

# **$^{129}\text{I}$ und stabiles Iod in Umweltproben**

## **Qualitätskontrolle von Analysemethoden und Untersuchungen zur Radioökologie und zur retrospektiven Dosimetrie**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Annette Christine Schmidt

geboren am 14.03.1969 in Koblenz

Hannover  
1998

Referent: Prof. Dr. G. Wunsch  
Korreferent: Prof. Dr. R. Michel  
Tag der Promotion: 14.05.1998

## Zusammenfassung

Schmidt, Annette

### **<sup>129</sup>I und stabiles Iod in Umweltproben - Qualitätskontrolle von Analysemethoden und Untersuchungen zur Radioökologie und zur retrospektiven Dosimetrie**

Das Vorkommen des langlebigen Radionuklids <sup>129</sup>I ( $t_{1/2} = 15,7$  Ma) in der Umwelt wurde durch den Menschen tiefgreifend und nachhaltig verändert, da seit Beginn der 50er Jahre durch oberirdische Kernwaffenversuche und durch die Kerntechnik ein Vielfaches der natürlich vorhandenen <sup>129</sup>I-Menge in die Umwelt freigesetzt wurde. Dies erfordert einerseits die langfristige Beobachtung und Überwachung der <sup>129</sup>I-Level in der Umwelt und die Modellierung der zukünftigen <sup>129</sup>I-Exposition des Menschen und bietet andererseits die Möglichkeiten, anthropogenes <sup>129</sup>I als Tracer für Umweltprozesse zu nutzen und anhand von <sup>129</sup>I-Depositionen aus dem Reaktorunfall von Tschernobyl eine retrospektive Bestimmung von <sup>131</sup>I-Dosen vorzunehmen.

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur Probenaufarbeitung von Umweltproben für die Bestimmung von <sup>129</sup>I mit der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) etabliert. Es wurden Qualitätskontrollmaßnahmen für die <sup>129</sup>I-Analytik mit der AMS und mit der radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) durchgeführt. Für die Bestimmung von <sup>129</sup>I-Depositionen, die die Basis für die retrospektive Dosimetrie von <sup>131</sup>I-Expositionen darstellen, wurden optimierte Parameter für die Bodenprobennahme ermittelt. Erstmals wurde das Isotopenverhältnis <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I in pränuklearen Materialien der terrestrischen Biosphäre mit der AMS bestimmt. Unter Einsatz eines linearen Kompartimentmodells wurde die Verlagerungs-geschwindigkeit von anthropogenem <sup>129</sup>I im Boden untersucht.

**Schlagworte:** Iod-129, Beschleunigermassenspektrometrie, Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse, Ionenchromatographie, Qualitätskontrolle, retrospektive Dosimetrie, Tschernobyl, Radioökologie

## Abstract

Schmidt, Annette

### **$^{129}\text{I}$ and stable iodine in environmental samples - quality control of analytical methods and investigations on radioecology and retrospective dosimetry**

Since the early 50ies of our century the occurrence of the long-lived radionuclide  $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 15,7$  Ma) in the environment has been sustainably changed due to human action. The  $^{129}\text{I}$  released into the environment by atmospheric nuclear explosions and during nuclear energy production amounts to several times the natural inventory of  $^{129}\text{I}$ . This requires, on the one hand, the monitoring of  $^{129}\text{I}$ -levels in the environment and offers, on the other hand, possibilities to use  $^{129}\text{I}$  as a tracer for several environmental processes and for the reconstruction of  $^{131}\text{I}$ -doses after the Chernobyl accident.

In this thesis, methods for the sample preparation of environmental materials for the  $^{129}\text{I}$  measurement by accelerator mass spectrometry (AMS) were introduced. Quality control investigations for  $^{129}\text{I}$ -analysis by AMS and by radiochemical neutron activation analysis (RNAA) were carried out. Optimized parameters for soil sampling were determined, which allow the reconstruction of  $^{129}\text{I}$ -depositions for retrospective dosimetry of  $^{131}\text{I}$ -doses.  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -ratios in pre-nuclear environmental materials were investigated for the first time with AMS. The migration velocity of  $^{129}\text{I}$  in soils was investigated using a linear compartment model.

**Keywords:** Iodine-129, accelerator mass spectrometry, radiochemical neutron activation analysis, ion chromatography, quality control, retrospective dosimetry, Chernobyl, radioecology

<b>1</b>	<b>Einführung</b> .....	9
<b>2</b>	<b><math>^{129}\text{I}</math> in der Umwelt</b> .....	13
	2.1 Quellen .....	13
	2.2 Bestimmungsmethoden für $^{129}\text{I}$ in Umweltproben .....	14
	2.3 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in der Umwelt .....	16
	2.4 Gefährdungspotential des $^{129}\text{I}$ .....	25
	2.5 $^{129}\text{I}$ im Boden .....	28
<b>3</b>	<b>Retrospektive Dosimetrie von <math>^{131}\text{I}</math>-Expositionen nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl</b> .....	29
	3.1 $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsendosen aus Messungen der $^{131}\text{I}$ -Aktivität in Schilddrüsen der Bevölkerung in Weißrußland und der Ukraine .....	31
	3.2 Möglichkeiten zur Rekonstruktion von $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten anhand von Messungen der $^{137}\text{Cs}$ - und $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten .....	32
	3.3 Bestimmung von $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsendosen aus der $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichte .....	34
<b>4</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	38
<b>5</b>	<b>Experimentelles</b> .....	39
	5.1 Probenahme und Probenvorbereitung .....	39
	5.1.1 Boden .....	39
	5.1.2 Torf .....	41
	5.1.3 Pflanzen .....	41
	5.1.4 Wasser .....	41
	5.2 Abtrennung von Iod aus Feststoffen .....	42
	5.2.1 Woodward-Iod als $^{127}\text{I}$ -Träger .....	45
	5.2.2 Tracer-Aktivkohle-Veraschung (für RNAA) .....	45
	5.2.3 Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung (für AMS und IC) .....	47
	5.2.4 Träger-Absorptionslösungs-Veraschung (für AMS) .....	49
	5.2.5 Iodrückhaltung in der Absorptionslösung .....	50
	5.2.6 Verhalten von Probeniod und Trägeriod bei der Veraschung .....	52
	5.2.7 Diskussion .....	56
	5.3 Anreicherung von Iod aus Wasserproben .....	57
	5.4 Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) .....	60
	5.5 $\gamma$ -Spektrometrie .....	63
	5.5.1 Ausbeutebestimmung über den Ausbeutetracer $^{125}\text{I}$ .....	65
	5.5.2 Messung von $^{126}\text{I}$ und $^{130}\text{I}$ bei der RNAA .....	68
	5.5.3 Bestimmung von $^{137}\text{Cs}$ und $^{134}\text{Cs}$ in Böden .....	70
	5.6 Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) .....	70

5.7	Ionenchromatographie (IC) .....	74
5.8	Bestimmung der Bodenparameter pH und $C_{\text{org}}$ .....	78
5.9	Fehlerberechnung .....	78
<b>6</b>	<b>Qualitätskontrolle</b> .....	<b>80</b>
6.1	Aliquotierung und Probenaufarbeitung .....	80
6.2	Kontaminationskontrolle $^{129}\text{I}$ .....	85
6.2.1	Kontaminationskontrolle für die Aufarbeitung von Feststoffen .....	86
6.2.2	Kontaminationskontrolle für die Anreicherung von Iod aus Wasserproben .....	93
6.3	Statistische Kenngrößen .....	94
6.3.1	Kenngrößen der $^{129}\text{I}$ -Bestimmung in Feststoffen mit der AMS .....	98
6.3.1.1	Kenngrößen ohne Berücksichtigung der Probenvorbehandlung .....	100
6.3.1.2	Kenngrößen des Isotopenverhältnisses $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ .....	101
6.3.1.3	Einfluß der Probenaufarbeitung und der Blindwertschwankung .....	103
6.3.2	Kenngrößen der $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit RNAA .....	106
6.3.2.1	Kenngrößen ohne Berücksichtigung der Probenaufarbeitung .....	106
6.3.2.2	Einfluß der Probenaufarbeitung .....	108
6.3.2.3	Einfluß von $^{126}\text{I}$ und $^{82}\text{Br}$ .....	110
6.3.2.4	Kenngrößen des Isotopenverhältnisses $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ .....	112
6.3.3	Kenngrößen der $^{127}\text{I}$ -Bestimmung mit RNAA .....	113
6.3.4	Kenngrößen der Gesamtiodbestimmung mit IC .....	114
6.3.5	Zusammenstellung und Vergleich .....	115
6.3.6	Kenngrößen der $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS in Wasserproben .....	120
6.4	Methodenvergleich RNAA - AMS und RNAA - IC .....	121
6.5	Untersuchung von Standardreferenzmaterialien .....	126
6.6	Ringversuch für low-level- $^{129}\text{I}$ -Proben .....	128
<b>7</b>	<b>Anthropogenes <math>^{129}\text{I}</math> im Boden</b> .....	<b>136</b>
7.1	$^{127}\text{I}$ -Konzentration und pH der untersuchten Böden .....	137
7.2	Tiefenprofile für $^{129}\text{I}$ , $^{137}\text{Cs}$ und $^{134}\text{Cs}$ .....	139
7.3	Rekonstruktion von $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten für die retrospektive Dosimetrie .....	142
7.3.1	Ermittlung des Tschernobyl-Anteils an der Gesamtdepositionsdichte von $^{129}\text{I}$ und $^{137}\text{Cs}$ .....	142
7.3.2	Vergleich von $^{129}\text{I}$ und $^{137}\text{Cs}$ als Tracer für die Rekonstruktion von $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten .....	146

7.3.3	Abschätzung von $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsendosen anhand von $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten	149
7.3.4	Probenahmeparameter für die Bestimmung von $^{129}\text{I}$ im Boden zur Rekonstruktion von $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten	151
7.4	Verlagerung von $^{129}\text{I}$ im Boden	155
7.4.1	Halbwertstiefen	155
7.4.2	Rekonstruktion des Depositionsverlaufs des globalen Fallouts	157
7.4.3	Ermittlung von standortunabhängigen Bodenparametern für die $^{129}\text{I}$ -Rückhaltung	159
7.4.4	Effektive mittlere Verweilzeiten von $^{129}\text{I}$ in den oberen 30 cm von Bodensäulen	163
7.4.5	Korrelation von mittleren Verweilzeiten mit Gehalt an organischem Kohlenstoff	165
7.4.6	Die effektive mittlere Verweilzeit von $^{129}\text{I}$ und das globale Kompartimentmodell	167
<b>8</b>	<b><math>^{129}\text{I}/^{127}\text{I}</math> in prä nuklearen Proben aus Biosphäre und Atmosphäre</b>	171
8.1	Schilddrüsen	173
8.2	Limnische Sedimente	176
8.3	Torf	180
8.4	Eisschmelzkern aus einer Tiefbohrung in der Antarktis	181
8.5	Schlußfolgerungen für das prä nukleare Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in der terrestrischen Biosphäre	182
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	184
<b>10</b>	<b>Ausblick</b>	186
<b>11</b>	<b>Literatur</b>	187
<b>12</b>	<b>Normen</b>	203
<b>Anhang A</b>	- Vorschriften zur Reinigung von Iod	204
<b>Anhang B</b>	- Daten zu den Wasserproben	206
<b>Anhang C</b>	- Statistische Kenngrößen zur $^{129}\text{I}$ -Bestimmung	207
<b>Anhang D</b>	- Daten zum Methodenvergleich RNAA-AMS und RNAA-IC	209
<b>Anhang E</b>	- Daten zu den Bodenprofilen	210
<b>Anhang F</b>	- Fitten von Exponentialfunktionen an die volumenbezogenen $^{129}\text{I}$ -Aktivitäten der Bodensäulen zur Berechnung der differentiellen $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichten in dünnen Kompartimenten und zur Abschätzung der Restaktivität in 40 - 100 cm Tiefe	222
<b>Anhang G</b>	- Daten zu den prä nuklearen Proben	226

## Abkürzungen und Symbole

AMS	Beschleunigermassenspektrometrie
a	Jahr
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
h	Stunde
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
pHBN	para-Hydroxy-Benzonitril
RNAA	Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse
SRM	Standardreferenzmaterial
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
ZSR	Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Universität Hannover

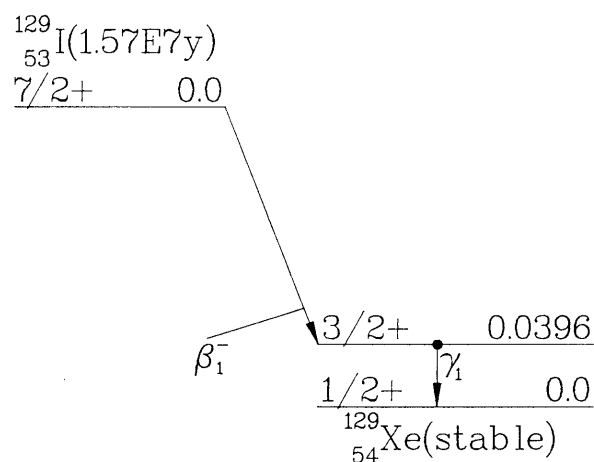
Andere Abkürzungen und Symbole werden an der entsprechenden Stelle im Text erläutert.



# 1 Einführung

Als essentielles Spurenelement besitzt Iod für den Menschen besondere Bedeutung. Es wird zur Synthese der Schilddrüsenhormone Thyroxin und Triiodthyronin benötigt, die das Zellwachstum, die Aktivität der endokrinen Drüsen und den Kreislauf kontrollieren [Und77]. Etwa die Hälfte des Körpervorrats an Iod befindet sich in der Schilddrüse, die andere Hälfte ist über die Peripherie des Körpers verteilt [Wel96]. Die biologische Halbwertszeit des Iods im Körper beträgt bei Kleinkindern 23 Tage [Bry69] und bei Erwachsenen 138 Tage [ICR60].

Das Element Iod besitzt nur ein einziges stabiles Isotop, das  $^{127}\text{I}$ . Daneben sind noch 34 weitere, radioaktive Iodisotope mit Massenzahlen zwischen 108 und 142 bekannt. Keines davon ist primordial, d.h. langlebig genug, um noch von der Nukleogenese der Elemente unseres Sonnensystems vor etwa 4,6 Ga [Gey90] her vorhanden zu sein. Sämtliche Iodisotope werden jedoch durch natürliche Prozesse wie Spontanspaltung primordialer Uran- und Thoriumvorkommen und Wechselwirkungsprozesse der kosmischen Strahlung mit Elementen in der Erdatmosphäre produziert. Von den natürlich produzierten Radioiodisotopen ist nur das  $^{129}\text{I}$  mit einer Halbwertszeit von 15,7 Ma [Pfe95] langlebig genug, um in nachweisbaren Mengen in die Umwelt zu gelangen. Beim Zerfall des  $^{129}\text{I}$  wird  $\beta^-$ - und  $\gamma$ -Strahlung emittiert (Abb. 1); aufgrund seiner langen Halbwertszeit sind die spezifischen Aktivitäten an natürlichem  $^{129}\text{I}$  in der Umwelt allerdings so gering, daß sie um etwa 8 Größenordnungen unter den dosiskritischen Werten liegen.



**Abbildung 1:** Zerfallsschema des  $^{129}\text{I}$  (aus [ICR83]).

Vom Menschen werden radioaktive Iodisotope seit den 50er Jahren aus zwei völlig verschiedenen Gründen produziert: Einerseits als unverzichtbares Werkzeug der medizinischen Diagnostik und Therapie, andererseits als Abfallprodukt der militärischen und zivilen Nutzung der Kernenergie. Da der Körper inkorporiertes Radioiod nicht von stabilem Iod unterscheiden kann, wird radioaktives Iod ebenfalls in der Schilddrüse angereichert. Diesen Anreicherungseffekt nutzt man in der Medizin zur Diagnostik von Schilddrüsenerkrankungen und zur gezielten Zerstörung erkrankten Schilddrüsengewebes bei der Radioiodtherapie. Der gleiche Effekt führt aber auch dazu, daß bei einer Inkorporation von Radioiod nach Aktivitätsfreisetzungen aus Kernkraftwerksunfällen hohe Schilddrüsendosen auftreten können. Anthropogene Quellen für Iodisotope mit Massenzahlen größer 126 sind die neutroneninduzierte Kernspaltung, beispielsweise in Kernkraftwerken und bei Atomwaffentests, und Kernreaktionen von Neutronen mit geeigneten Targetatomen. Die Iodisotope mit kleineren Massenzahlen können dagegen nur in Beschleunigern produziert werden.

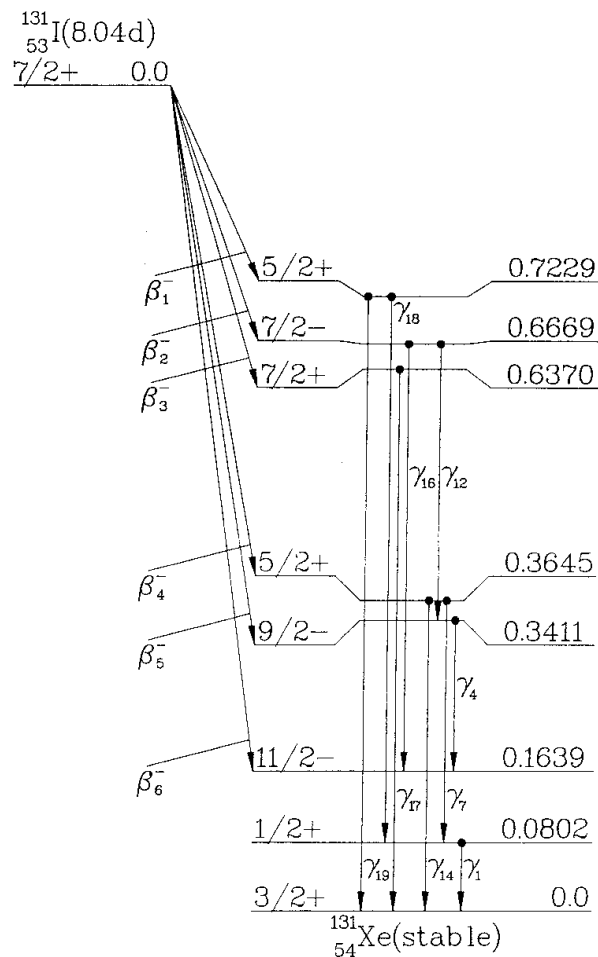


Abbildung 2: Zerfallsschema des  $^{131}\text{I}$  (aus [ICR83]).

Das bekannteste radioaktive Iodisotop ist das  $^{131}\text{I}$  mit einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 8,02 \text{ d}$  [Pfe95]. Es emittiert  $\beta^-$ - und  $\gamma$ -Strahlung (siehe Abb. 2) und gehört zu den dosisrelevanten Nukliden nach Aktivitätsfreisetzungen bei Kernkraftwerksunfällen. Die Radioiodisotope  $^{132}\text{I}$  bis  $^{135}\text{I}$  besitzen zwar nur Halbwertszeiten im Stundenbereich, können aber bei Inhalation in der Frühphase nach Aktivitätsfreisetzungen aufgrund ihrer kurzen Halbwertszeiten und ihrer energiereichen Strahlung ebenfalls hohe Dosen bewirken. Nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl wurde eine stark erhöhte Schilddrüsenkrebsrate bei Kindern aus Weißrußland und der Ukraine diagnostiziert [Bav96, Kau96, Kel96, Lik95a, Rei96a]. Da direkte Messungen der  $^{131}\text{I}$ -Dosis in der Schilddrüse nach dem Unfall nur punktuell und mit teilweise unzureichender Genauigkeit [Lik95a, Lik96] durchgeführt wurden, ist die Schilddrüsendosis der betroffenen Bevölkerung größtenteils nicht bekannt. Aufgrund der kurzen Halbwertszeit des  $^{131}\text{I}$  war bereits wenige Monate nach der Freisetzung praktisch das gesamte  $^{131}\text{I}$  zerfallen, so daß die Gesamtdepositions-dichte dieses Nuklids heute nicht mehr auf direktem Wege ermittelt werden kann. Da  $^{129}\text{I}$  und  $^{131}\text{I}$  bei der Kernspaltung in einem festen Verhältnis gebildet werden, ist es jedoch prinzipiell möglich, durch Bestimmung der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichte in Böden der betroffenen Gebiete die  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichte nach dem Unfall zu berechnen und daraus die  $^{131}\text{I}$ -Dosen der Bevölkerung zu rekonstruieren.

