biol* 131, 391-399. DOI 10.1007/s002270050332
- Cortona P (1992) Direct Determination of Self-Consistent Total Energies and Charge-Densities of Solids - a Study of the Cohesive Properties of the Alkali-Halides. *Phys Rev B* 46, 2008-2014. DOI 10.1103/PhysRevB.46.2008
- Cuevas CA, Maffezzoli N, Corella JP et al. (2018) Rapid increase in atmospheric iodine levels in the North Atlantic since the mid-20th century. *Nat Commun* 910.1038/S41467-018-03756-1
- Dai JL, Zhang M, Zhu YG (2004) Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils - I. Iodate. *Environ Int* 30, 525-530. 10.1016/j.envint.2003.10.007
- Dai JL, Zhang M, Hu QH et al. (2009) Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils: II. Iodide and iodate. *Geoderma* 153, 130-135. 10.1016/j.geoderma.2009.07.020
- Daraoui A, Tosch L, Gorny M et al. (2016) Iodine-129, Iodine-127 and Cesium-137 in seawater from the North Sea and the Baltic Sea. *J Environ Radioactiv* 162, 289-299. 10.1016/j.jenvrad.2016.06.006
- Eusterhues K, Rumpel C, Kleber M et al. (2003) Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Org Geochem* 34, 1591-1600. 10.1016/j.orggeochem.2003.08.007
- Firestone RB, Shirley VS (1997) Table of isotopes (8th edition). *Nucl Energ-J Br Nucl* 36, 401-401.
- Fraunhofer-IME Webpage for characteristics of RefeSol soils. Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology
- Fuge R (1996) Geochemistry of iodine in relation to iodine deficiency diseases. *Geol Soc Sp*, 201-211.
- Fuge R, Johnson CC (2015) Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review. *Appl Geochem* 63, 282-302. 10.1016/j.apgeochem.2015.09.013
- Fukui M, Fujikawa Y, Satta N (1996) Factors affecting interaction of radioiodide and iodate species with soil. *J Environ Radioactiv* 31, 199-216. Doi 10.1016/0265-931x(95)00039-D

- Funke H, Chukalina M, Rossberg A (2005) Wavelet analysis of extended X-ray absorption fine structure data. *Phys Scripta* T115, 232-234.
- Gan JY, Yates SR (1996) Degradation and phase partition of methyl iodide in soil. *J Agr Food Chem* 44, 4001-4008. Doi 10.1021/Jf960413c
- Ganzeveld L, Helmig D, Fairall CW et al. (2009) Atmosphere-ocean ozone exchange: A global modeling study of biogeochemical, atmospheric, and waterside turbulence dependencies. *Global Biogeochem Cy* 2310.1029/2008gb003301
- Garland JA, Curtis H (1981) Emission of Iodine from the Sea-Surface in the Presence of Ozone. *J Geophys Res-Oceans* 86, 3183-3186. Doi 10.1029/Jc086ic04p03183
- Gil-Garcia C, Tagami K, Uchida S et al. (2009) New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils. Part 3: miscellany of radionuclides (Cd, Co, Ni, Zn, I, Se, Sb, Pu, Am, and others). *J Environ Radioactiv* 100, 704-715. 10.1016/j.jenvrad.2008.12.001
- Gilfedder BS, Lai SC, Petri M et al. (2008) Iodine speciation in rain, snow and aerosols. *Atmos Chem Phys* 8, 6069-6084.
- Hansen V, Roos P, Aldahan A et al. (2011) Partition of iodine (I-129 and I-127) isotopes in soils and marine sediments. *J Environ Radioactiv* 102, 1096-1104. 10.1016/j.jenvrad.2011.07.005
- Hayase S, Yabushita A, Kawasaki M et al. (2010) Heterogeneous Reaction of Gaseous Ozone with Aqueous Iodide in the Presence of Aqueous Organic Species. *J Phys Chem A* 114, 6016-6021. 10.1021/jp101985f
- He P, Aldahan A, Possnert G et al. (2014) Temporal Variation of Iodine Isotopes in the North Sea. *Environ Sci Technol* 48, 1419-1425. 10.1021/es402047s
- Hölzer A 2018: Simultane Quantifizierung von 127I- und 129I-Spezies in Umweltproben mittels IC-ICP-MS und AMS, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
- Hou X (2004) Application of I-129 as an environmental tracer. *J Radioanal Nucl Ch* 262, 67-75. Doi 10.1023/B:Jrnc.0000040855.91732.9f
- Hou XL, Dahlgaard H, Nielsen SP (2001) Chemical speciation analysis of I-129 in seawater and a preliminary investigation to use it as a tracer for geochemical cycle study of stable iodine. *Mar Chem* 74, 145-155. Doi 10.1016/S0304-4203(01)00010-X
- Hou XL, Dahlgaard H, Nielsen SP et al. (2002) Level and origin of Iodine-129 in the Baltic Sea. *J Environ Radioactiv* 61, 331-343. DOI: 10.1016/S0265-931x(01)00143-6