$^{131}\text{I}$  kann aber nicht nur Schilddrüsenkrebs hervorrufen, es ist gleichzeitig auch das wichtigste Radioiodisotop für die Behandlung von Schilddrüsenkrebs: Aufgrund seiner spezifischen Anreicherung in Schilddrüsengewebe können bösartige Tumoren der Schilddrüse inklusive Metastasen selektiv zerstört werden. Fast alle Kinder mit Schilddrüsenkrebs aus der Umgebung von Tschernobyl konnten durch eine Kombination aus Operation und  $^{131}\text{I}$ -Therapie erfolgreich behandelt werden [Rei96a].  $^{131}\text{I}$  läßt sich zwar auch in der Diagnostik verwenden, es wird aber heute meist durch  $^{123}\text{I}$  ersetzt. Die Verwendung von  $^{123}\text{I}$  reduziert die Strahlenexposition des Patienten bei der Untersuchung gegenüber dem Einsatz von  $^{131}\text{I}$  erheblich, da  $^{123}\text{I}$  eine Halbwertszeit von nur 12,3 h hat und außerdem als reiner Elektroneneinfangstrahler nur  $\gamma$ - und Röntgen-Strahlen emittiert.

Anthropogen produziertes  $^{129}\text{I}$ , das durch Emissionen aus Wiederaufarbeitungsanlagen und durch oberirdische Kernwaffentests in die Umwelt freigesetzt wurde, hat sich als wertvoller Tracer für Umweltprozesse erwiesen, beispielsweise bei meteorologischen, ozeanographischen, hydrologischen und glaziologischen Untersuchungen [Fab87, Fon94, Mor95, Ruc94, Sin95, Wag96, Yio94].  $^{129}\text{I}$  ist derzeit radiologisch nicht von Bedeutung, kann sich aber aufgrund seiner langen Halbwertszeit mit dem natürlichen Iod ins Gleichgewicht setzen und in der Nahrungskette angereichert werden. Abschätzungen der langfristigen Exposition des Menschen sind mit sehr großen Unsicherheiten behaftet, da die Informationen über globale Inventare und Transportwege

von  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  sowie über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen diesen beiden Isotopen noch sehr lückenhaft sind. Zur Klärung dieser Fragen sind umfassende Untersuchungen von  $^{129}\text{I}$  und stabilem Iod in verschiedenen Umweltmaterialien nötig.

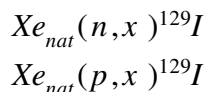
Sowohl zur Abschätzung der langfristigen Exposition des Menschen durch anthropogenes  $^{129}\text{I}$  als auch zur Rekonstruktion von  $^{131}\text{I}$ -Dosen nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl ist es erforderlich,  $^{129}\text{I}$  in verschiedenen Umweltmaterialien zu bestimmen. Es gibt derzeit nur zwei Analysemethoden, deren Nachweisvermögen die Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  in den relevanten Umweltmaterialien erlaubt: Die Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA), die seit mehr als 30 Jahren für die Untersuchung von anthropogenem  $^{129}\text{I}$  in der Umwelt eingesetzt wird, und die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS), die seit etwa 15 Jahren prinzipiell für entsprechende Untersuchungen zur Verfügung steht. Da das Nachweisvermögen der AMS für  $^{129}\text{I}$  um etwa drei Größenordnungen besser ist als das der RNAA, können mit der AMS auch die natürlichen, prä-nuklearen  $^{129}\text{I}$ -Level gemessen werden. Besonders die Daten der älteren Literatur, die mit der RNAA gemessen wurden, sind zum Teil widersprüchlich, und es finden sich nur selten Angaben über statistische Kenngrößen des Analyseverfahrens, über Blindwerte der Analyseverfahren oder über durchgeführte Qualitätskontrollmaßnahmen. Symptomatisch ist hier, daß bis heute erst ein einziges Umwelt-Standardreferenzmaterial mit zertifizierter  $^{129}\text{I}$ -Konzentration erhältlich ist. Bevor also umfangreiche Messungen an Umweltmaterial durchgeführt werden, ist es notwendig, Verfahrensblindwerte und statistische Kenngrößen von RNAA und AMS zu bestimmen und beide Methoden auf Vergleichbarkeit untereinander, mit zertifiziertem Material und mit anderen Laboratorien zu überprüfen.

## 2 $^{129}\text{I}$ in der Umwelt

### 2.1 Quellen

Das gesamte Inventar an natürlich produziertem  $^{129}\text{I}$  auf der Erde wird zu 50 000 kg (327 TBq) geschätzt [Fab84]. Allerdings ist der größte Teil davon mit sehr langen mittleren Verweilzeiten in der Lithosphäre gebunden und kann nicht in die für den Menschen relevanten Umweltkompartimente Hydrosphäre, Biosphäre und Atmosphäre gelangen. In diesen Umweltkompartimenten befinden sich nach einer Schätzung von Fabryka-Martin [Fab84] insgesamt nur 262 kg (1,7 TBq)  $^{129}\text{I}$ .

Trotz seiner langen Halbwertszeit von 15,7 Ma ist  $^{129}\text{I}$  nicht mehr primordial vorhanden. Etwa die Hälfte des  $^{129}\text{I}$ -Inventars der Umweltkompartimente entsteht bei Kernreaktionen von Teilchen der kosmische Strahlung mit Xenon in den oberen Schichten der Erdatmosphäre:



Nach Berechnungen von Kohman und Edwards [Koh66] beträgt die  $^{129}\text{I}$ -Produktionsrate für diesen Prozeß 5 mg (35 kBq) pro Jahr. Durch Multiplikation der Produktionsrate mit der mittleren Lebensdauer ( $t_{1/2}/\ln 2$ ) des  $^{129}\text{I}$  ergibt sich die Gleichgewichtsmenge an kosmogenem  $^{129}\text{I}$  auf der Erde zu 120 kg (783 GBq).

Die zweite wichtige  $^{129}\text{I}$ -Quelle ist die Spontanspaltung von primordiales  $^{238}\text{U}$  mit einer Halbwertszeit zwischen  $8,1 \cdot 10^{15}$  und  $8,8 \cdot 10^{15}$  Jahren [Dec82, Hol81, Pop80]. Literaturwerte für die Spaltausbeute der Masse 129 bei der Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$  liegen zwischen 0,012 % [Wet53] und 0,088 % [Mac50], wobei ein Wert von 0,03 % [Eng94, Sab71] als der wahrscheinlichste angesehen wird [Fab84].  $^{129}\text{I}$ , das in der Erdkruste durch Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$  produziert wird, gelangt durch Vulkanismus und Verwitterung in die Umweltkompartimente. Der Gleichgewichtsbeitrag aus dieser Quelle beträgt 142 kg (931 GBq), wobei 86 % aus vulkanischer Aktivität und 14 % aus Verwitterung stammen [Fab84]. Die Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$  in den Weltmeeren trägt mit weiteren 1,2 kg (8 GBq) zum  $^{129}\text{I}$ -Inventar der Umweltkompartimente bei [Fab84].

Die anthropogene  $^{129}\text{I}$ -Produktion begann mit der Nutzung der Kernenergie durch den Menschen. Dabei entsteht  $^{129}\text{I}$  vor allem bei der neutroneninduzierten Spaltung von  $^{235}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$  mit

Isobarenausbeuten von 0,68 % bzw. 1,6 % für thermische Neutronen [Eng94]. Seit der Zündung der ersten oberirdischen Atombombe im Jahr 1945 sind etwa 43 kg  $^{129}\text{I}$  [Cha91], zusammen mit anderen Spaltprodukten wie  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$ , durch oberirdische Atomwaffentests in die Umwelt freigesetzt worden. Etwa die Hälfte der entstandenen Spaltprodukte gelangte dabei in die Stratosphäre [UNS82]. Von dort wurden sie über die ganze Erde verteilt und als globaler Fallout deponiert. Da die meisten oberirdischen Kernwaffentests auf der Nordhalbkugel durchgeführt wurden, ist dort die Gesamtdepositionsdicke an Nukliden aus dem globalen Fallout etwas höher als auf der Südhalbkugel [UNS82].

Wesentlich größere anthropogene  $^{129}\text{I}$ -Mengen wurden im Rahmen der zivilen Nutzung der Kernenergie aus Wiederaufarbeitungsanlagen freigesetzt. Die höchsten Emissionsraten traten dabei in den 60er und 70er Jahren auf, bevor man begann, effektivere Abluftfilter einzubauen, um die Emissionen zu reduzieren [Hau85, Rbk95]. Insgesamt sind allein aus europäischen Wiederaufarbeitungsanlagen bis 1993 etwa 1070 kg (7,0 TBq)  $^{129}\text{I}$  in die Umweltkompartimente abgegeben worden [Yio94]. Die  $^{129}\text{I}$ -Menge, die sich in den noch in Benutzung befindlichen Brennstäben befindet, wurde im Jahr 1990 zu 5660 kg (37 TBq) geschätzt.

Bei dem Reaktorunfall in Tschernobyl am 26.4.1986 wurde wesentlich weniger  $^{129}\text{I}$  freigesetzt als bei der Wiederaufarbeitung und bei den oberirdischen Kernwaffentests. Aus der beim Unfall emittierten  $^{131}\text{I}$ -Menge von 141 g (650 PBq) [Krü96] und dem Massenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$  von 11,8 im Tschernobyl-Fallout [Str96] erhält man eine abgegebene  $^{129}\text{I}$ -Menge von nur 1,7 kg (11 GBq).

## 2.2 Bestimmungsmethoden für $^{129}\text{I}$ in Umweltproben

Um das Auftreten und die Verteilung von  $^{129}\text{I}$  in der Umwelt zu untersuchen, ist die Messung von  $^{129}\text{I}$  in Umweltmaterialien erforderlich. Da das langlebige, radioaktive  $^{129}\text{I}$  in der Umwelt stets zusammen mit dem stabilen  $^{127}\text{I}$  vorliegt, kommen zu seiner Detektion nur nuklidspezifische Analysemethoden wie Kernstrahlungsmessung oder Massenspektrometrie in Frage.  $^{129}\text{I}$  tritt in der Umwelt nur in sehr geringen Mengen und außerdem stets neben einem großen Überschuss an  $^{127}\text{I}$  auf, so daß die entsprechenden Methoden nicht nur niedrige Nachweisgrenzen haben müssen, sondern auch nur wenig durch größere  $^{127}\text{I}$ -Mengen gestört werden dürfen. In Tab. 1 sind die Methoden aufgeführt, die derzeit zur  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung eingesetzt werden. Die Nachweisgrenzen der entsprechenden Verfahren sind einerseits als absolute Menge  $^{129}\text{I}$  oder als  $^{129}\text{I}$ -Konzentration

**Tabelle 1:** Absolute und relative Nachweisgrenzen der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit verschiedenen Methoden.

	Methoden	Nachweisgrenze		Referenz
		$^{129}\text{I}$	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	
Kernstrahlungsmessung	$\beta$ -Spektrometrie	$\sim 0,1 \text{ Bq}$	$2 \cdot 10^{-6} *$	[Bra89]
	$\gamma$ -Spektrometrie	$0,02 \text{ Bq}$	$1 \cdot 10^{-6} *$	[Bra89]
	Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA)	$33 \mu\text{Bq}^{**}$	$2 \cdot 10^{-10} *$ (mit Koinzidenzmessung: $3 \cdot 10^{-12}$ [Aum81])	diese Arbeit, Kapitel 6.3.2.2
Massenspektrometrie	Inductively Coupled Mass Spectrometry (ICP-MS)	$0,6 \text{ bis } 1 \text{ mBq/mL}$	$1 \cdot 10^{-6} *$	[Mur95, Cox92]
	Laser Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)	k.A.	$< 10^{-6}$	[Fas88]
	Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry (NTIMS)	$15 \text{ nBq}$	$2 \cdot 10^{-8}$	[Bra89, Ste88, Sto82]
	Beschleunigermassenspektrometrie (AMS)	$12 \text{ nBq}^{**}$	$2 \cdot 10^{-13} *$	diese Arbeit, Kapitel 6.3.1.3

\* Nachweisgrenze des Isotopenverhältnisses nicht bestimmbar; zu Vergleichszwecken wurde eine Berechnung aus dem in der Referenz angegebenen Wert für die absolute Nachweisgrenze  $^{129}\text{I}$  und der  $^{127}\text{I}$ -Menge in einem hypothetischen untersuchten Aliquot einer Probe mit sehr hohem Iodgehalt ( $3 \text{ mg } ^{127}\text{I} / \text{Aliquot}$ ) durchgeführt.

\*\* Nachweisgrenze nach DIN 25482 Teil 6.

in einem untersuchten Medium und andererseits als Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  angegeben. Bei einigen Methoden kann das kleinste nachweisbare Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  nicht angegeben werden, da die Nachweisgrenze hier nicht durch die neben dem  $^{129}\text{I}$  vorliegende Menge an  $^{127}\text{I}$  limitiert wird. Die Nachweisgrenze des Isotopenverhältnisses wurde zu Vergleichszwecken in diesen Fällen berechnet, indem die absolute Nachweisgrenze für  $^{129}\text{I}$ , die in der jeweiligen Referenz angegeben ist, durch diejenige  $^{127}\text{I}$ -Menge geteilt wurde, die in einem untersuchten Aliquot einer Umweltprobe mit hoher Iodkonzentration erwartet werden kann ( $3 \text{ mg Iod}$ , entsprechend  $3 \text{ g Schilddrüsengewebe}$  mit einer  $^{127}\text{I}$ -Konzentration von  $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  oder  $100 \text{ g Boden}$  mit einer  $^{127}\text{I}$ -Konzentration  $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Die Meßmethoden lassen sich von ihrem Nachweisvermögen her in drei Gruppen einteilen:

1. Die  $\beta$ -Spektrometrie, die  $\gamma$ -Spektrometrie und die ICP-MS können nur  $^{129}\text{I}$ -Mengen zwischen  $1$  und  $100 \text{ mBq}$  nachweisen. Da die für eine Untersuchung einsetzbare Proben-

menge und damit die zur Analyse gebrachte Iodmenge durch das jeweilige Probenaufbereitungsverfahren begrenzt ist, sind die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  an der Nachweisgrenze mit etwa  $10^{-6}$  entsprechend hoch.

2. Mit der NTIMS und der RIMS ist man zwar in der Lage, sehr geringe Mengen an  $^{129}\text{I}$  zu messen, aber auch mit diesen Methoden sind bisher keine  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse  $< 10^{-8}$  nachgewiesen worden.
3. Die RNAA und die AMS sind die einzigen für die  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung in Umweltproben geeigneten Methoden, da sie in der Lage sind, auch noch sehr kleine Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $1 \cdot 10^{-10}$  bis  $3 \cdot 10^{-12}$  (RNAA) bzw. bis hinab zu  $1 \cdot 10^{-13}$  (AMS) zu messen. Die Bestimmung von Isotopenverhältnissen  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  unterhalb von  $4 \cdot 10^{-11}$  ist allerdings mit der RNAA bisher nur für Iodchemikalien durchgeführt worden [Aum81]; für biosphärische Proben liegt die Nachweisgrenze des Isotopenverhältnisses aufgrund von Störungen, vor allem durch  $^{82}\text{Br}$ , wahrscheinlich höher. Die RNAA besitzt aber besondere Bedeutung für die  $^{129}\text{I}$ -Analytik, weil sie bereits seit 1962 für die Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  in Umweltproben eingesetzt wird [Stu62]. Die AMS ist dagegen eine relativ neue Methode; 1980 wurde sie erstmals für die Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  verwendet [Elm80].

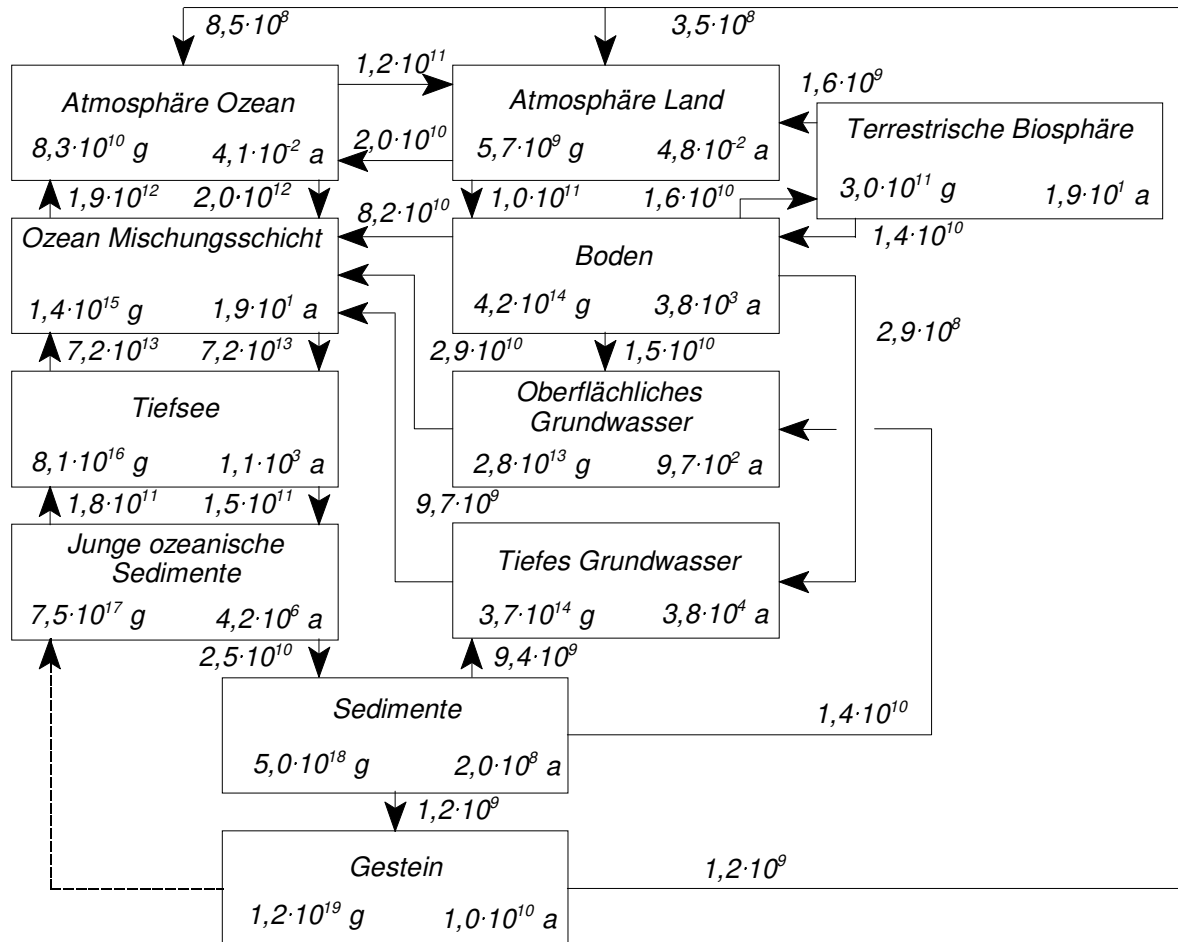
Da aus Wiederaufarbeitungsanlagen große  $^{129}\text{I}$ -Mengen lokal freigesetzt werden (siehe Kapitel 2.1), sind in der näheren Umgebung solcher Anlagen sowohl die  $^{129}\text{I}$ -Konzentration als auch die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in Umweltproben hoch genug, um mit den Methoden der ersten und zweiten Gruppe gemessen werden zu können. In Hintergrundgebieten, d.h. fern von  $^{129}\text{I}$ -Emittenten, lassen sich die Methoden der ersten Gruppe gar nicht mehr verwenden, und die Methoden der zweiten Gruppe nur in den wenigen Fällen, in denen das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  hoch genug ist. Hier werden daher in der Regel die RNAA und die AMS eingesetzt. Die sehr geringen, natürlichen Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in pränuklearen Umweltproben können schließlich nur noch mit der AMS gemessen werden.

### **2.3 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in der Umwelt**

$^{129}\text{I}$  liegt in der Umwelt stets zusammen mit dem stabilen  $^{127}\text{I}$  vor. Mehr als 99 % der insgesamt  $8,4 \cdot 10^{14}$  kg an stabilem Iod in Atmo-, Hydro- und Biosphäre befinden sich in den Weltmeeren und



in jungen ozeanischen Sedimenten. Damit ist das  $^{127}\text{I}$ -Inventar dieser Kompartimente  $3 \cdot 10^{12}$  mal größer als ihr natürliches  $^{129}\text{I}$ -Inventar.  $^{129}\text{I}$  vermischt sich mit stabilem Iod und nimmt mit diesem am globalen Iodkreislauf teil. Das erste Modell für den globalen Iodkreislauf wurde 1963 von Miyake und Tsunogai [Miy63] vorgestellt und später von Kocher [Koc81] und Fabryka-Martin [Fab84] verfeinert. Das lineare Kompartimentmodell nach Fabryka-Martin [Fab84] ist in Abb. 3 mit Angabe von Inventaren, Flüssen und mittleren Verweilzeiten dargestellt.



**Abbildung 3:** Globales Kompartimentmodell für stabiles Iod nach [Fab84] (Inventare und mittlere Verweilzeiten in den Boxen, Flüsse in g/a an den Pfeilen).

Sehr kurze Verweilzeiten von nur wenigen Tagen herrschen demnach in der Atmosphäre, während die Aufenthaltszeit in der Biosphäre und in der oberen Ozeanschicht bereits bei etwa 2000 Jahren liegt. Noch etwas größere Verweilzeiten findet man im Boden und in der Tiefsee. In den jungen ozeanischen Sedimenten schließlich hält sich das Iod von allen Umweltkompartimenten am längsten auf. Eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle bei der Aufstellung des Modells sind die Iodinventare, die in die Berechnung der Gleichgewichtsflüsse nicht mit eingehen und

daher frei gewählt werden können. Das anthropogene  $^{129}\text{I}$ -Inventar in den Umweltkompartimenten ist zwar nur etwa viermal so groß wie das natürliche  $^{129}\text{I}$ -Inventar dieser Kompartimente, dafür hatte das natürliche  $^{129}\text{I}$  Zeit, sich vollständig mit dem stabilen Iod zu vermischen und ins Gleichgewicht zu setzen. Das anthropogene  $^{129}\text{I}$  dagegen befindet sich derzeit noch zum größten Teil in der Biosphäre, im Boden und in den oberen Ozeanschichten. Da die  $^{127}\text{I}$ -Inventare von Biosphäre, Boden und oberem Ozean im Vergleich zum gesamten Umweltinventar an  $^{127}\text{I}$  klein sind, erwartet man in diesen Kompartimenten gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  deutlich erhöhte Werte.

Eine erste Abschätzung des natürlichen Isotopenverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in der prä nuklearen Ära kann durch Division des natürlichen  $^{129}\text{I}$ -Inventars der Umweltkompartimente (262 kg) durch das entsprechende  $^{127}\text{I}$ -Inventar ( $8,4 \cdot 10^{14}$  kg) vorgenommen werden [Koh66]. Je nachdem, ob dabei die in den jungen ozeanischen Sedimenten gebundene  $^{127}\text{I}$ -Menge von  $7,5 \cdot 10^{14}$  kg mitberücksichtigt wird oder nicht, ergibt sich ein Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $3 \cdot 10^{-12}$  bis  $3 \cdot 10^{-13}$  [Fab84]. Auf der Grundlage des Kompartimentmodells für stabiles Iod (Abb. 3) wurde von Fabryka-Martin [Fab84] eine genauere Berechnung der Isotopenverhältnisse im natürlichen Gleichgewicht vorgenommen. Dabei ging sie davon aus, daß etwa die Hälfte des Iodinventars der jungen marinen Sedimente im Austausch mit dem Ozean steht. Dementsprechend ergibt sich für die marine Hydrosphäre ein Isotopenverhältnis von  $6,5 \cdot 10^{-13}$ . Da die marine Hydrosphäre die wichtigste Iodquelle für alle anderen Umweltkompartimente darstellt, sind die für die Atmosphäre, die Biosphäre und den Boden berechneten Isotopenverhältnisse von ähnlicher Größe. Fehlerquellen bei dieser Kalkulation sind wiederum die nicht nachprüfbaren Werte für die  $^{127}\text{I}$ -Inventare der Kompartimente und außerdem die große Unsicherheit, die bei einigen in die Berechnung des  $^{129}\text{I}$ -Quellterms eingehenden Daten herrscht (siehe Abschnitt 2.1).

In Tab. 2 ist eine Übersicht über die in [Fab84] berechneten und die bisher in prä nuklearen Umweltproben gemessenen natürlichen Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  zusammengestellt. Die Tab. 2 ist, ebenso wie die darauffolgenden Tab. 3 und 4, in die Bereiche Atmosphäre, marine Hydrosphäre und Biosphäre geteilt, wobei Niederschlag der Atmosphäre zugerechnet wird, Meerestiere und -pflanzen der marinen Hydrosphäre und Boden sowie Oberflächenwasser der Biosphäre. Die in Atmosphäre und Hydrosphäre gemessenen prä nuklearen Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  entsprechen von der Größenordnung her den in [Fab84] berechneten Werten, liegen jedoch systematisch höher. Einige der in den Seetangproben gemessenen Isotopenverhältnisse weichen sogar, ebenso wie die Werte in der Biosphäre, um mehr als eine Größenordnung nach oben ab. Bei den Biosphärenproben fallen außerdem die großen Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen auf.

**Tabelle 2:** Pränukleare, natürliche Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in der Umwelt.

Kompartiment/Material/Probe	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )	Analysenmethode	Referenz
<b>Atmosphäre</b>			
Atmosphäre	0,0064 - 0,0065	berechnet	[Fab85]
Niederschlag (aus Grundwasser)	0,01	AMS	[Fab87]
<b>marine Hydrosphäre</b>			
junge ozeanische Sedimente	0,0054	berechnet	[Fab85]
Ozean	0,0064 - 0,0065	berechnet	[Fab85]
junge, pränukleare ozeanische Sedimente	0,01	AMS	[Feh86]
Meerwasser, 1500 m Tiefe, Golf von Mexiko, 1992	0,01	AMS	[Sin95]
Seetang, vor 1942	0,03 - 0,3	AMS	[Ki192]
<b>Biosphäre</b>			
Biosphäre	0,0065	berechnet	[Fab85]
menschliche Schilddrüse, vor 1936	0,4	RNAA	[Edw68]
menschliche Schilddrüse, vor 1936	< 0,4	RNAA	[Bra73]
Schweineschilddrüse, vor 1945	8	RNAA	[Kei65]
menschliche Schilddrüse, USA, vor 1945	25	RNAA	[Kei65]

An diesem Punkt werden bereits einige Probleme deutlich, die bei der Bestimmung des pränuklearen Isotopenverhältnisses in der Umwelt auftreten:

- Verfügbarkeit von pränuklearem Material

In vielen Fällen ist es schwierig, überhaupt noch Probenmaterial aus der pränuklearen Ära zu beschaffen. Dies trifft besonders auf biosphärische Proben zu. Man ist hier meist auf Museen und Sammlungen angewiesen. Dabei kann nicht mehr nachvollzogen werden, inwieweit die Proben während ihrer Lagerzeit durch anthropogenes  $^{129}\text{I}$  kontaminiert worden sind. Auch die Atmosphäre ist heute anthropogen beeinflusst. Mit "altem" Grundwasser steht jedoch ein Reservoir für pränukleares Niederschlagswasser zur Verfügung. Es ist allerdings fraglich, ob das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in diesem Grundwasser tatsächlich das natürliche Isotopenverhältnis der Atmosphäre wiedergibt. Im umgebenden Gestein kann sich nämlich Iod mit sehr hohem Isotopenverhältnis befinden ( $< 9 \cdot 10^{-10}$

[Fab87]), wenn das Gestein hohe Urankonzentrationen aufweist und durch Spontanspaltung viel  $^{129}\text{I}$  produziert wird; es ist aber auch möglich, daß das Gestein Iod mit sehr niedrigem Isotopenverhältnis enthält ( $> 1 \cdot 10^{-14}$  [Boa90]), wenn die Lagerzeit lang ist und keine Nachlieferung von  $^{129}\text{I}$  durch Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$  erfolgt. Da Regen nur geringe Iodkonzentrationen von etwa  $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  [Dea63, Deg83, Fou92] aufweist, können selbst geringe aus dem Gestein ausgewaschene Iodmengen das ursprüngliche Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Grundwasser stark verändern. Probenmaterial aus der Tiefsee ist auch heute vermutlich noch weitgehend unbeeinflußt von anthropogenem  $^{129}\text{I}$ , tatsächlich ist dies aber nicht ganz sicher, da ja der wahre Wert des Isotopenverhältnisses in der Tiefsee nicht bekannt ist. Stärker ausgeprägt ist diese Problematik bei einigen anderen Materialien, von denen man ebenfalls annimmt, daß sie noch nicht anthropogen beeinflußt sind, beispielsweise limnische Sedimente und Baumringe.

- RNAA als Analysenmethode für prä nukleare Proben

Alle biosphärischen Werte in Tab. 2 wurden vor 1973 gemessen. Da zu dieser Zeit die AMS noch nicht zur Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  in Umweltproben eingesetzt werden konnte, wurden alle Untersuchungen mit der RNAA vorgenommen, die zum damaligen Zeitpunkt die empfindlichste Methode für die  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung war. Da die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in den untersuchten biosphärischen Proben aber wahrscheinlich an oder unter der Nachweisgrenze der RNAA liegen, ist es nicht ausgeschlossen, daß auch das von Edwards et al. [Edw68] gemessene Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $4 \cdot 10^{-11}$  in einer prä nuklearen Schilddrüse tatsächlich lediglich eine kleinste nachweisbare Menge darstellt. Für diese These spricht, daß Brauer et al. [Bra73] einen Wert von  $4 \cdot 10^{-11}$  als obere Grenze für das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in einer prä nuklearen Schilddrüse angeben. Solche Fragen lassen sich aber heute nicht mehr beantworten, da gerade bei den älteren Berichten über RNAA-Messungen kaum Angaben zu Nachweisgrenzen, Blindwerten oder Qualitätskontrolluntersuchungen zu finden sind.

Insgesamt ergibt sich für die prä nukleare marine Hydrosphäre ein recht geschlossenes Bild, während für Atmosphäre und Biosphäre zuverlässige Meßwerte fehlen. Es ist aber sehr wichtig, auch diese Werte zu kennen, da sie als Basis für die Untersuchung der Auswirkungen von anthropogenen  $^{129}\text{I}$ -Emissionen dienen. Dadurch lassen sich vorhandene Modelle zur globalen Verteilung von anthropogenem  $^{129}\text{I}$  verfeinern und die Abschätzung der langfristigen Exposition des Menschen verbessern.

In Tab. 3 sind die Isotopenverhältnisse aufgeführt, die man als Auswirkung der anthropogenen  $^{129}\text{I}$ -Emissionen heute in Hintergrundgebieten findet, d.h. in Gegenden, die nicht direkt von  $^{129}\text{I}$ -Emittenten beeinflusst sind. Die gegenüber den natürlichen Isotopenverhältnissen aus Tab. 2 erhöhten Werte von etwa  $8 \cdot 10^{-11}$  [San96, Feh86] in Tiefseewasser und in Sedimenten aus 450 m

**Tabelle 3:** Moderne Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in Hintergrundgebieten.

Kompartiment/Material/Probe	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )	Analysen- methode	Referenz
<b>Atmosphäre</b>			
Regen, Missouri, 1975 - 1977	1170	RNAA	[Oli82]
Regen, Japan, 1983	110	RNAA	[Mur86, Mur87]
Regen, Israel, 1982	176	AMS	[Pau87]
Regen, Fiescherhorngletscher, Schweizer Alpen, 1985	890	AMS	[Wag95]
<b>marine Hydrosphäre</b>			
Meerwasser, Nordamerikanisches Becken, 2600 m Tiefe, 1993/94	0,79	AMS	[San96]
modernes Sediment, Cap Hatteras, 450 m Tiefe	0,85	AMS	[Feh86]
Meerwasser, Oberfläche, Hintergrundgebiete, 1989-1992	1,2 - 9	AMS	[Kil94, Yio94]
Wasserpflanze, Taiwan, 1994	0,59 - 1,7	RNAA	[Tse96]
<b>Biosphäre</b>			
Schweineschilddrüse, Taiwan, 1995/1996	0,23 - 23	RNAA	[Cho96]
Rinderschilddrüse, Taiwan, 1995/1996	2,5 - 66	RNAA	[Cho96]
Schweineschilddrüse, Japan, 1983	8,3	RNAA	[Sek94]
menschliche Schilddrüse, Japan, 1983	4,1 - 13	RNAA	[Sek94]
Weidetiere, Japan, 1983	35 - 380	RNAA	[Sek94]
Schaf, Australien, 1957 und 1989	5 - 6	RNAA	[Han96]
Rinderschilddrüse, Chile, 1985/86	10 - 42	RNAA	[Han96]
Rinderschilddrüse, Niedersachsen, 1989/1990	47 - 820	RNAA	[Han96]
Menschliche Schilddrüse, Niedersachsen, 1979-90	100 - 750	RNAA	[Han96]
Milch, Niedersachsen, 1984-1986	150 - 1 400	RNAA	[Han86]
Boden, Japan, 1983	10 - 70	RNAA	[Mur86, Mur87]
Boden, Moskau/Rußland, 1997	170 - 410	AMS	diese Arbeit

Tiefe zeigen, daß anthropogenes  $^{129}\text{I}$  im Ozean teilweise schon in größeren Tiefen zu finden ist. Die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in der oberen Ozeanschicht liegen zwischen  $6 \cdot 10^{-11}$  [Tse96] und  $9 \cdot 10^{-10}$  [Kil94, Yio94] und sind damit bereits stark anthropogen beeinflusst. In Biosphäre und Atmosphäre sind die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  noch höher: Auf der Südhalbkugel liegen sie bei  $10^{-9}$  und in Europa und den USA bei  $10^{-8}$ . Auch russische Oberböden aus Hintergrundgebieten zeigen Isotopenverhältnisse von etwa  $10^{-8}$ . In Taiwan und Japan sind die Isotopenverhältnisse in Menschen- und Schweineschilddrüsen mit  $2 \cdot 10^{-11}$  bis  $2 \cdot 10^{-9}$  [Cho96, Sek94] sehr niedrig, in Weidetieren aus der gleichen Gegend liegen sie jedoch zwischen  $4 \cdot 10^{-9}$  und  $4 \cdot 10^{-8}$ . Der Grund für diese Diskrepanz ist vor allem in der Ernährung zu suchen: Während Weidetiere ihre Nahrung nur aus dem Boden beziehen, in dem die Isotopenverhältnisse durch anthropogenes  $^{129}\text{I}$  erhöht sind ( $1 \cdot 10^{-9}$  bis  $7 \cdot 10^{-9}$  [Mur86, Mur87]), kommen die Nahrungsmittel der Menschen im ostasiatischen Raum traditionell zu einem großen Teil aus dem Meer. Dies gilt auch für Schweine, da diese meist von Essensresten des Menschen ernährt werden. Viele Wasserorganismen reichern Iod an, so kann z.B. die Iodkonzentration in Seetang, einem in Ostasien beliebten Nahrungsmittel, bis zu  $1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  betragen [Bow76]. Das anthropogene  $^{129}\text{I}$  im Körper des Menschen wird durch die hohen Konzentrationen an mit der Nahrung aufgenommenem maritimem Iod mit niedrigem Isotopenverhältnis verdünnt.

Die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ , die man in direkt von  $^{129}\text{I}$ -Emissionen betroffenen Gebieten findet, sind in Tab. 4 dargestellt. In der Umgebung von Wiederaufarbeitungsanlagen sind die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  gegenüber den Hintergrundwerten aus Tab. 4 um mehrere Größenordnungen erhöht, z.B. wurde in Seetang in der Nähe der Wiederaufarbeitungsanlage in La Hague ein  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von  $3,7 \cdot 10^{-6}$  und in Moos in der Nähe der Wiederaufarbeitungsanlage in Sellafield ein Verhältnis von  $6,7 \cdot 10^{-5}$  gemessen. In den 70er Jahren wurden in der Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlage West Valley sogar  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse von mehr als  $10^{-3}$  in Süßwasseralgeln und -fisch sowie in Tierschilddrüsen gefunden.

Im Boden, der für die Biosphäre die wichtigste Iodquelle darstellt (siehe Abb. 3), findet man im Umfeld von Wiederaufarbeitungsanlagen gegenüber den Hintergrundwerten erhöhte Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $6,6 \cdot 10^{-8}$  bis  $2,6 \cdot 10^{-6}$  [Han86, Mur86, Mur87]. Ähnlich hoch sind dementsprechend auch die  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse in Milch aus der Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlage in Mol, Belgien [Han86]. Das höchste jemals in einer Umweltprobe gemessene Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $1,2 \cdot 10^{-2}$  fand man in der Schilddrüse eines Goldfisches, der in einem Teich auf dem Gelände der Wiederaufarbeitungsanlage in Hanford lebte [Kil94]. Dieser Wert ist aber unter Bedingungen entstanden, die man in der Umwelt sonst nicht antrifft und die daher nicht repräsentativ für die Biosphäre sind.

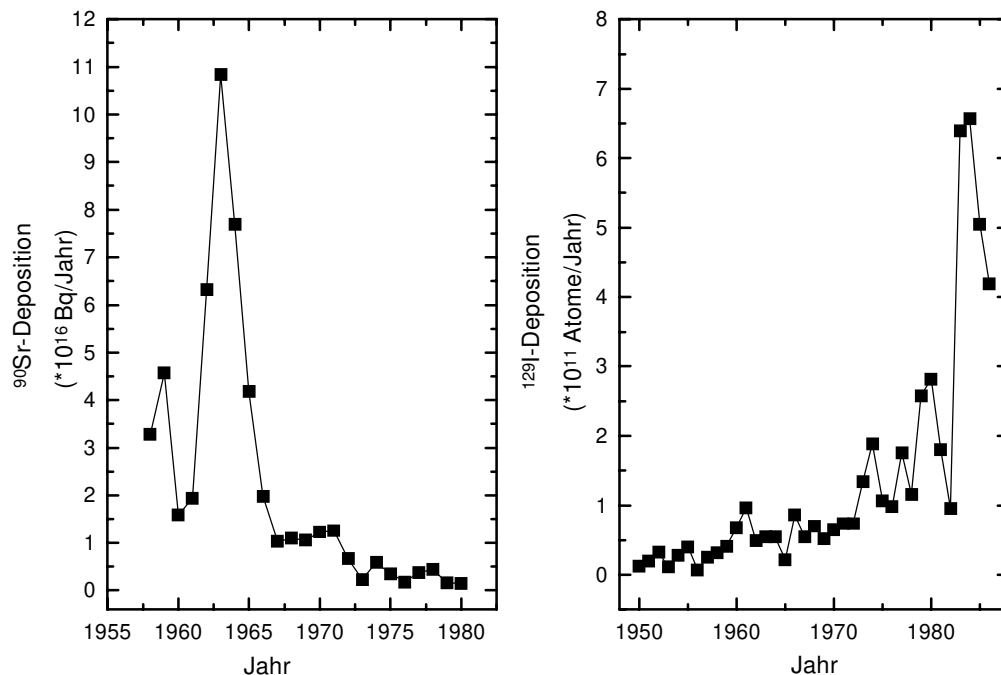
**Tabelle 4:**  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse in Gebieten, die direkt von  $^{129}\text{I}$ -Emissionen betroffen sind.