- Hou XL, Malencheko AF, Kucera J et al. (2003) Iodine-129 in thyroid and urine in Ukraine and Denmark. *Sci Total Environ* 302, 63-73. DOI: 10.1016/S0048-9697(02)00321-2
- Hou XL, Hansen V, Aldahan A et al. (2009) A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples. *Anal Chim Acta* 632, 181-196. 10.1016/j.aca.2008.11.013
- IAEA 1992: INSAG-7 The Chernobyl Accident: Updating of INSAG-1, International Nuclear Safety Advisory Group
- IAEA 2015: The Fukushima Daiichi Accident, International Atomic Energy Agency
- Johnson CC 2003: The geochemistry of iodine and its application to environmental strategies for reducing the risks from iodine deficiency disorders (IDD), British Geological Survey (BGS), Keyworth, Nottingham NG12 5GG
- Kaplan DI, Serne RJ, Parker KE et al. (2000) Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals. *Environ Sci Technol* 34, 399-405. Doi 10.1021/Es990220g
- Kaplan DI, Denham ME, Zhang S et al. (2014) Radioiodine Biogeochemistry and Prevalence in Groundwater. *Crit Rev Env Sci Tec* 44, 2287-2335. 10.1080/10643389.2013.828273
- Keppler F, Biester H, Putschew A et al. (2003a) Organoiodine formation during humification in peatlands. *Environ Chem Lett* 1, 219-223. 10.1007/s10311-003-0044-5
- Keppler F, Borchers R, Elsner P et al. (2003b) Formation of volatile iodinated alkanes in soil: results from laboratory studies. *Chemosphere* 52, 477-483. 10.1016/S0045-6535(03)00198-X
- Kocher DC (1981) Decay Schemes for Radionuclides of Potential Importance in the Nuclear-Fuel Cycle. *Nucl Sci Eng* 77, 263-265. Doi 10.13182/Nse81-A21360
- Köhler F 2016: Sequentielle Extraktion von Iod an Bodenproben, Leibniz Universität Hannover
- Köhler F, Riebe B, Scheinost AC et al. (2019) Sorption of iodine in soils: insight from selective sequential extractions and X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science and Pollution Research* 10.1007/s11356-019-05623-y
- Kovács G (1981): Chapter 1.3 Dynamics of soil moisture above the water table, *Developments in Water Science*. Elsevier, pp. 98-147 [https://doi.org/10.1016/S0167-5648\(08\)70037-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5648(08)70037-6)
- Lee SM, Lewis J, Buss DH et al. (1994) Iodine in British Foods and Diets. *Brit J Nutr* 72, 435-446. Doi 10.1079/Bjn19940045