Kompartiment/Material/Probe	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )	Analysen- methode	Referenz
<b>Atmosphäre</b>			
Regen, Tokaimura/Japan, 1979-1983	12 - 500	RNAA	[Mur86, Mur87]
Regen, München, 6. Mai 1986	55 000	AMS*	[Pau87]
Regen, Israel, 3.-4. Mai 1986	1 900 - 2 800	AMS*	[Pau87]
Regen, Griechenland, Mai 1986	9 200	AMS*	[Pau87]
<b>marine Hydrosphäre</b>			
Meerwasser, Oberfläche, Einfluß von Hanford, 1992	18	AMS	[Kil94]
Meerwasser, Oberfläche, Einfluß von Sellafield & La Hague, 1984-1992	5 100	AMS	[Yio94]
Seetang, Einfluß von La Hague, 1991/92	2,4 - 37 000	AMS	[Yio94]
<b>Biosphäre</b>			
Tierschilddrüsen, "Bombenpeak"	10 000	RNAA	[Kei65]
Maultierschilddrüse, Idaho, INEL und NTS, 1972-1976	150 - 7100	RNAA	[Mar83]
Boden, Tokaimura/Japan, 1981-1983	660 - 3 200	RNAA	[Mur86, Mur87]
Milch, Mol/Belgien, 1983	4 300 - 18 000	RNAA	[Han86]
Boden, Mol/Belgien, 1983	9 600 - 26 000	RNAA	[Han86]
Wildtierschilddrüsen, Karlsruhe, 1983	90 000 - 150 000	RNAA	[Roe88]
Moos, Sellafield/UK, nach 1986	1 500 - 670 000	AMS	[Ruc94]
Schilddrüse, West Valley/USA, 1970/71	100 000 - 16 000 000	RNAA	[Mag72]
Fisch/Algen, West Valley/ USA, 1971	2 800 000-35 000 000	RNAA	[Mag72]
Goldfischschilddrüse, WAA, Hanford/USA	120 000 000	AMS	[Kil94]
Heide, Moos, Flechten, Gävle/Schweden, Mai 1988	3 500 - 60 000	RNAA	[Han96]
Rentier- und Rehschilddrüsen, Schweden, 1989/1990	1 900 - 4 000	RNAA	[Han96]
Flechten, Ukraine/Weißrußland/Rußland, 1992	1 900 - 39 000	AMS	[Chn96]
Boden, Weißrußland, 1993	42 000	AMS	[Str96]
Boden, Rußland & Ukraine, 0,8 - 420 km von Tschernobyl entfernt, 1991/1992	460 - 74 000	RNAA	[Han96]

\* Das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  wurde unter Annahme einer  $^{127}\text{I}$ -Konzentration von  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  berechnet.

Auch in weiter Entfernung von Wiederaufarbeitungsanlagen werden z.T. hohe  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse gemessen. So bestimmten Handl et al. [Han95] in Heide, Moos und Flechten in einer stark vom Tschernobyl-Fallout betroffenen Gegend in Schweden  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse zwischen  $3,5 \cdot 10^{-7}$  und  $6 \cdot 10^{-6}$ . Ähnliche Werte fanden sich in Flechten und Böden aus der Umgebung von Tschernobyl [Chn96, Str96].

Wie weiter oben schon erläutert, sind die  $^{129}\text{I}$ -Emissionen aus Wiederaufarbeitungsanlagen etwa 25 mal größer als die freigesetzten  $^{129}\text{I}$ -Mengen bei atmosphärischen Waffentests und etwa 500 mal höher als die  $^{129}\text{I}$ -Menge, die beim Unfall in Tschernobyl in die Umwelt abgegeben wurde. Während aber der Tschernobyl-Fallout nur kleine Gebiete betrifft, sollte radioaktives Material, das bei oberirdischen Atomwaffentests produziert wird, über die ganze Welt verteilt werden, da dabei jeweils etwa die Hälfte des Materials in die Stratosphäre injiziert wird [UNS82]. Man hat bisher angenommen, daß auch die  $^{129}\text{I}$ -Emissionen aus Wiederaufarbeitungsanlagen nur die unmittelbare Umgebung dieser Einrichtungen betreffen. Träfe dies zu, so sollte man in Hintergrundgebieten den  $^{129}\text{I}$ -Fallout der Atomwaffentests in den 50er und 60er Jahren als "Bombenpeak" beobachten können, wie es bei anderen Spaltprodukten, z.B.  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{90}\text{Sr}$ , der Fall ist (siehe Abb. 4, linkes Bild).



**Abbildung 4:** Verlauf der Deposition von anthropogenen Spaltprodukten aus oberirdischen Kernwaffentest. Links  $^{90}\text{Sr}$  mit dem typischen "Bombenpeak" (aus [UNS82]), rechts  $^{129}\text{I}$  mit kontinuierlichen Anstieg (aus [Wag95]).



Tatsächlich wurden in Schilddrüsen in den USA in den 60er Jahren hohe Isotopenverhältnisse von etwa  $1 \cdot 10^{-6}$  [Kei65] gemessen. Bei Messungen eines Eisbohrkerns aus den Schweizer Alpen konnte für diesen Zeitraum allerdings kein solcher Peak entdeckt werden [Wag95] (siehe Abb. 4, rechtes Bild), ebenso wenig in  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Messungen in Baumringen in der Umgebung von Karlsruhe [Hau85]. Dies zeigt, daß das derzeitige Wissen über das Verhalten von anthropogenem  $^{129}\text{I}$  auf der Erde noch sehr lückenhaft ist.

## 2.4 Gefährdungspotential des $^{129}\text{I}$

Im vorigen Abschnitt wurde anhand der Daten in Tab. 2, 3 und 4 gezeigt, daß die anthropogenen  $^{129}\text{I}$ -Emissionen zu einer sehr ungleichmäßigen Verteilung der  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse in Atmosphäre und Biosphäre und Ozean geführt haben. Während sich in den tiefen Ozeanschichten und in jungen ozeanischen Sedimenten nur geringe Mengen an anthropogenem  $^{129}\text{I}$  befinden, sind die Isotopenverhältnisse im Boden, in Nahrungsmitteln, in der Atmosphäre und in den oberen Schichten des Ozeans um mehrere Größenordnungen gegenüber den natürlichen Vorkommen erhöht.

Um das Gefährdungspotential von  $^{129}\text{I}$  für den Menschen zu veranschaulichen, wurden anhand des spezifischen Aktivitätsmodells [Kay68, Sol76] verschiedene dosimetrische Größen für Kleinkinder und Erwachsene berechnet, die in einer Gegend leben, die gegenüber dem Hintergrundwert erhöhte Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  aufweisen. Beim spezifischen Aktivitätsmodell wird, im Gegensatz zum Expositionspfadmodell, nicht die  $^{129}\text{I}$ -Menge bestimmt, die über sämtliche mögliche Aufnahmewege inkorporiert und in einem bestimmten Organ eingebaut wird, sondern es wird angenommen, daß das Isotopenverhältnis des interessierenden Radionuklids, hier  $^{129}\text{I}$ , zu einem stabilen Isotop, hier  $^{127}\text{I}$ , im Körper des Menschen nicht höher sein kann als in seiner Nahrung und Atemluft. Das spezifische Aktivitätsmodell ist daher maximal konservativ. Die Dosisrate pro Aktivitätseinheit in einem Organ wird nach Formel 1 berechnet, wobei außer dem Isotopenverhältnis von radioaktivem zu stabilem Isotop in Nahrung und Atemluft nur der Gehalt an stabilem Isotop in diesem Organ, die Energieaufnahme pro Zerfall des radioaktiven Nuklids und die Organmasse bekannt sein müssen.

$$\frac{DR}{A} = \frac{\epsilon}{m} \quad (1)$$

mit *DR*: Dosisrate  
*A*: Aufgenommene Aktivitätseinheit  
*m*: Organmasse  
*ε*: Absorbierte Energie pro Zerfall

In Tab. 5 sind neben den zugrunde gelegten biologischen und physikalischen Daten die Dosisraten pro aufgenommener Aktivitätseinheit an  $^{129}\text{I}$  und die Jahresdosen durch  $^{129}\text{I}$  für ein einjähriges Kind und für einen Erwachsenen aufgeführt, die in einem Gebiet leben, in dem ein Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $6,7 \cdot 10^{-5}$  (entsprechend dem gemessenen Höchstwert in Moos nahe Sellafield [Ruc94] in Tab. 4) herrscht. Für den Erwachsenen wurde zusätzlich zur Schilddrüsendosis pro Jahr auch die Schilddrüsendosis berechnet, die er in 50 Jahren erhält. Dies ist für das Kleinkind nicht möglich, da sich die biologischen Daten in diesem Zeitraum ändern. Da aber die Schilddrüsendosis pro Jahr für einen Erwachsenen bei einem bestimmten Isotopenverhältnis in der Umgebung aufgrund der höheren  $^{129}\text{I}$ -Aktivität in der Schilddrüse höher ist als für ein Kleinkind, ist diese Abschätzung konservativ. Außerdem wurde dasjenige Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  bestimmt, welches das inkorporierte Iod aufweisen muß, um eine Schilddrüsenjahresdosis von 0,9 mSv zu verursachen.

Die Schilddrüsenjahresdosen, die in Tab. 5 für Kleinkinder und Erwachsene berechnet wurden, liegen weit unter dem Grenzwert von 0,9 mSv, der durch Emissionen aus kerntechnischen Anlagen nach § 45 StrSchV höchstens zustande kommen darf. Ein Vergleich der  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse, die in der Nahrung und Atemluft eines Menschen vorliegen müßten, um die zulässige Jahresdosis von 0,3 mSv zu erreichen, mit den gemessenen Isotopenverhältnissen in der Umgebung von  $^{129}\text{I}$ -Emittenten in Tab. 5 zeigt, daß anthropogenes  $^{129}\text{I}$  derzeit radiologisch nicht von Bedeutung ist. Zum Vergleich sei hier noch die kumulative Schilddrüsendosis von 9 mSv angeführt, die von Robkin und Shleien [Rbk95] anhand eines Expositionspfad-Modells für eine Person berechnet wurde, die in der am stärksten exponierten Gegend in der Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlage von Hanford gelebt und ihre Nahrung aus lokalen Quellen bezogen hat. Dabei wurde angenommen, daß die gesamte in Hanford bearbeitete  $^{129}\text{I}$ -Menge emittiert wurde. Vergleicht man diesen Wert mit der maximalen Schilddrüsendosis, die ein Erwachsener in 50 Jahren nach dem spezifischen Aktivitätsmodell in der Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlage in Sellafield erhält (Tab. 5), dann zeigt sich, daß die Berechnung nach Robkin und Shleien [Rbk95] überkonservativ ist.

**Tabelle 5:** Dosimetrische Größen für  $^{129}\text{I}$  bei einem Kleinkind und einem Erwachsenen, berechnet nach dem spezifischen Aktivitätsmodell.

Parameter	Kind (1 a)	Erwachsener
Masse der Schilddrüse (g)	2 [Fl71]	20 [ICR60]
$^{127}\text{I}$ -Gehalt der Schilddrüse (mg)	0,18 [Sol76]	7,0 [Sol76]
absorbierte Energie pro Zerfall ( $\text{MeV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0,060 [Sol76]	0,064 [Sol76]
$^{129}\text{I}$ -Gehalt der Schilddrüse* (Bq)	0,008	3,1
Schilddrüsendosisrate pro aufgenommener Aktivitätseinheit ( $\text{Sv}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Bq}^{-1}$ )	$4,81\cdot 10^{-12}$	$5,13\cdot 10^{-13}$
Schilddrüsendosis pro Jahr (mSv)	0,011	0,050
Schilddrüsendosis in 50 Jahren (mSv)	-	2,5
Isotopenverhältnis, das eine Schilddrüsenjahresdosis von 0,9 mSv bewirkt	$5,1\cdot 10^{-3}$	$1,2\cdot 10^{-3}$

\* Unter der Annahme, daß das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in der Schilddrüse  $6,7\cdot 10^{-5}$  ist.

Obwohl  $^{129}\text{I}$  derzeit radiologisch nicht relevant ist, muß das Auftreten dieses Nuklids in der Umwelt aufmerksam überwacht werden. Die zukünftige Exposition des Menschen durch  $^{129}\text{I}$  hängt vor allem von der mittleren Aufenthaltszeit von  $^{129}\text{I}$  in den oberen 100 cm des Bodens [Koc81] ab. Dieser Wert ist deshalb von so großer Bedeutung, weil 80% des Iodbedarfs des Menschen, zumindest in der westlichen Welt, über die Milch [Koc81] gedeckt wird, und weil Iod und damit auch  $^{129}\text{I}$  über den Boden-Weide-Kuh-Milch-Pfad in die Milch gelangt. Besonders relevant ist die mittlere Verweilzeit von deponiertem  $^{129}\text{I}$  im Wurzelbereich der Pflanzen. Im dynamischen globalen Kompartimentmodell zur Berechnung der zukünftigen  $^{129}\text{I}$ -Exposition [Koc81] wird eine mittlere Aufenthaltszeit von mehreren tausend Jahren in diesem Bereich angenommen. Eine Überprüfung dieser Annahme kann erfolgen, indem die Verlagerungsgeschwindigkeit von anthropogenem  $^{129}\text{I}$ , das hier als Tracer benutzt wird, untersucht und eine mittlere Verweilzeit aus Modellen berechnet wird.

## 2.5 <sup>129</sup>I im Boden

Im Vergleich mit anderen Radionukliden wird <sup>129</sup>I am schnellsten in Böden verlagert; für die meisten Böden gilt dabei die Mobilitätsreihe *Radioiod* > *Radiostrontium* > *Radiocäsium* [Lit87]. Man findet stets eine enge positive Korrelation zwischen Iodkonzentration und Huminstoffgehalt in Böden [Wht84]. Daher wird eine Fixierung von Iod im Boden durch Einbau in Huminstoffe angenommen [Wht84, Pro78]; Versuche mit sterilisierten und nicht-sterilisierten Böden haben gezeigt, daß bei der Iodbindung an Huminstoffe wahrscheinlich auch Mikroorganismen beteiligt sind [Jak93]. In alkalischen Böden läßt sich außerdem eine Korrelation zwischen dem Gehalt an Eisen- und Aluminiumoxiden und der Iodatrückhaltung feststellen [Wht84], die auf spezifische Sorptionsprozesse zurückgeführt wird. Allgemein findet man in alkalischen Böden eine bessere Iodrückhaltung als in sauren [Bun84, Saz70, Wht84]. Nur etwa 1,6 % des stabilen Iods in Böden der gemäßigten Breiten ist pflanzenverfügbar. In trockenen Gebieten kann dieser Anteil aber auch mehr als 50 % betragen [Saa76].

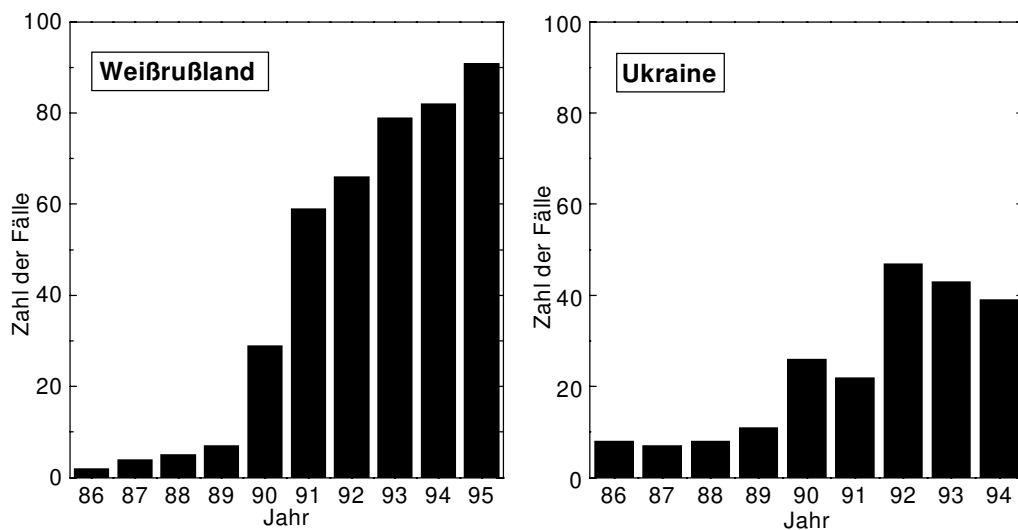
### 3      **Retrospektive Dosimetrie von $^{131}\text{I}$ -Expositionen nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl**

Nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl wurden im Mittel etwa 9 % des Brennstoffs in die Atmosphäre abgegeben. Die Freisetzungsrate und der Transport der einzelnen Nuklide waren dabei sehr unterschiedlich [Krü96]:

- Für schwerer flüchtige Stoffe und Transurane lagen die Freisetzungsraten unterhalb 4 %; das Material blieb größtenteils noch innerhalb der evakuierten 30-km-Zone [IAE91a].
- Die radioaktiven Edelgase wurden zu 100 % freigesetzt und verteilten sich im Laufe der Zeit gleichmäßig über die ganze Nordhalbkugel. Da Edelgase chemisch äußerst reaktions-träge sind, können sie nicht durch den Stoffwechsel in den Körper gelangen.
- Für andere flüchtige Stoffe waren die Freisetzungsraten ebenfalls sehr hoch; so wurde etwa die Hälfte des Inventars an radioaktivem Iod und ein Drittel des radioaktiven Cäsiums in die Umwelt abgegeben. Ein großer Teil dieser Nuklide wurde in einem Umkreis von etwa 250 km um den Reaktor deponiert, der Rest wurde weitertransportiert und schließlich ebenfalls abgelagert. Im Gegensatz zu den Edelgasen sind die Nuklide aus dieser Stoffgruppe chemisch reaktiv und können in den Körper aufgenommen und dort verstoffwechselt werden.

Es ist leicht einzusehen, daß die Nuklide aus der Gruppe der flüchtigen Stoffe die größte potentielle Gefahr für die Gesundheit der Bevölkerung in der Umgebung der zerstörten Reaktoranlage darstellen. Während radioaktive Iodisotope aufgrund der spezifischen Anreicherung in der Schilddrüse zu einer erhöhten Schilddrüsenkrebs-Inzidenz führen können, verteilt sich Radiocäsium über den ganzen Körper. Auswirkungen von Radiocäsium-Inkorporationen können erhöhte Krebsraten sein. Tatsächlich ist bisher keine Erhöhung der Leukämierate der Bevölkerung in der Umgebung von Tschernobyl nachzuweisen [Kel96]. Da wegen der langen Lebensdauer des  $^{137}\text{Cs}$  aber eine andauernde Exposition der betreffenden Bevölkerung besteht, ist auch zukünftig eine sorgfältige Beobachtung nötig. Ein Zusammenhang zwischen Dosis und Effekt wäre beim Radiocäsium leicht herzustellen, weil für die Isotope  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , die mit relativ geringem laborativem, zeitlichem und apparativem Aufwand zu bestimmen sind, viele Messungen der Oberflächenkontamination in der Umgebung der zerstörten Reaktoranlage durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in detaillierten Karten dokumentiert [IAE91a].

Völlig anders stellt sich die Situation für  $^{131}\text{I}$  dar: Hier hat es bereits 4 Jahre nach dem Unfall erste Anzeichen für eine Erhöhung der Schilddrüsenkrebsrate bei Kindern aus der Umgebung der zerstörten Reaktoranlage gegeben [Kaz92]. Obwohl die anfänglich beobachteten Krebsfälle zunächst auf Screening-Effekte zurückgeführt wurden, wobei auch die sehr kurze Zeitspanne von durchschnittlich nur 6,6 Jahren zwischen auslösendem Ereignis und Krebsdiagnose als Indiz dafür gewertet wurde [IAE94], wurde in den letzten Jahren mit steigender Tendenz Schilddrüsenkrebs bei Kindern in Weißrußland und in der Ukraine diagnostiziert (Abb. 5) [Bav96, Kau96, Kel96, Lik95b, Rei96a].



**Abbildung 5:** Jährliche Fallzahlen an kindlichem Schilddrüsenkrebs in Weißrußland und in der Ukraine im Zeitraum vom 1986 bis 1994/1995 (aus [Kau96]).

Die relative Inzidenz des kindlichen Schilddrüsenkrebses lag 1995 in der besonders schwer betroffenen Region Gomel in Weißrußland bei 11,7 Fällen pro 100.000. Ein Vergleich mit den Daten des Saarländischen und Hamburgischen Krebsregisters, das für Kindern unter 15 Jahren eine Häufigkeit von nur 0,3 - 0,5 Fällen pro 100.000 ausweist, ergibt eine mehr als 20-fache Erhöhung gegenüber der spontanen Häufigkeit [Rei96a]. Betroffen sind Kinder, die zur Zeit des Unfalls jünger als elf Jahre waren; besonders stark ist die Gruppe derjenigen betroffen, die damals jünger als 2 Jahre oder noch in utero waren. In allen Fällen handelte es sich bei den Tumoren um den papillären Wachstumstyp [Rei96a].

Es gibt bisher weltweit nur zwei Fälle, in denen detaillierte Daten zu strahleninduziertem Schilddrüsenkrebs vorliegen: Zum einen die Folgen der Atombombenabwürfe über Hiroshima und Nagasaki und zum anderen eine Studie an Kindern in den USA, die aus verschiedenen Gründen mit hohen Röntgendosen im Halsbereich behandelt worden waren. [Bav96, Rei96a]. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Schilddrüse von Kindern besonders strahlenempfindlich ist [Ron95]. Auch bei diesen Kindern wurde nur der papilläre Wachstumstyp beobachtet, was sehr gut mit den Beobachtungen an den Kindern aus der Umgebung von Tschernobyl übereinstimmt. Auch nach den Atombombenabwürfen über Hiroshima und Nagasaki zeigte sich bereits wenige Jahre später ein stark erhöhtes relatives Risiko für Schilddrüsentumoren. Die Dosis war in allen diesen Fällen allerdings im Gegensatz zu den Dosen bei den Kindern aus der Umgebung von Tschernobyl durch externe  $\gamma$ - und Neutronenstrahlung verursacht worden [Kel96]. Zur Erklärung für die sehr kurze Zeitspanne von durchschnittlich 6,6 Jahren (kürzester Abstand: 3,2 Jahre), die im Fall Tschernobyl zwischen Ereignis und Diagnose der ersten Fälle vergingen, muß sicherlich auch berücksichtigt werden, daß die betroffenen Gegenden Weißrußlands typische Iodmangelgebiete sind. Die Symptome eines Iodmangels sind Vermehrung des Levels an Schilddrüsenstimulierendem Hormon (TSH) und Vergrößerung des Schilddrüsengewebes. Dies hat zur Folge, daß bei der Aufnahme von radioaktivem Iod aufgrund der höheren Gewebemasse mehr Radioiod in die Schilddrüse eingebaut wird. Dies muß aber nicht zwangsläufig zu einem höheren Strahlenrisiko führen, da die Konzentration an Radioiod in der Schilddrüse geringer wird. Die hohe Produktionsrate an schilddrüsenstimulierendem Hormon (TSH) führt allerdings vermutlich auch zu einer schnelleren Entwicklung einer Krebserkrankung nach einer Initialschädigung [Bav96]. Die ungewöhnlich kurze Zeit zwischen Ereignis und Diagnose für die ersten Fälle steht übrigens nicht unbedingt im Widerspruch zu bisherigen Erfahrungen: Bei den US-amerikanischen Kindern, die mit hohen Röntgendosen im Halsbereich behandelt worden waren, wurden 2 Erkrankungen innerhalb von 5 Jahren nach der Bestrahlung gefunden (Untersuchungsgröße: Personen  $\cdot$  Zeit = 81000 Personenjahre), während es in Brest und Gomel 20 Fälle innerhalb von 5 Jahren waren (Untersuchungsgröße: Personen  $\cdot$  Zeit = 3,75 Millionen Personenjahre) [Bav96].

### **3.1 $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsendosen aus Messungen der $^{131}\text{I}$ -Aktivität in Schilddrüsen der Bevölkerung in Weißrußland und der Ukraine**

Weil das  $^{131}\text{I}$  bereits 3 Monate nach der Freisetzung praktisch nicht mehr nachweisbar war, ist man bei der Ermittlung der Schilddrüsendosen der Bevölkerung in der Umgebung von Tscherno-

byl zunächst auf die Ergebnisse von Messungen angewiesen, die an Schilddrüsen der betroffenen Personen in den ersten Wochen nach dem Unfall durchgeführt worden sind [Bug96, Lik96]. Diese Messungen sind aber nur in einzelnen Regionen durchgeführt worden und weisen außerdem zum Teil eine Standardabweichung von 25-40% auf [Lik95a]. Immerhin läßt sich aus diesen Daten aber eine Größenordnung der Schilddrüsendosen abschätzen, die die Bevölkerung in der Umgebung von Tschernobyl erhalten hat. Die mittlere Schilddrüsendosis in der am stärksten vom <sup>131</sup>I-Fallout betroffenen Region, dem Hoiniki-Distrikt im Bezirk Gomel in Weißrußland, lag für Erwachsene im Mittel bei 1,57 Gy und für Kinder bei 4 Gy [Bug96]. Kazakov et al. 1993 [Kaz93] geben für die Kinder des Bezirks Gomel eine mittlere Schilddrüsendosis von 3,1 Gy an. In Tab. 6 ist die aus den Schilddrüsenmessungen ermittelte Schilddrüsendosisverteilung für Kinder (0 - 7 Jahre) aus dem Bezirk Gomel zusammengestellt [NEA95].

**Tabelle 6:** Schilddrüsendosen für Kinder (0 - 7 Jahre) aus dem Bezirk Gomel, berechnet aus Messungen des <sup>131</sup>I-Gehaltes in deren Schilddrüsen (aus [NEA95]).

Schilddrüsendosis (Sv)	Zahl der Kinder	Kollektive Dosis (Man-Sv)
0 - 0,3	15 100	2 300
0,3 - 2	13 900	11 500
2 - 10	3 100	13 700
10 - 40	300	4 700

Schilddrüsenmessungen an der Bevölkerung in der Ukraine ergaben für die Bevölkerung in den Distrikten Polesskoije und Tschernobyl im Bezirk Kiew und im Distrikt Naroditschi im Bezirk Zhytomir die höchsten <sup>131</sup>I-Schilddrüsendosen von mehr als 15 mSv [Lik93]. Bei etwa 80 % der Erwachsenen wurden Schilddrüsendosen unter 0,3 Gy ermittelt, während bei Kindern nur etwa 60 % in diese Kategorie fielen. Der Anteil der Personen mit Schilddrüsendosen über 15 Gy ist dafür bei Kindern mit etwa 4 % um ein Mehrfaches höher als bei Erwachsenen [Lik93].

### 3.2 Möglichkeiten zur Rekonstruktion von <sup>131</sup>I-Gesamtdepositionsichten anhand von Messungen der <sup>137</sup>Cs- und <sup>129</sup>I-Gesamtdepositionsichten

Die durch direkte Messung an Schilddrüsen gewonnenen Daten über die <sup>131</sup>I-Schilddrüsendosen reichen nicht aus, um den genauen Zusammenhang zwischen <sup>131</sup>I-Dosis und Inzidenz von kindli-



chem Schilddrüsenkrebs zu ermitteln. Anhand von Modellen zum Transfer vom  $^{131}\text{I}$  über verschiedene Expositionspfade zum Menschen läßt sich aber die fehlende Information prinzipiell aus den  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten gewinnen. Es existieren jedoch keine flächendeckenden, detaillierten Messungen der  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten. Daher muß die  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke in der Umgebung von Tschernobyl anhand von anderen beim Unfall emittierten Nukliden rekonstruiert werden. Am günstigsten wäre hierfür die Verwendung von  $^{137}\text{Cs}$ , da dieses Nuklid einfach und schnell zu messen ist. Die Voraussetzung für die Verwendbarkeit von  $^{137}\text{Cs}$  ist allerdings, daß keine Fraktionierung zwischen  $^{131}\text{I}$  und  $^{137}\text{Cs}$  stattgefunden hat. Die andere Möglichkeit besteht darin,  $^{129}\text{I}$  aus dem Tschernobyl-Fallout als Tracer zu verwenden und daraus die  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke zu rekonstruieren. Man macht sich dabei zunutze, daß  $^{129}\text{I}$  und  $^{131}\text{I}$  bei der Kernspaltung in einem bestimmten Verhältnis gebildet werden.

Erste Untersuchungen zum  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnis im deponierten Fallout aus Tschernobyl [Str96, Chn96] haben bereits gezeigt, daß in der näheren Umgebung des Kraftwerks eine starke Fraktionierung zwischen diesen Nukliden stattgefunden hat. Das ist auch zu erwarten, da sich Iod und Cäsium bei Emission, Transport und Deposition aufgrund ihrer verschiedenen chemischen Eigenschaften unterschiedlich verhalten. Die Rekonstruktion von  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten in der Umgebung von Tschernobyl sollte deshalb anhand von  $^{129}\text{I}$  als Tracer durchgeführt werden. Zunächst muß dafür das  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnis im Reaktor von Tschernobyl zum Zeitpunkt des Unfalls ermittelt werden. Die  $^{131}\text{I}$ -Konzentration in einem Reaktor erreicht nämlich nach wenigen Wochen Reaktorlaufzeit einen konstanten Wert, der durch das Gleichgewicht aus Nachbildung und Zerfall bestimmt wird.  $^{129}\text{I}$  dagegen zerfällt während der Reaktorlaufzeit nicht merklich und reichert sich daher kontinuierlich an. Um das  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnis im Reaktor von Tschernobyl zum Zeitpunkt des Unfalls zu ermitteln, wurden die  $^{129}\text{I}$ - und  $^{131}\text{I}$ -Konzentrationen in vom Tschernobyl-Fallout kontaminierten Umweltproben gemessen (Tab. 7).

**Tabelle 7:** Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$  in vom Tschernobyl-Fallout kontaminierten Proben.

Probenmaterial	Atomverhältnis $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ *	Referenz
Schilddrüsen, Deutschland und Österreich, Mai/Juni 1986	$26,9 \pm 10,0$	[Van97]
Regen, München, April 1986	$19 \pm 5$	[Kut88]
Regen, Israel, 5.-18. Mai 1986	$15 \pm 3$	[Pau87]
Boden, Gomel/Weißrußland, 1. Mai 1986	$12 \pm 3$	[Str96]
Berechnung	11 bis 15	[Erm93]

\* Mengen sind zerfallskorrigiert und beziehen sich auf den 26.4.1986.

Obwohl die gemessenen Wert alle in der gleichen Größenordnung liegen, unterscheiden sie sich um bis zu einen Faktor 2. Da beim Transport in der Umwelt keine Fraktionierung zwischen  $^{129}\text{I}$  und  $^{131}\text{I}$  auftritt und da andere  $^{131}\text{I}$ -Quellen außer dem Tschernobyl-Fallout praktisch ausgeschlossen werden können, können die beobachteten Differenzen nur durch Vermischung mit  $^{129}\text{I}$  aus anderen Quellen erklärt werden. Man kann daher davon ausgehen, daß das niedrigste  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Atomverhältnis ( $12 \pm 3$ ) [Str96] dem wahren Wert am nächsten kommt. Dieser Wert ist auch am besten mit dem berechneten Wert vereinbar, der zwischen 11 und 15 liegt.

Nachdem das  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnis im Tschernobyl-Fallout ermittelt wurde, ist als nächstes zu klären, ob es möglich ist,  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten aus Tschernobyl von der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte aus dem globalen Fallout zu unterscheiden. Da außerdem mit der RNAA und der AMS nur zwei aufwendige und teure Methoden für die notwendigen Untersuchungen zur Verfügung stehen, ist es notwendig, eine Probenahmestrategie zu entwickeln, die es erlaubt, mit möglichst wenigen Messungen zuverlässige Informationen über die  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte zu gewinnen.

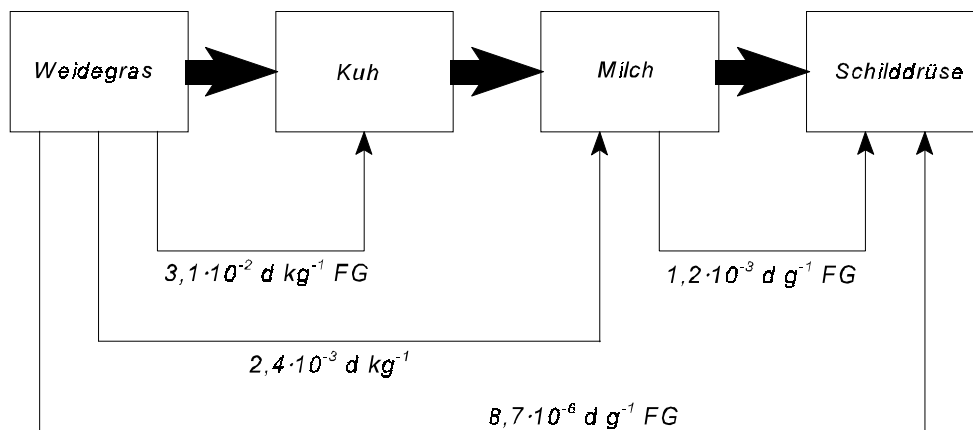
### **3.3 Bestimmung von $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsendosen aus der $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte**

Gelingt es, die  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten in der Umgebung von Tschernobyl zu rekonstruieren, dann folgt als nächster Schritt die Berechnung der  $^{131}\text{I}$ -Inkorporation der betroffenen Bevölkerung. Dafür bestehen im wesentlichen zwei Möglichkeiten:

1. Man wendet ein Expositionspfad-Modell wie ECOSYS [Mül93] oder PATHWAY [Whi87] an, um aus der deponierten  $^{131}\text{I}$ -Aktivität die über verschiedene Pfade aufgenommene  $^{131}\text{I}$ -Menge zu berechnen. Das Problem hierbei ist, daß keines der zur Verfügung stehenden Modelle für die speziellen Bedingungen in Ukraine, Weißrußland und Russischer Föderation entwickelt wurde. Trotzdem liefert beispielsweise ECOSYS realistische Voraussagen für die Nuklidkonzentrationen in Nahrungsmitteln, die in vom Tschernobyl-Fallout betroffenen Gebieten produziert wurden [Mül93]. Da aber auch die Ernährungsgewohnheiten der Bevölkerung in der Umgebung von Tschernobyl nicht von den vorhandenen Modellen berücksichtigt werden, ist es fraglich, ob die tatsächlich aufgenommene Nuklidmenge zuverlässig beschrieben wird.

2. Anhand von  $^{129}\text{I}$ , das sich heute noch in erhöhten Konzentrationen in Böden und Bewuchs in der Umgebung von Tschernobyl befindet, werden die Transferfaktoren auf dem Weide-Kuh-Milch-Mensch-Pfad unter den im interessierenden Gebiet herrschenden Bedingungen bestimmt (Abb. 6).

Hieraus kann dann die gesamte  $^{131}\text{I}$ -Aufnahme durch Ingestion für die ortsspezifischen Ernährungsgewohnheiten berechnet werden. Das Problem an diesem Verfahren ist, daß die Radioiodaufnahme während des Weidens für frisch deponiertes  $^{131}\text{I}$  anders ist als für das heute noch in Bewuchs und Boden verbliebene  $^{129}\text{I}$ : In einer Fallsituation während der Vegetationsperiode,



**Abbildung 6:** Transferfaktoren für  $^{129}\text{I}$  auf dem Weide-Kuh-Milch-Mensch-Pfad (nach [Han95], FG = Frischgewicht).

wie sie beim Unfall von Tschernobyl auftrat, liegt ein sehr großer Anteil der Iodisotope auf den Blatt- und Grasoberflächen, während sich zunächst nur ein sehr kleiner Anteil im Boden befindet. Mehrere Jahre nach einer Beaufschlagung ist aber der größte Teil des deponierten  $^{129}\text{I}$  bereits in den Boden eingewandert. An Weideversuchen mit Schafen hat man festgestellt, daß 10-25% der aufgenommenen Trockensubstanz aus Bodenpartikeln besteht [Wht84]. Die aufgenommenen Anteile an Radioiod aus Boden und Pflanzen sind daher bei diesem Modell möglicherweise nicht repräsentativ für  $^{131}\text{I}$  aus frischem Fallout.

Für die Berechnung der Schilddrüsendosis aus einer inkorporierten  $^{131}\text{I}$ -Aktivität sind prinzipiell tabellierte Werte vorhanden, z.B. in [Hen85]. Da aber die kurzlebigen Iodisotope  $^{132}\text{I}$ ,  $^{133}\text{I}$ ,  $^{134}\text{I}$  und  $^{135}\text{I}$  etwa 10 bis 25 mal wirksamer Schilddrüsenkrebs induzieren als  $^{131}\text{I}$ , ist es wahrscheinlich, daß die Aufnahme von  $^{132}\text{I}$ ,  $^{133}\text{I}$ ,  $^{134}\text{I}$  und  $^{135}\text{I}$  über Inhalation in der "frühen Phase" nach dem Unfall einen signifikanten Dosisbeitrag geleistet hat [Bav96]. Nach einem oberirdischen Atomwaffentest der USA auf dem Bikini-Atoll im Jahr 1954 wurde bei den Bewohnern des 180 km vom Testort entfernten Rongelaap-Atolls ebenfalls eine erhöhte Schilddrüsenkrebsrate fest-

gestellt, besonders bei denen, die zum Zeitpunkt des Tests Kinder waren. Die Wolke mit den radioaktiven Nukliden aus dem Atomwaffentest erreichte das Rongelaap-Atoll etwa 7 Stunden nach der Explosion. Die Hauptpfade für die Radioiodaufnahme der Bewohner von Rongelaap waren Inhalation und Ingestion von Regenwasser. Milchverzehr war auf Rongelaap nicht üblich. Es spricht daher viel dafür, daß der größte Teil der Schilddrüsenedosis der Rongelaap-Bewohner durch  $^{132}\text{I}$ ,  $^{133}\text{I}$ ,  $^{134}\text{I}$  und  $^{135}\text{I}$  verursacht wurde [Cha91]. Für eine realistische Dosisberechnung der Bevölkerung in der Umgebung von Tschernobyl muß demzufolge auch die Dosis durch  $^{132}\text{I}$ ,  $^{133}\text{I}$ ,  $^{134}\text{I}$  und  $^{135}\text{I}$  durch Inhalation und eventuell durch externe Bestrahlung mitberücksichtigt werden.

Steht kein Programmsystem zur Modellierung der  $^{131}\text{I}$ -Aufnahme über die verschiedenen Expositionspfade zur Verfügung, so können zu ersten Abschätzungen auch Nutzungsfaktoren herangezogen werden, die die erhaltene Dosis pro deponierter Aktivitätseinheit des interessierenden Nuklids angeben. Für die retrospektive Dosimetrie von  $^{131}\text{I}$ -Expositionen aus der deponierten  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichte ergibt sich damit folgender Zusammenhang (Formel 2):

$$H(^{131}\text{I}) = NF(^{131}\text{I}) \left[ \frac{\text{Sv}}{\text{Bq/m}^2} \right] \cdot \frac{A(^{131}\text{I}) [\text{Bq}]}{A(^{129}\text{I}) [\text{Bq}]} \cdot \text{Dep}_{129} [\text{Bq/m}^2] \quad (2)$$

mit  $NF(^{131}\text{I})$ : Nutzungsfaktor  $^{131}\text{I}$   
 $\text{Dep}_{129}$ :  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichte (=  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte an der Bodenoberfläche)  
 $H(^{131}\text{I})$ : Effektive  $^{131}\text{I}$ -Dosis (für einmaliges Falloutereignis)  
 $A$ : Aktivität

Ein Faktor, der die Schilddrüsenedosis sehr stark beeinflusst, ist die Verabreichung von Iodtabletten zur Blockade der Schilddrüse. Werden sie rechtzeitig gegeben, so kann die Aktivität an Radioiod in der Schilddrüse um bis zu drei Größenordnungen gegenüber einer ungeschützten Schilddrüse reduziert werden [Wei96]. Damit reduziert sich folglich die Schilddrüsenedosis. Eine zu späte Gabe von Iodtabletten dagegen bewirkt eine Dosiserhöhung, da in der Schilddrüse eingebautes Radioiod nur verzögert wieder ausgeschieden wird [Wei96]. In Weißrußland und der Ukraine sind nach dem Unfall in Tschernobyl zwar Iodtabletten verteilt worden, aber zu spät und nicht systematisch [Rei96b]. Die Schilddrüsenedosen der Bevölkerung in der Umgebung von Tschernobyl können nur dann zuverlässig rekonstruiert werden, wenn die Gabe von Iodtabletten zurückverfolgt wird und in die Dosisberechnungen mit eingeht.