- Lewis J, Sjoström J (2010) Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *J Contam Hydrol* 115, 1-13. 10.1016/j.jconhyd.2010.04.001
- Li JX, Zhou HL, Wang YX et al. (2017) Sorption and speciation of iodine in groundwater system: The roles of organic matter and organic-mineral complexes. *J Contam Hydrol* 201, 39-47. 10.1016/j.jconhyd.2017.04.008
- Liu D, Hou XL, Du JZ et al. (2016) I-129 and its species in the East China Sea: level, distribution, sources and tracing water masses exchange and movement. *Sci Rep-Uk* 6Artn 3661110.1038/Srep36611
- Louer M, Grandjean D, Weigel D (1973) Crystalline-Structure and Thermal-Expansion of Nickel Iodide Hexahydrate. *J Solid State Chem* 7, 222-228. Doi 10.1016/0022-4596(73)90157-6
- Luo MY, Hou XL, Zhou WJ et al. (2013) Speciation and migration of I-129 in soil profiles. *J Environ Radioactiv* 118, 30-39. 10.1016/j.jenvrad.2012.11.011
- Luther GW, Wu JF, Cullen JB (1995) Redox Chemistry of Iodine in Seawater - Frontier Molecular-Orbital Theory Considerations. *Adv Chem Ser* 244, 135-155. DOI 10.1021/ba-1995-0244.ch006
- Meitner L, Frisch OR (1939) Disintegration of Uranium by Neutrons: a New Type of Nuclear Reaction. *Nature* 22, 239*240. <https://doi.org/10.1038/143239a0>
- Michel R 2005: Long-lived radionuclides in the environment: On the radioecology of Iodine-129, Leibniz Universität Hannover, Germany, Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie
- Michel R, Daraoui A, Gorny M et al. (2012) Iodine-129 and iodine-127 in European seawaters and in precipitation from Northern Germany. *Sci Total Environ* 419, 151-169. 10.1016/j.scitotenv.2012.01.009
- Mikutta R, Kleber M, Torn MS et al. (2006) Stabilization of soil organic matter: Association with minerals or chemical recalcitrance? *Biogeochemistry* 77, 25-56. 10.1007/s10533-005-0712-6
- Miyake Y, Tsunogai S (1963) Evaporation of Iodine from Ocean. *J Geophys Res* 68, 3989-&. Doi 10.1029/Jz068i013p03989
- Moore RM, Groszko W (1999) Methyl iodide distribution in the ocean and fluxes to the atmosphere. *J Geophys Res-Oceans* 104, 11163-11171. Doi 10.1029/1998jc900073
- Mortimer CE, Ulrich Müller (2010): *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart
- Muramatsu Y, Uchida S, Sriyotha P et al. (1990) Some Considerations on the Sorption and Desorption Phenomena of Iodide and Iodate on Soil. *Water Air Soil Poll* 49, 125-138. Doi 10.1007/Bf00279516

- NEA 2006: Advanced Nuclear Fuel Cycles and Radioactive Waste Management
Nuclear Energy Agency
- Pentreath RJ (2009) Radioecology, radiobiology, and radiological protection: frameworks and fractures. *J Environ Radioactiv* 100, 1019-1026. 10.1016/j.jenvrad.2009.06.004
- Raja M, Babock KL (1961) On the soil chemistry of radio-iodine. *Soil Sci* 91
- Redeker KR, Wang NY, Low JC et al. (2000) Emissions of methyl halides and methane from rice paddies. *Science* 290, 966-969. DOI 10.1126/science.290.5493.966
- Reiller P, Moulin V (2003) Influence of organic matter in the prediction of iodine migration in natural environment. *Mater Res Soc Symp P* 757, 565-570.
- Reiller P, Mercier-Bion F, Gimenez N et al. (2006) Iodination of humic acid samples from different origins. *Radiochim Acta* 94, 739-745. 10.1524/ract.2006.94.9.739
- Reiniger P (1977): Transfer of iodine in terrestrial ecosystems, NEA specialist meeting on Iodine-129, pp. 38/39
- Reithmeier H, Lazarev V, Ruhm W et al. (2006) Estimate of European I-129 releases supported by I-129 analysis in an Alpine ice core. *Environ Sci Technol* 40, 5891-5896. 10.1021/es0605725
- Rezanezhad F, Couture RM, Kovac R et al. (2014) Water table fluctuations and soil biogeochemistry: An experimental approach using an automated soil column system. *J Hydrol* 509, 245-256. 10.1016/j.jhydrol.2013.11.036
- Saiz-Lopez A, Plane JMC, Baker AR et al. (2012) Atmospheric Chemistry of Iodine. *Chem Rev* 112, 1773-1804. 10.1021/cr200029u
- Sakamoto Y, Yabushita A, Kawasaki M et al. (2009) Direct Emission of 12 Molecule and IO Radical from the Heterogeneous Reactions of Gaseous Ozone with Aqueous Potassium Iodide Solution. *J Phys Chem A* 113, 7707-7713. 10.1021/jp903486u
- Salminen R (2007) The Geochemical Atlas of Europe Continent-wide distribution patterns of elements. *Geochim Cosmochim Ac* 71, A869-A869.
- Santschi PH, Schwehr KA (2004) I-129/I-127 as a new environmental tracer or geochronometer for biogeochemical or hydrodynamic processes in the hydrosphere and geosphere: the central role of organo-iodine. *Sci Total Environ* 321, 257-271. 10.1016/j.scitotenv.2003.09.003
- Schlegel ML, Mercier F, Barre N et al. (2004) Iodine speciation in iodine-rich humic substances by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim Cosmochim Ac* 68, A362-A362.
- Schlegel ML, Reiller P, Mercier-Bion F et al. (2006) Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray

- absorption spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta* 70, 5536-5551. 10.1016/j.gca.2006.08.026
- Shafer J, Yang P, Clark AE (2018): Coordination of Actinides and the Chemistry Behind Solvent Extraction In: Gibson JK , Jong WAd (Editors), Experimental and theoretical approaches to actinide chemistry, John Wiley and Sons
- Sheppard MI, Thibault DH (1990) Default Soil Solid Liquid Partition-Coefficients, K_ds, for 4 Major Soil Types - a Compendium. *Health Phys* 59, 471-482.
- Sheppard MI, Thibault DH (1992) Chemical Behavior of Iodine in Organic and Mineral Soils. *Appl Geochem* 7, 265-272. Doi 10.1016/0883-2927(92)90042-2
- Sheppard MI, Thibault DH, Smith PA et al. (1994) Volatilization - a Soil Degassing Coefficient for Iodine. *J Environ Radioactiv* 25, 189-203. Doi 10.1016/0265-931x(94)90072-8
- Sheppard MI, Thibault DH, McMurry J et al. (1995) Factors Affecting the Soil Sorption of Iodine. *Water Air Soil Poll* 83, 51-67. Doi 10.1007/Bf00482593
- Sherwen T, Chance RJ, Tinel L et al. (2019) A machine-learning-based global sea-surface iodide distribution. *Earth Syst Sci Data* 11, 1239-1262. 10.5194/essd-11-1239-2019
- Shetaya WH, Young SD, Watts MJ et al. (2012) Iodine dynamics in soils. *Geochim Cosmochim Acta* 77, 457-473. 10.1016/j.gca.2011.10.034
- Shimamoto YS, Takahashi Y (2008) Superiority of K-edge XANES over L-III-edge XANES in the speciation of iodine in natural soils. *Anal Sci* 24, 405-409. DOI 10.2116/analsci.24.405
- Shimamoto YS, Takahashi Y, Terada Y (2011) Formation of Organic Iodine Supplied as Iodide in a Soil-Water System in Chiba, Japan. *Environ Sci Technol* 45, 2086-2092. 10.1021/es1032162
- Sicius H (2016): Halogene: Elemente der siebten Hauptgruppe. Springer Fachmedien Wiesbaden, Germany
- Smyth D, Johnson CC (2011) Distribution of iodine in soils of Northern Ireland. *Geochem-Explor Env A* 11, 25-39. 10.1144/1467-7873/09-015
- Steier P, Golser R, Kutschera W et al. (2004) VERA, an AMS facility for "all" isotopes. *Nucl Instrum Meth B* 223, 67-71. 10.1016/j.nimb.2004.04.017
- Steinhauser G, Brandl A, Johnson TE (2014) Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. *Sci Total Environ* 470, 800-817. 10.1016/j.scitotenv.2013.10.029
- Tanida H, Watanabe I (2000) Dependence of EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) parameters of iodide anions in various solvents upon a