Bei der Abschätzung des Schilddrüsenkrebsrisikos für die Bevölkerung in der Umgebung von Tschernobyl anhand von Schilddrüsendosen muß auch beachtet werden, daß die Gebiete um Tschernobyl Iodmangelgebiete sind. Wie weiter oben schon erläutert wurde (S. 31), ist bei Iodmangel die Anfälligkeit der Schilddrüse für strahleninduzierte Krebserkrankungen höher als bei einer ausreichenden Iodversorgung [Bav96]. Außerdem gibt es Hinweise darauf, daß eine administrative Verteilung von Iodtabletten, die zur Behebung des Iodmangels in den Jahren vor dem Unfall durchgeführt worden war, aus finanziellen Gründen kurz vor dem Unfall eingestellt worden ist. Dies würde die Schilddrüsenkrebsanfälligkeit der betroffenen Bevölkerung zum Zeitpunkt des Unfalls weiter erhöhen.

## 4 Aufgabenstellung

Die Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  in Umweltmaterialien bietet eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten: Die aktuellste Anwendung ist die Untersuchung von  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten in der Umgebung von Tschernobyl zur Rekonstruktion der  $^{131}\text{I}$ -Dosen der dortigen Bevölkerung. Die umfassende Bestimmung von  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen in der Umwelt ist außerdem die Voraussetzung für die Abschätzung der langfristigen Exposition des Menschen durch anthropogenes  $^{129}\text{I}$ . Schließlich hat sich  $^{129}\text{I}$  als wertvoller Tracer für Umweltprozesse erwiesen.

Für die Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  in Umweltmaterial mit der AMS soll am ZSR eine Probenaufarbeitungsmethode etabliert werden. Vordringliche Aufgaben sind dabei Kontaminationskontrolle und Blindwertüberprüfung bei der Probenaufarbeitung. Weil  $^{129}\text{I}$  in Umweltproben häufig relativ zum  $^{127}\text{I}$ -Gehalt als Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  angegeben wird, soll als Ergänzung zur AMS die IC zur  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung eingesetzt werden. Für die  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS und RNAA sowie für die  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung mit IC und RNAA sollen umfassende Maßnahmen zur Qualitätssicherung durchgeführt werden. Für alle Methoden sollen die statistischen Kenngrößen mit und ohne Berücksichtigung des Probenvorbehandlungseinflusses quantifiziert werden.

Als Basis für die retrospektive Dosimetrie nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl sollen  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationsprofile in Böden aus der Umgebung von Tschernobyl sowie aus Hintergrundgebieten untersucht werden. Durch Vergleich der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten in den untersuchten Böden mit den am ZSR gemessenen  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdichten soll die Eignung von  $^{129}\text{I}$  und  $^{137}\text{Cs}$  als Tracer für die Rekonstruktion zurückliegender  $^{131}\text{I}$ -Expositionen, z.B. nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl, diskutiert werden. Aus der Verlagerungsgeschwindigkeit von  $^{129}\text{I}$  im Boden soll außerdem die mittlere Verweilzeit von  $^{129}\text{I}$  im Boden ermittelt werden.

Durch Bestimmung der Isotopenverhältnisse in prä nuklearen Materialien soll der bisher nur aus Modellrechnungen bekannte prä nukleare Basiswert für das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in der terrestrischen Biosphäre bestimmt werden. Anhand der gemessenen Werte soll das Gleichgewichtskompartimentmodell für das Verhalten von  $^{129}\text{I}$  überprüft werden.

Zur Untersuchung moderner Wasserproben im Rahmen eines neuen Projektes soll eine einfache Methode zur Probenaufarbeitung für die AMS etabliert werden. Außerdem soll eine Kontaminationskontrolle für die Probenaufarbeitung durchgeführt und die zu erwartende Größenordnung der  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Konzentration in den zu untersuchenden Wässern ermittelt werden.

## 5 Experimentelles

### 5.1 Probenahme und Probenvorbereitung

#### 5.1.1 Boden

Insgesamt wurden vier Bodenprofile untersucht. Zwei dieser Bodenprofile wurden am 20. und 23.7.1996 vom Institut für Bodenkunde (Universität Hannover) in einem Waldgebiet in Moskau entnommen. Die Probenahmestellen liegen in den benachbarten Quartieren Nr. VI und VII (die Städte der ehemaligen Sowjetunion sind in Stadtbezirke oder "Quartiere" aufgeteilt), etwa 400 m voneinander entfernt. Aus vorangegangenen Untersuchungen des Instituts für Bodenkunde ist bekannt, daß es sich bei den Böden im beprobten Gebiet um Fahlerden handelt. Die Profile werden nach ihrer Entnahmestelle als Moskau VI und Moskau VII bezeichnet. Moskau VI wurde 1905 zuletzt bearbeitet und ist seitdem ungestört. Die Probenahmestelle ist bewaldet, der Boden ist stark durchwurzelt. Moskau VII ist vermutlich nicht bearbeitet worden. Der Bewuchs an dieser Probenahmestelle besteht aus Ahorn, Birke und wenig Kiefer. Die beiden anderen untersuchten Bodenprofile, Nemirovka II und Nosdrischtsche II, wurden zwischen dem 5.6.1995 und dem 16.6.1995 in der Nordukraine in der Umgebung des zerstörten Kernreaktors in Tschernobyl

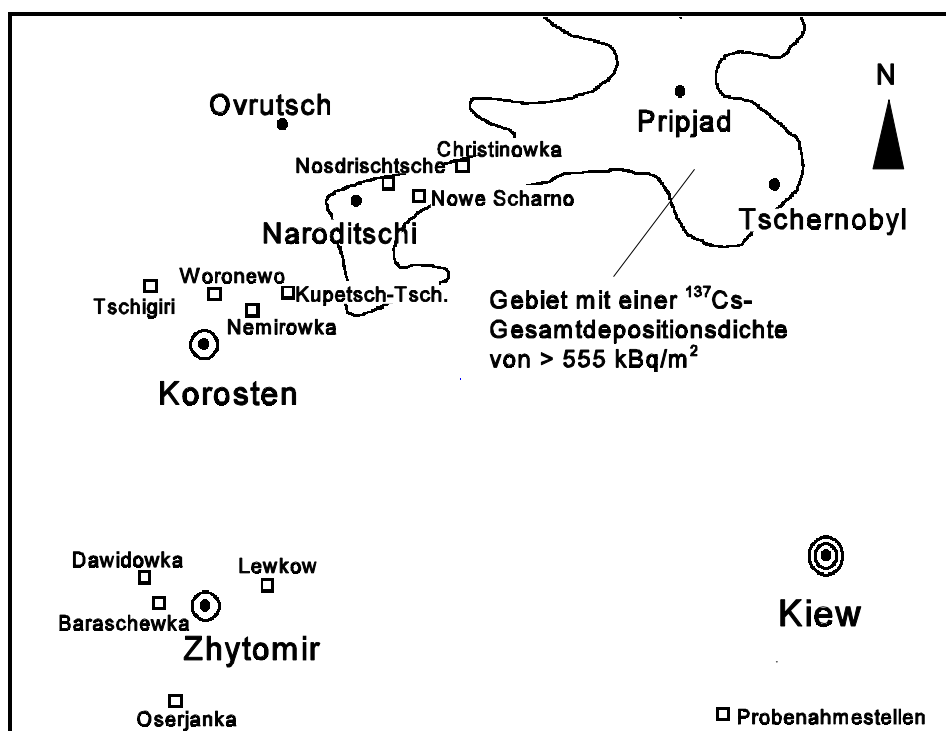
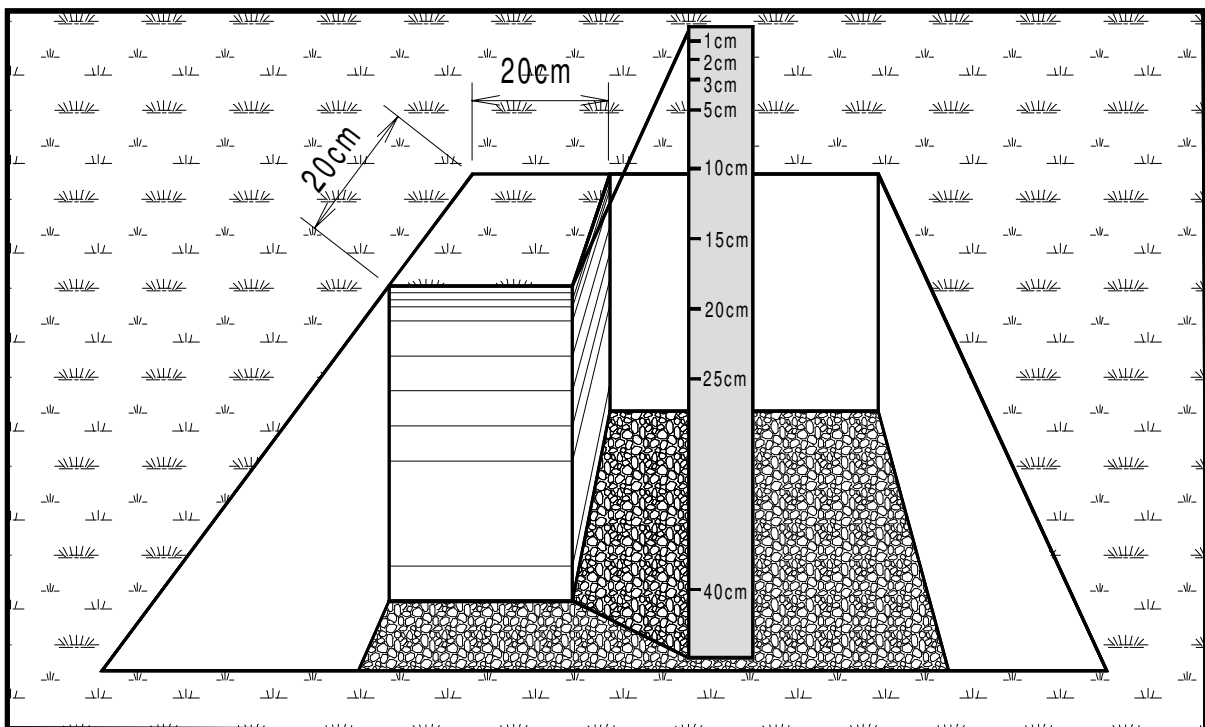


Abbildung 7: Probenahmestellen in der Ukraine.

entnommen. Es handelt sich dabei um zwei von etwa 40 Bodenprofilen, die im Rahmen eines Projektes zur Ermittlung der Strahlenexposition der Bevölkerung durch den Unfall in Tschernobyl untersucht wurden. Alle ukrainischen Proben wurden an offenen, nicht bewaldeten Standorten entnommen. Abb. 7 zeigt eine Kartenskizze mit der Lage der Ortschaften, in deren Umgebung die Proben genommen wurden. An jeder der bezeichneten Ortschaften wurden zwischen 2 und 5 Profile in etwa 3 bis 5 km Abstand voneinander entnommen. Zum Teil lagen die Probenahmestellen sehr dicht an der Besiedlung. Alle Probenahmestellen befanden sich auf offenem Gelände. Die Bezeichnung erfolgte mit dem Namen der Ortschaft und einer angehängten Ziffer für die jeweilige Profilnummer.

Die Probenahme der Böden erfolgte, indem eine 40 cm tiefe Bodensäule mit der Grundfläche 20 cm · 20 cm schichtweise von oben nach unten entnommen wurde. Die Abb. 8 zeigt schematisch eine solche Bodensäule mit der Einteilung der Schichten.



**Abbildung 8:** Bodensäule mit Schichteinteilung für die Bodenprobenentnahme.

In Oberflächennähe sind die Schichthöhen am kleinsten, da hier die größte Änderung der Analytkonzentration mit der Tiefe erwartet wurde und daher eine gute Tiefenauflösung erforderlich war. Bei den Moskauer Böden wurde nur der Boden beprobt, bei den ukrainischen Böden wurde auch die Humusschicht entnommen. Nach der Entnahme wurden die Bodenproben 2-mm-gesiebt und



luftgetrocknet. Um ein einheitliches Bezugsgewicht zu haben, wurde anhand von separaten 1-g-Aliquots der Trocknungsverlust bestimmt. Dazu wurde der Boden 48 Stunden bei 105 °C in einem Trockenschrank getrocknet. Alle Angaben in dieser Arbeit beziehen sich auf das so ermittelte Trockengewicht.

### **5.1.2 Torf**

Der untersuchte Torf stammt aus dem Toten Moor bei Neustadt am Rübenberge (Niedersachsen). Die Probeentnahme erfolgte in 1,1 m Tiefe aus der Seitenwand eines Entwässerungsgrabens. Dazu wurde ein etwa 0,5 m lange, horizontale Bohrung vorgenommen und am Ende dieser Bohrung etwa 1 kg feuchter Torf entnommen. Das Material wurde vor der Untersuchung luftgetrocknet.

### **5.1.3 Pflanzen**

Pflanzenproben wurden nur im Rahmen eines Ringversuchs untersucht, so daß die Probenahme entfiel. Um ein einheitliches Bezugsgewicht zu haben, wurde an separaten 0,5-g-Aliquots der Trocknungsverlust bestimmt. Dazu wird das Pflanzenmaterial 2 Stunden bei 85 °C in einem Trockenschrank getrocknet. Alle Angaben in dieser Arbeit beziehen sich auf das so bestimmte Trockengewicht.

### **5.1.4 Wasser**

Im Rahmen eines neuen Projektes wurde im März 1997 begonnen, verschiedene Wasserproben (Oberflächenwasser, Grundwasser und Regen) aus Niedersachsen auf  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  zu untersuchen. Die Wasserproben wurden im Rahmen einer Kooperation vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie (NLÖ) in Hildesheim von den niedersächsischen IMIS-Meßstellen entnommen. Die einzelnen Probenahmestellen sind in Tab. 8 aufgeführt. Die Regenproben wurden in Polyethylengefäßen gesammelt, als Sammelfläche wurden PE-Trichter eingesetzt. Die Sammelfläche betrug für Freilandproben 924 cm<sup>2</sup> und für Traufeproben 100 cm<sup>2</sup>. Die Sammelzeit betrug jeweils 3 Monate. Oberflächenwässer wurden als 10-L-Stichproben entnommen. Die Aufbewahrung erfolgte in 10-L-Polyethylen-Flaschen. Die Probenahme erfolgte in Intervallen von 3 Monaten. Grundwasser wurde mit Hilfe einer Tauchpumpe als 10-L-Stichprobe entnommen. Die Aufbe-

wahrung erfolgte ebenfalls in 10-L-Polyethylen-Flaschen. Die Probenahme erfolgte beim Grundwasser in Intervallen von 6 Monaten.

**Tabelle 8:** Lage der Probenahmestellen für die Wasserproben aus Niedersachsen.

Ort der Probenahme	Landkreis	Probenart
Siemen	Lüchow	Regen
Buer-Osterwalde	Cloppenburg	Regen
Norderney	Aurich	Regen
Seesen	Göttingen	Regen
Leineturm	Northeim	Oberflächenwasser
Hase-Bokeloh	Emsland	Oberflächenwasser
Meetschow	Lüchow	Oberflächenwasser
Großes Meer	Aurich	Oberflächenwasser
Rauderfehn	Leer	Grundwasser
Lamspringe	Hildesheim	Grundwasser
Brunnen Breetze	Lüneburg	Grundwasser
Wehbergen	Osnabrück	Grundwasser

Da zwischen Probenahme und Untersuchung mehrere Monate vergehen können, wurden in jedes Probenahmegefäß vor der Probenahme 10 mL einer 7 M NaOH-Lösung gegeben, um Iodverluste durch Bildung von elementarem Iod zu verhindern. Für die Regenproben wurden vier neue 10-L-Polyethylen-Flaschen verwendet, die vor jeder Benutzung mit EDTA gereinigt und mit H<sub>2</sub>O<sub>bidest.</sub> gespült wurden. Für die Oberflächenwasser- und Grundwasserproben wurden Gefäße benutzt, die bereits länger für die Probenahme des jeweiligen Wassers im Einsatz waren. Auch hier erfolgte die Reinigung zwischen den Probenahmen mit EDTA.

## 5.2 Abtrennung von Iod aus Feststoffen

Bevor die <sup>129</sup>I- und <sup>127</sup>I-Konzentrationen in Feststoffen wie Boden, Pflanzen und Gewebe bestimmt werden kann, muß das Iod zunächst von der jeweiligen Matrix abgetrennt werden. Bei diesem Schritt ist es wichtig, daß das entsprechende Aufschlußverfahren alle Iodspezies erfaßt,

z.B. Iodid, Iodat und huminstoffgebundenes Iod in Böden, organisch (in Schilddrüsenhormonen) gebundenes Iod in Schilddrüsen und verschiedene anorganische Iodspezies in Pflanzen. Prinzipiell gibt es für Iod in Feststoffen folgende Aufschlußmethoden [Stu62, Bit92]:

- Trockene Veraschung bei 1100°C im Sauerstoffstrom, Auffangen des Iods aus den Verbrennungsgasen mit Aktivkohle oder 3 M NaOH-Lösung.
- Alkalische Veraschung mit NaOH und evtl. Oxidationsmittel, Auslaugung des Rückstands mit heißer Hydrogensulfidlösung.
- Saure Veraschung mit Säure und einem Oxidationsmittel, Auffangen des Iods in alkalischer Lösung, Reduktion von im Rückstand verbliebenem Iodat zu I<sub>2</sub>, Auffangen des Iods in alkalischer Lösung.
- Veraschung im geschlossenen Gefäß, z.B. in Anwesenheit von NaOH-Lösung und O<sub>2</sub>.

Die Abtrennung von Iod aus Umweltproben muß auf die jeweilige Analysenmethode abgestimmt sein. Daher wird vor der Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Aufschlußmethoden eine kurze Charakterisierung der am ZSR eingesetzten Analysenmethoden gegeben (eine ausführliche Beschreibung der Analysenmethoden findet sich in den Abschnitten 5.2.2, 5.2.3, 5.2.4):

Seit etwa 20 Jahren werden am ZSR <sup>129</sup>I und <sup>127</sup>I in Umweltmaterial wie Boden, Pflanzen und Gewebe mit Hilfe der RNAA bestimmt. 1994 wurde begonnen, in Zusammenarbeit mit der PSI/ETH-Tandem-AMS-Einrichtung an der ETH Höggerberg in Zürich (Schweiz) <sup>129</sup>I auch mit Hilfe der AMS zu untersuchen. Als ergänzende Methode zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I wurde gleichzeitig die <sup>127</sup>I-Bestimmung mit der Ionenchromatographie (IC) implementiert. Das ZSR übernahm die Aufgabe der Probenaufarbeitung von Umweltproben und der <sup>127</sup>I-Bestimmung, während an der PSI/ETH-AMS-Anlage an der ETH Höggerberg in Zürich (Schweiz) die AMS-Messungen durchgeführt wurden. Mit der RNAA können in einer Probe <sup>129</sup>I und <sup>127</sup>I simultan bestimmt werden. Mit der AMS wird dagegen nur das Isotopenverhältnis <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I gemessen. Um aus diesem Meßwert die <sup>129</sup>I-Konzentration berechnen zu können, muß die <sup>127</sup>I-Konzentration mit Hilfe einer anderen Analysenmethode bestimmt werden. Am ZSR wurde hierfür die IC eingesetzt. Sinnvollerweise sollte diese <sup>127</sup>I-Bestimmung am gleichen Aliquot wie die <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I-Bestimmung erfolgen. Da für eine AMS-Messung mindestens 0,5 mg Iod als AgI zur

Verfügung stehen müssen, ist bei Materialien mit geringer Iodkonzentration der Zusatz von stabilem Iod als Träger nötig. Die  $^{129}\text{I}$ -Konzentration kann hier aus dem mit der AMS gemessenen Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  und der als Träger zugegebenen  $^{127}\text{I}$ -Menge berechnet werden.

Die Abtrennung des Iods von der Matrix erfolgt für RNAA-Untersuchungen mit einer trockenen Veraschungsmethode, bei der das Iod aus den Verbrennungsgasen auf Aktivkohle aufgefangen wird und von dort als elementares Iod in eine gekühlte Quarzampulle destilliert wird. Für die AMS- und die IC-Messung muß das Iod aber in wässriger Lösung vorliegen, in der es dann mit der IC untersucht und anschließend als AgI für die AMS-Messung ausgefällt kann. Daher wurde für die ersten AMS-Versuche zunächst die Probenaufarbeitung für die RNAA variiert, indem das auf Aktivkohle adsorbierte Iod als Iodid in wässrige Lösung desorbiert wurde [Sch95]. Später wurde diese Methode vereinfacht, indem das bei der Verbrennung freigesetzte Iod direkt in wässriger Lösung aufgefangen wurde. Da die Fremdionenkonzentration dieser Lösung möglichst gering sein sollte, um die nachfolgende IC-Untersuchung nicht zu stören, wurde eine wässrige 0,2 M NaOH-/0,03 M NaHSO<sub>3</sub>-Lösung als Absorptionsmedium eingesetzt. In dieser alkalischen wässrigen Lösung sollte das Iod, das bei der Veraschung als elementares Iod ausgetrieben wird, zu Iodid reduziert werden und damit in der Lösung zurückgehalten werden.

Meistens wird der Probe vor der Verbrennung der Ausbeutetracer  $^{125}\text{I}$  (Fa. Amersham) in Form von Iodid zugesetzt, um die chemische Ausbeute der Verbrennung bestimmen zu können. Die Verbrennungstechniken, bei denen mit Tracerzusatz gearbeitet wird, werden, je nach dem Medium, in dem das Iod aufgefangen wird, im folgenden als Tracer-Aktivkohle- bzw. Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung bezeichnet. Der für die AMS oft notwendige Zusatz von stabilem Iod als Träger kann entweder erfolgen, nachdem die Probe verbrannt und die chemische Ausbeute der Veraschung (anhand eines Ausbeutetracers) sowie die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration bestimmt worden sind, oder aber vor der Veraschung. In letzterem Fall kann zwar mit der AMS nur die  $^{129}\text{I}$ -Konzentration in der Probe bestimmt werden (aus dem gemessenen Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  und dem zugesetzten  $^{127}\text{I}$ -Träger), dafür kann aber auf die Tracerzugabe verzichtet werden. Die Veraschungsmethode, bei der vor der Veraschung Träger zugesetzt wird, wird im folgenden als Träger-Absorptionslösung-Verbrennung bezeichnet. Nach einer kurzen Erläuterung zur Art des verwendeten Trägers werden in den darauffolgenden Absätzen die verschiedenen Aufarbeitungsmethoden ausführlich beschrieben.

### 5.2.1 Woodward-Iod als $^{127}\text{I}$ -Träger

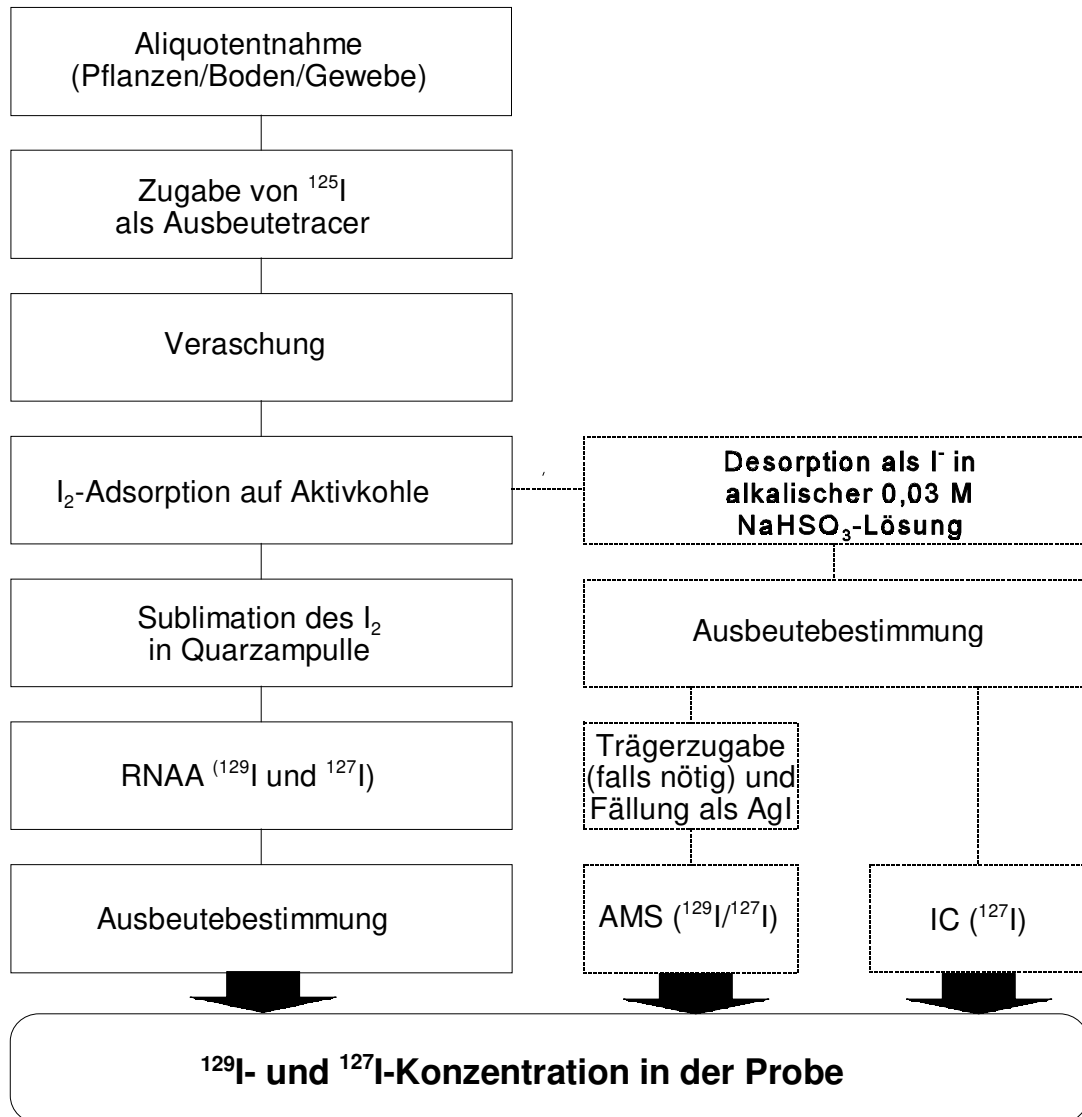
Da für die AMS oft  $^{127}\text{I}$  als Träger eingesetzt werden muß, stellt sich die Frage nach einem geeigneten Träger-Iod, welches möglichst kein  $^{129}\text{I}$  enthalten sollte. Aufgrund der  $^{129}\text{I}$ -Produktion in natürlichen und anthropogenen Quellen gibt es allerdings auf der Erde kein von  $^{129}\text{I}$  freies  $^{127}\text{I}$ . In der Geosphäre läßt sich aber Iod finden, das aufgrund einer langen geologischen Lagerzeit ohne  $^{129}\text{I}$ -Nachlieferung sehr niedrige  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse aufweist. Das niedrigste bisher gemessene Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $2 \cdot 10^{-14}$  [Boa90, Boa94] wurde in einem Iod der Woodward-Corporation, Oklahoma (USA) gefunden. Dieses Iod, das allgemein als Woodward-Iod bezeichnet wird, wird meistens bei der Untersuchung prä nuklearer Proben mit geringem  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis als  $^{127}\text{I}$ -Träger verwendet, da so der  $^{129}\text{I}$ -Untergrund aus dem Träger möglichst klein gehalten werden kann. In dieser Arbeit wurde bei allen geträgerten Proben Woodward-Iod verwendet.

### 5.2.2 Tracer-Aktivkohle-Veraschung (für RNAA)

Diese Probenaufarbeitungsmethode wird am ZSR seit etwa 20 Jahren für  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Bestimmungen mit der RNAA eingesetzt. Der Ablauf ist schematisch in Abb. 9 dargestellt. Zu einem Aliquot des zu untersuchenden Probenmaterials wurde eine bekannte Menge (zwischen 0,5 und 20 kBq) des Ausbeutetracers  $^{125}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 59,41$  d) (Fa. Amersham) in Form von Iodid zugegeben. Die Matrixabtrennung durch Veraschung wurde in einer Verbrennungsapparatur aus Quarzglas (Abb. 12, S. 52) durchgeführt. Das getracerte Probenmaterial wurde dabei in das innere, verschiebbare Quarzrohr gegeben, welches in das größere Quarzrohr eingeführt wurde. Im Stickstoff-Sauerstoff-Strom wurde das Probenmaterial dann zunächst 1 bis 2 Stunden mit dem Bunsenbrenner vorverbrannt, wobei der Bunsenbrenner langsam entgegen der Gasstromrichtung verschoben wurde. Die Verbrennungsgase passierten dabei zur Vervollständigung der Oxidation den auf  $1100$  °C aufgeheizten Rohrofen. Das ausgetriebene Iod wurde in einem Aktivkohlefilter (Abb.13, links, S. 52) aus dem Gasstrom adsorbiert. Nach Beendigung der Vorverbrennung wurde das innere Quarzrohr vollständig in das äußere Rohr hineingeschoben, so daß die Probe sich innerhalb des Rohrofens befand. Die im Einlaßstopfen entstehende Öffnung wurde abgedichtet und es strömte nur noch Sauerstoff durch die Apparatur. Nach weiteren 4 bis 5 Stunden war die Veraschung abgeschlossen.

Da eine Bestrahlung des Iods auf der Aktivkohle einen sehr hohen Untergrund durch auf der Aktivkohle adsorbierte, mitaktivierte Stoffe zur Folge hätte, wurde das Iod durch thermische

## Tracer-Aktivkohle-Veraschung



**Abbildung 9:** Fließschema für die Tracer-Aktivkohle-Veraschung zur Bestimmung von <sup>127</sup>I und <sup>129</sup>I. Diese Probenaufarbeitungsmethode wurde hauptsächlich für Untersuchungen mit der RNAA verwendet (linke Seite der Abbildung, durchgezogene Linien). Bei ersten Untersuchungen mit AMS und IC wurde zunächst eine Variante der Tracer-Aktivkohle-Veraschung angewendet (rechte Seite der Abbildung, gestrichelte Linien).

Desorption von der Aktivkohle abgetrennt (Abb. 13, rechts, S. 52). Dazu wurde die Aktivkohle in den unteren Teil einer Doppelampulle gefüllt und diese zugeschmolzen.

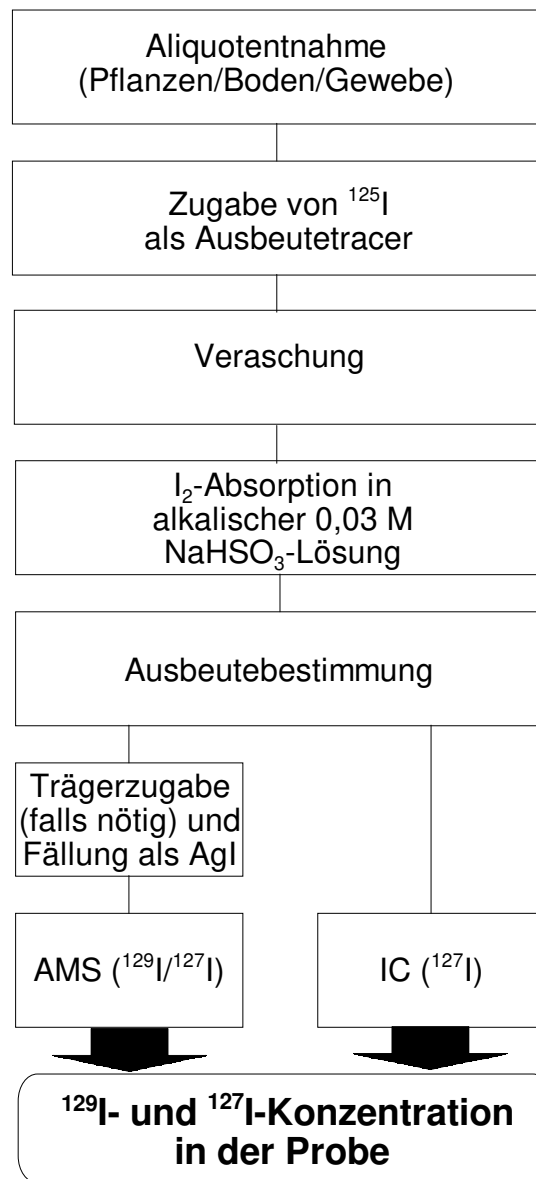
Der mit der Aktivkohle befüllte Teil der Doppelampulle wurde in einem Muffelofen auf 1000 °C erhitzt. Dadurch wurde das Iod als elementares Iod desorbiert und in den oberen Teil der Ampulle, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, sublimiert. Die beiden Teile der Ampulle wurden durch Abschmelzen am Engstück zwischen oberem und unterem Teil getrennt. Das Iod wurde in der Ampulle bestrahlt und anschließend radiochemisch gereinigt (Genauerer siehe Kap. 5.4). Daraufhin wurden die  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$ -Mengen ermittelt, die nach allen chemischen und radiochemischen Operationen noch vorhanden waren (siehe Kap. 5.5). Nach der Bestimmung der chemischen Ausbeute aller durchgeführten Operationen anhand des Ausbeutetracers (siehe Kap. 5.5) konnte schließlich die  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Konzentration im Probenmaterial berechnet werden.

Bei den ersten Versuchen, diese Probenaufarbeitungsmethode für die AMS zu modifizieren, wurde das Iod von der nach der Veraschung erhaltenen Aktivkohle mit einer alkalischen Hydrogensulfidlösung als Iodid desorbiert und nach Ansäuern mit 1 mL  $\text{HNO}_3$  konz. sofort mit etwa 1,5 mL 0,1 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung pro mg Iodid in der Absorptionslösung gefällt. Die Suspension wurde 5 min. bei 3500 U/min. zentrifugiert und der größte Teil der überstehenden Lösung abdekantiert. Schließlich wurde der Niederschlag über einen Membranfilter (Cellulosenitrat 0,8  $\mu\text{m}$ , Fa. Sartorius) abgenutscht und 1 Stunde bei 55 °C im Trockenschrank getrocknet.

### 5.2.3 Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung (für AMS und IC)

Die Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung, die als Probenaufarbeitungsmethode für AMS- und IC-Untersuchungen zur Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  eingesetzt wurde, ist schematisch in Abb. 10 dargestellt. Auch hier erfolgte eine Markierung des zu untersuchenden Aliquots mit dem Ausbeutetracer  $^{125}\text{I}$  (Fa. Amersham) in Form von Iodid. Die Veraschung wurde wiederum in der Verbrennungsapparatur nach Abb. 12 (S. 52) durchgeführt, wobei das Iod hier nicht in einem Aktivkohlebett sondern in einer Waschflasche mit alkalischer 0,03 M  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung aufgefangen wurde (Abb. 14, S. 52). Nach einer Ausbeutebestimmung in der Absorptionslösung (siehe Kap. 5.5) wurde diese aufgeteilt: Ein kleiner Teil (etwa 2 mL) wurde für die Bestimmung der  $^{127}\text{I}$ -Konzentration mit der IC verwendet. Aus der  $^{127}\text{I}$ -Konzentration der Absorptionlösung konnte dann anhand der chemischen Ausbeute auf die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration in der Probe zurückgerechnet werden. Der Rest der Absorptionslösung (etwa 70 mL) wurde für die Herstellung der AMS-Probe verwendet. War für die AMS-Messung ein Trägerzusatz erforderlich, so mußte das Volumen der für die AMS eingesetzten Absorptionslösung bestimmt werden. Der letzte Schritt der Probenvorbereitung für die AMS bestand in einer Fällung von Iodid als  $\text{AgI}$ . Zur Vermeidung von Störungen bei der AMS-Messung durch mitgefälltes  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  aus

## Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung



**Abbildung 10:** Fließschema für die Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung. Diese Probenaufarbeitungsmethode wird für die Bestimmung von <sup>129</sup>I und <sup>127</sup>I mit AMS und IC verwendet.

Sulfiten, Sulfaten und Carbonaten in der Absorptionslösung wurde die Absorptionslösung mit 6 bis 8 ml gesättigter Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Die störenden Anionen wurden dadurch in Form ihrer Bariumsalze gefällt und durch Zentrifugation (5 min. bei 3500 U/min.) und Abdekantieren

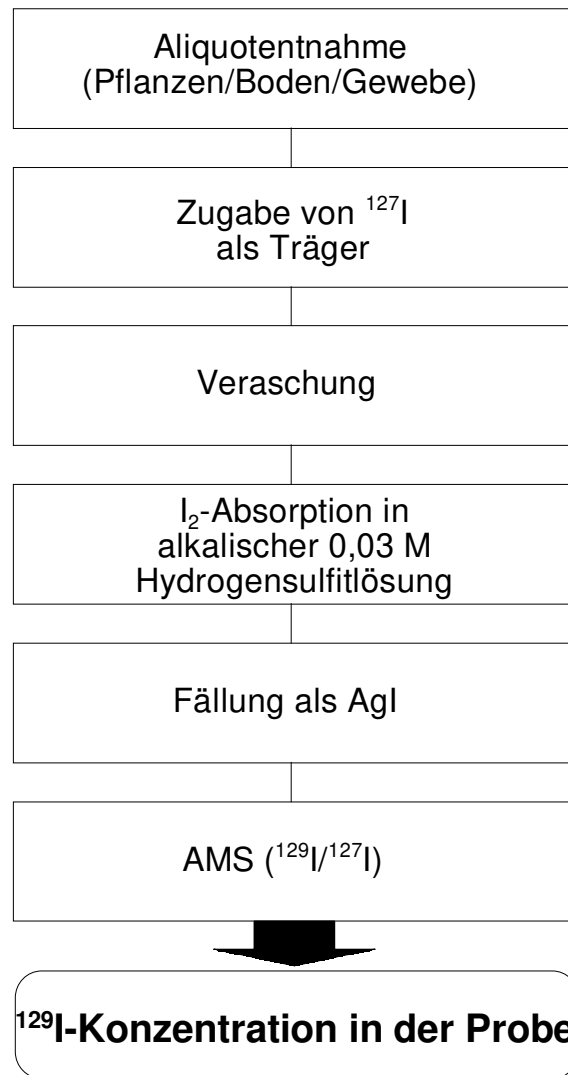


von der überstehenden Lösung abgetrennt. Die gereinigte Absorptionslösung wurde mit 1 mL HNO<sub>3</sub> konz. angesäuert und zur Fällung des Iodids sofort mit etwa 1,5 mL 0,1 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung pro mg Iodid in der Absorptionslösung versetzt. Die entstehende Suspension wurde 5 min. bei 3500 U/min. zentrifugiert und der größte Teil der überstehenden Lösung abdekantiert. Schließlich wurde der Niederschlag über einen Membranfilter (Cellulosenitrat 0,8 µm, Fa. Sartorius) abgenutscht und 1 Stunde bei 55 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach der Bestimmung des Isotopenverhältnisses <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I in der AMS-Probe (Einzelheiten siehe Kap. 5.6) konnte nun anhand der <sup>127</sup>I-Konzentration in der Probe (bei Trägerzusatz anhand von Trägermenge und eingesetzter Menge an Absorptionslösung) die <sup>129</sup>I-Konzentration in der Probe berechnet werden.