- solvent parameter. *B Chem Soc Jpn* 73, 2747-2752. Doi 10.1246/Bcsj.73.2747
- Teas J, Pino S, Critchley A et al. (2004) Variability of iodine content in common commercially available edible seaweeds. *Thyroid* 14, 836-841. DOI 10.1089/thy.2004.14.836
- UNSCEAR 2008: Sources and effects of ionizing radiation, United Nations
- Walther CW, K. (2020): Radioisotope mass spectrometry. In: L'Annunziata M (Editor), *Handbook of Radioactivity Analysis*. Academic Press
- Whitehead DC (1973) Sorption of Iodide by Soils as Influenced by Equilibrium Conditions and Soil Properties. *J Sci Food Agr* 24, 547-556. DOI 10.1002/jsfa.2740240508
- Whitehead DC (1974) Influence of Organic-Matter, Chalk, and Sesquioxides on Solubility of Iodide, Elemental Iodine, and Iodate Incubated with Soil. *J Soil Sci* 25, 461-470.
- Whitehead DC (1978) Iodine in Soil Profiles in Relation to Iron and Aluminum-Oxides and Organic-Matter. *J Soil Sci* 29, 88-94.
- Whitehead DC (1981) The Volatilization, from Soils and Mixtures of Soil Components, of Iodine Added as Potassium-Iodide. *J Soil Sci* 32, 97-102.
- Wong GTF (1991) The Marine Geochemistry of Iodine. *Rev Aquat Sci* 4, 45-73.
- Wong GTF, Cheng XH (2001) The formation of iodide in inshore waters from the photochemical decomposition of dissolved organic iodine. *Mar Chem* 74, 53-64. Doi 10.1016/S0304-4203(00)00095-5
- WRB IWG (2015): World Reference Base for Soil Resource 2014, update 2015. In: Erika SPVHCM (Hrsg.), *International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. World Soil Resources Reports No. 106. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)
- Yano J, Yachandra VK (2009) X-ray absorption spectroscopy. *Photosynth Res* 102, 241-254. 10.1007/s11120-009-9473-8
- Zhang LY, Zhou WJ, Hou XL et al. (2011) Level and source of I-129 of environmental samples in Xi'an region, China. *Sci Total Environ* 409, 3780-3788. 10.1016/j.scitotenv.2011.06.007
- Zhang SJ, Ho YF, Creeley D et al. (2014) Temporal Variation of Iodine Concentration and Speciation (I-127 and I-129) in Wetland Groundwater from the Savannah River Site, USA. *Environ Sci Technol* 48, 11218-11226. 10.1021/es502003q
- Zhang YH, Zhang ZM, Ma ZW et al. (2018) A review of preferential water flow in soil science. *Can J Soil Sci* 98, 604-618. 10.1139/cjss-2018-0046

11. Curriculum Vitae

Name: Fabian Matthias Köhler
Akademischer Grad: M.Sc. Analytik
Anschrift: Otto-Brenner-Str. 19., 30159 Hannover
Email: Fabian-Matthias.Koehler@GMX.de
Geburtsdatum und -ort: 30.04.1992 in München
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung:

2017-2020: Promotion an der Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS)

2014-2016: M. Sc. in Analytik, Universität Hannover;

Thema: *Sequentielle Extraktion von Iod an Bodenproben*

2011-2014: B. Sc. in Naturwissenschaftlicher Forensik, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg;

Thema: *Entwicklung und Validierung einer HPLC-Methode zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Theobromin in Zigaretten-Tabak.*

12. Publikationsliste

- **Conference Poster:** Köhler, F., Riebe, B., Hölzer, A., König, C., Scheinost, A., Rossberg, A., Walther, C. (2017) Iodine sorption in German reference soils; 16th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, September 10 - 15, 2017
- **Oral presentation:** Köhler, F., Hölzer, A., Riebe, B., König, C., Gorny, M., Scheinost, A., Rossberg, A., Walther, C. (2018) Prediction of iodine-129 sorption and mobility in the soil vadose zone using long-term column experiments, (MARC XI), Kona, HI, USA, 8.-13. April 2018
- **Oral presentation:** Köhler, F., Riebe, B., Weller, A., Scheinost, A. C., Walther, C. (2019) Determination of mobility and speciation of iodine-129 in the soil vadose zone using long-term column experiments; 2nd International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry (JRNC-RANC), May 5 – 10, 2019
- **Oral presentation:** Köhler F., Riebe B, Molkenhain N Walther C (2019) ¹²⁹iodine in environmental samples: analysis of river and sea water from the vicinity of the Sellafield reprocessing plant and insight into migration behavior in the soil vadose zone, ENVIRA 2019, Prague, Czech Republic, 8.-13. September
- **Scientific research paper:** Köhler, F., Riebe, B., Scheinost, A. C., König, C., Hölzer, A., Walther, C. (2019) Sorption of iodine in soils: insight from selective sequential extractions and X-ray absorption spectroscopy; Environmental Science and Pollution Research (ESPR), DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05623-y>
- **Scientific research paper:** Köhler, F., Riebe, B., Weller, A., Walther, C. (2019) Determination of iodine mobility in the soil vadose zone using long-term column experiments; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (JRNC), DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06789-y>