#### 5.2.4 Träger-Absorptionslösungs-Veraschung (für AMS)

Die Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung, die zur Bestimmung der <sup>129</sup>I-Konzentration einer Probe mit der AMS verwendet wurde, ist schematisch in Abb. 11 dargestellt. Diese Methode hat den Vorteil, daß ohne radioaktiven Tracer gearbeitet werden kann. Außerdem ist hier die Zahl der notwendigen Probenaufarbeitungsschritte reduziert. Der Nachteil dieser Probenaufarbeitungsmethode ist, daß die <sup>127</sup>I-Konzentration der Probe nicht im gleichen Aliquot bestimmt werden kann. Die Träger-Absorptionslösungs-Veraschung kann außerdem nur dann angewendet werden, wenn die <sup>127</sup>I-Menge im untersuchten Aliquot gegenüber der zugegebenen <sup>127</sup>I-Trägermenge vernachlässigbar klein ist. Im Gegensatz zu den Tracer-Veraschungsmethoden, die in den vorigen Absätzen beschrieben wurden, ist bei der Träger-Veraschung kein Tracerzusatz erforderlich. Statt dessen wird zu dem zu untersuchenden Aliquot eine bekannte Menge <sup>127</sup>I-Träger (meist ~ 3 mg) gegeben. Die Veraschung wurde wie bei der im vorigen Absatz beschriebenen Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung durchgeführt (Abb. 12 und 14, S. 52). Auch die Abtrennung verlief analog zur Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung: Nach Abtrennung von Sulfiten, Sulfaten und Carbonaten aus der Absorptionslösung durch Fällung in Form ihrer Bariumsalze und Zentrifugation wurde die gereinigte Absorptionslösung mit 1 mL HNO<sub>3</sub> konz. angesäuert und zur Fällung des Iodids sofort mit etwa 1,5 mL 0,1 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung pro mg Iodid in der Absorptionslösung versetzt. Die Suspension wurde 5 min. bei 3500 U/min. zentrifugiert und der größte Teil der überstehenden Lösung abdekantiert. Der Niederschlag wurde über einen Membranfilter (Cellulosenitrat 0,8 µm, Fa. Sartorius) abgenutscht und 1 Stunde bei 55 °C im Trockenschrank getrocknet. Da man davon ausgehen kann, daß praktisch das gesamte <sup>127</sup>I aus dem Träger und praktisch das gesamte <sup>129</sup>I aus der Probe kommt, konnte aus der zugesetzten <sup>127</sup>I-Trägermenge, der eingesetzten Probenmenge und dem mit der AMS gemessenen Isotopenverhältnis die <sup>129</sup>I-Konzentration der Probe berechnet werden.

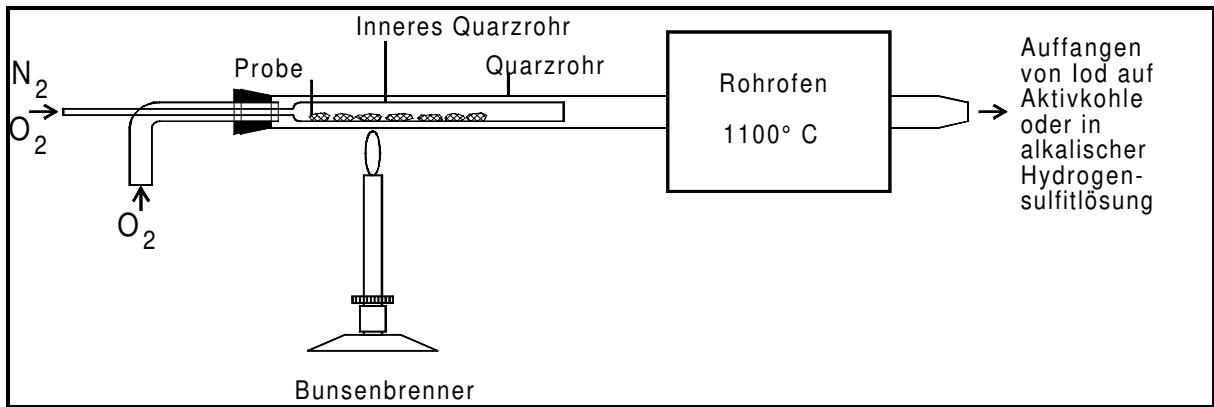
## Träger-Absorptionslösungs-Veraschung



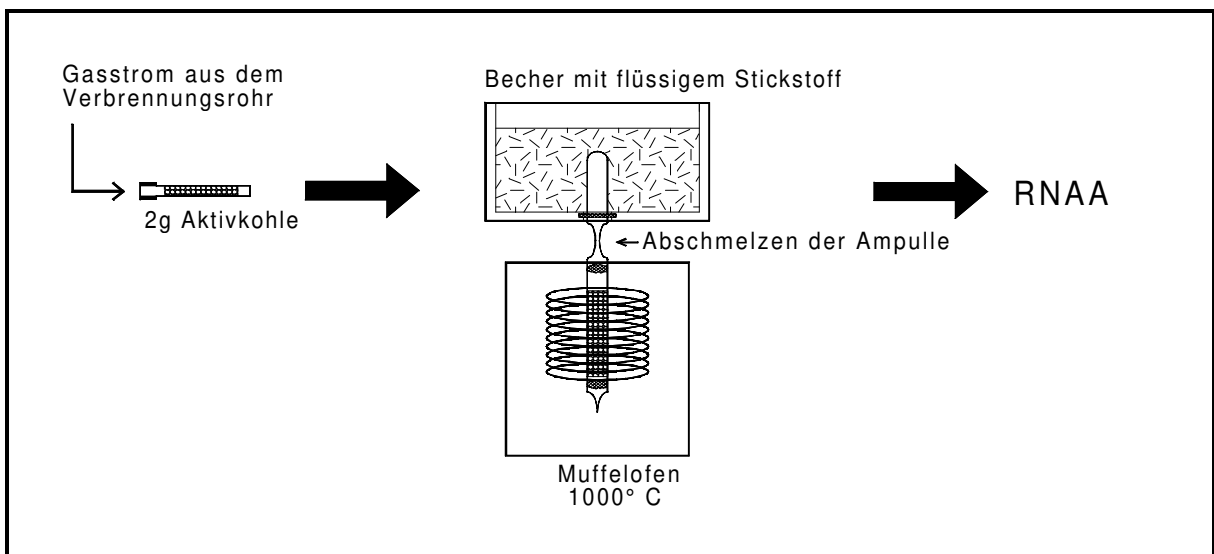
**Abbildung 11:** Fließschema für die Träger-Absorptionslösungs-Veraschung. Diese Probenaufarbeitungsmethode wird für Untersuchungen verwendet, bei denen nur <sup>129</sup>I mit der AMS bestimmt werden soll.

### 5.2.5 Iodrückhaltung in der Absorptionslösung

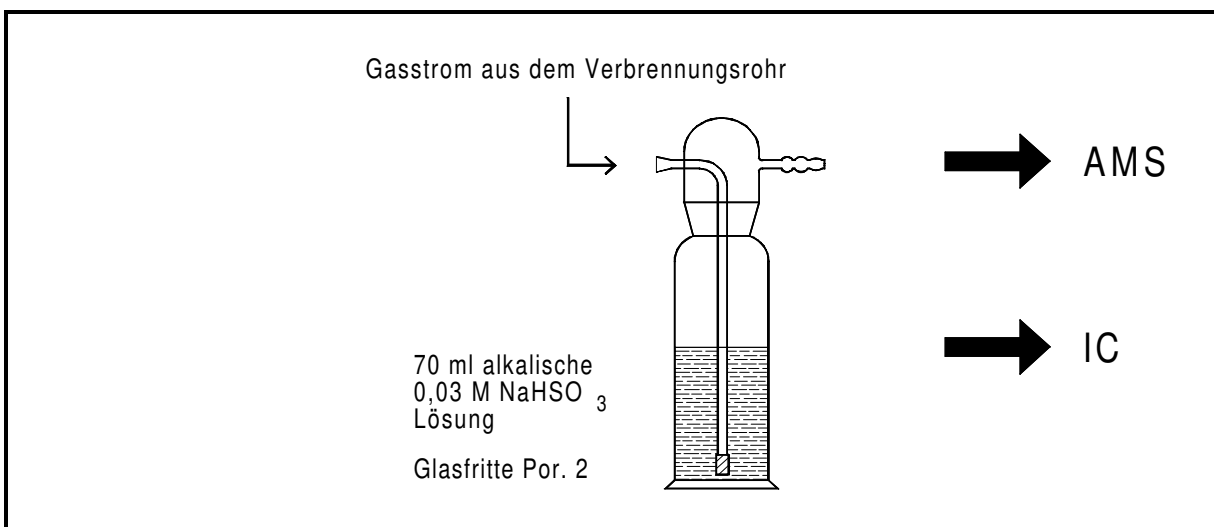
Bevor die Absorptionslösung als Rückhaltemedium für Iod aus dem Verbrennungsgasstrom routinemäßig eingesetzt werden konnte, wurde deren Rückhalteeffizienz im Vergleich zu Aktivkohle ermittelt. Außerdem wurde überprüft, ob sämtliches absorbiertes Iod als Iodid vorlag.



**Abbildung 12:** Verbrennungsapparatur für die Iodabtrennung aus Feststoffen.



**Abbildung 13:** Iodadsorption auf Aktivkohle und weitere Aufarbeitungsschritte für RNAA.



**Abbildung 14:** Absorption des Iods in wässriger Lösung für AMS und IC.

Dazu wurden Aliquots verschiedener Böden mit Tracer- $^{125}\text{I}$  und 3 mg  $^{127}\text{I}$ -Träger versetzt und mit der Absorptionslösung als Auffangmedium verascht. Die mit dem Tracer bestimmten Ausbeuten (siehe Kap. 5.5), die die insgesamt absorbierte Iodmenge angeben, lagen zwischen 93 % und 100 % und stimmten im Rahmen der Fehler mit den über die IC bestimmten Ausbeuten überein. Das bedeutet, daß sämtliches absorbiertes Iod als Iodid in der Absorptionslösung vorlag. Bei den weiteren Experimenten wurde daher nur noch nach Abschluß der Veraschung die Reduktionskraft der Absorptionslösung überprüft und bei positivem Befund vom Vorliegen des Iods als Iodid ausgegangen. Für Bodenproben, die mit Aktivkohle als Resorptionsmedium verascht worden waren, lagen die über den Tracer bestimmten Ausbeuten zwischen 94 und 98 %, d.h. im gleichen Bereich wie die Ausbeuten in der Absorptionslösung. Dies zeigt, daß die Absorptionslösung für die Iodrückhaltung während der Veraschung ebenso geeignet ist wie Aktivkohle.

### 5.2.6 Verhalten von Probeniod und Trägeriod bei der Veraschung

Bei der Anwendung von Veraschungsmethoden zur Iodabtrennung aus Feststoffen müssen zwei mögliche Fehlerquellen in Betracht gezogen werden:

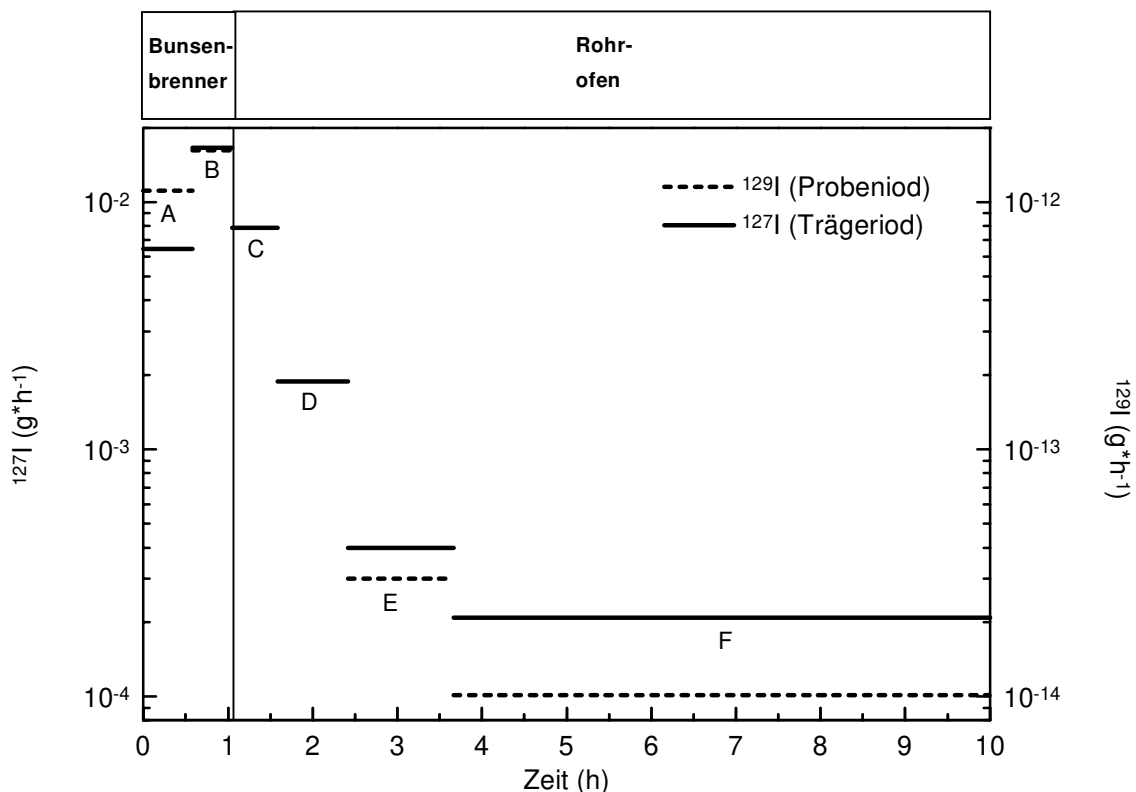
- Inhomogene Verteilung von Tracer/Träger in der Probe  
Tracer- bzw. Trägeriod können aus Gründen der Handhabung nicht homogen mit dem Probenmaterial vermischt werden, so daß sie als große Flüssigkeitstropfen an wenigen Stellen des Materials vorliegen. Es ist zu klären, ob trotz dieser inhomogenen Verteilung Probeniod und Tracer-/Trägeriod ein ähnliches zeitliches Abtrennungsverhalten zeigen, und welche Mindestzeiten für die Veraschungsdauer eingehalten werden müssen.  
  
Im optimalen Fall ändert sich das Verhältnis von Probeniod zu Tracer-/Trägeriod während der Veraschung nicht, so daß eine unvollständige Abtrennung nicht zu einem fehlerhaften Ergebnis führt.
- Probeniod und Tracer-/Trägeriod liegen als unterschiedliche Spezies vor  
Es ist denkbar, daß sich das Iod aus der Probe anders verhält als das Tracer-/Trägeriod. Beispielsweise könnte ein Teil des Probeniods nicht aus der Probe freigesetzt werden, oder es könnte in einer Form freigesetzt werden, die ein anderes Absorptionsverhalten in der Absorptionslösung (bzw. eine andere Adsorption auf Aktivkohle) aufweist. Um dies auszuschließen, muß die chemische Ausbeute des Probeniods mit der des Tracer-/Trägeriods verglichen werden.

Um die Untersuchung des Verhaltens bei der Abtrennung und der chemischen Ausbeute von Probeniod und Tracer-/Trägeriod mit einem einzigen Experiment durchführen zu können, mußte aus den verschiedenen Probenmaterialien, die bei der Veraschung eingesetzt werden können und aus den verschiedenen Varianten der Veraschungsmethode zunächst eine sinnvolle Auswahl getroffen werden. Als erstes wurde das Probenmaterial festgelegt: Da die chemische Ausbeute an Probeniod bestimmt werden muß, ist der Einsatz eines Standardreferenzmaterials (SRM) mit zertifizierter Konzentration an  $^{129}\text{I}$  oder  $^{127}\text{I}$  erforderlich. Da die  $^{127}\text{I}$ -Gehalte der verfügbaren  $^{127}\text{I}$ -SRMs für das geplante Experiment zu gering sind, wurde ein  $^{129}\text{I}$ -SRM, der Boden soil-375 der IAEA [IAE91b], verwendet. Um die Veraschung unter möglichst extremen Bedingungen zu testen, wurde mit der Trägermethode gearbeitet, da hierbei die Iodmengen aus Träger und Probe um mehrere Größenordnungen verschieden sind. Für die Tracermethode wurde wegen des großen Meßaufwands keine eigene Untersuchung durchgeführt. Vergleichende Untersuchungen am SRM soil-375 mit Tracer- und Trägermethode (Kap. 6.5) zeigen aber die Übertragbarkeit der in diesem Abschnitt anhand der Trägermethode erhaltenen Ergebnisse auf die Tracermethode. Es wurde keine Untersuchung zur Aktivkohlemethode durchgeführt, da bei den Veraschungen für die AMS-Messungen zum Auffangen des Iods fast ausschließlich mit einer wässrigen Absorptionslösung anstelle von Aktivkohle gearbeitet wurde.

Zur Durchführung des Experiments wurden etwa 10 g Standardreferenzboden soil-375 der IAEA (mit zertifizierter  $^{129}\text{I}$ -Konzentration nach [IAE91b]) eingewogen, mit etwa 20 mg Träger-Iod (Woodward) versetzt und nach der Trägermethode für die AMS verbrannt. Die Vorlage mit der Absorptionslösung wurde dabei mehrfach gewechselt, so daß die gesamte extrahierte Iodmenge auf sechs Fraktionen (im folgenden mit A bis F bezeichnet) aufgeteilt wurde. In jeder Fraktion wurden der  $^{127}\text{I}$ -Gehalt (mit IC) und der  $^{129}\text{I}$ -Gehalt (mit AMS) bestimmt.

Unter den gewählten Bedingungen ist die  $^{129}\text{I}$ -Menge aus dem Träger vernachlässigbar klein gegenüber der  $^{129}\text{I}$ -Menge aus dem Probenmaterial, wohingegen die  $^{127}\text{I}$ -Menge aus dem Boden vernachlässigbar klein gegenüber der  $^{127}\text{I}$ -Menge im Trägeriod ist. Das Verhalten von  $^{129}\text{I}$  beschreibt daher das Verhalten des Probeniods, während das  $^{127}\text{I}$  das Verhalten des Trägeriods wiedergibt. Die Messung von  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  in den einzelnen Fraktionen (im folgenden mit A bis F bezeichnet) ermöglicht so eine Beobachtung des Extraktionsverhaltens von Probeniod und Trägeriod. Da außerdem sowohl die eingesetzte  $^{129}\text{I}$ -Menge (aus der zertifizierten  $^{129}\text{I}$ -Konzentration) als auch die eingesetzte  $^{127}\text{I}$ -Menge (entspricht der Trägeriodmenge) bekannt ist, können aus der Summe der Iodgehalte in den Fraktionen A bis F die chemischen Gesamtausbeuten an Probeniod ( $^{129}\text{I}$ ) und Trägeriod ( $^{127}\text{I}$ ) bestimmt werden.

Abb. 15 zeigt die Freisetzungsgeschwindigkeiten von Probeniod ( $^{129}\text{I}$ ) und Trägeriod ( $^{127}\text{I}$ ) während der Veraschung. Die  $^{129}\text{I}$ -Werte der Fraktionen C und D konnten nicht bestimmt werden, da Störungen bei der AMS-Messung auftraten. Auch die Fraktion B war von diesen Störungen betroffen; zwar konnte die Messung noch ausgewertet werden, der Fehler lag aber bei 50 %. Für eine Wiederholungsmessung stand leider kein Material mehr zur Verfügung. Man sieht, daß



**Abbildung 15:** Freisetzungsgeschwindigkeit von Proben- und Trägeriod im Verlauf einer fraktionierten, 10-stündigen Veraschung. Die Fraktionen A und B wurden während der Vorverbrennung mit dem Bunsenbrenner hergestellt, die Fraktionen C bis F während der anschließenden Veraschung im Rohr-ofen.

die Geschwindigkeit der Iodfreisetzung sowohl für Proben- als auch für Trägeriod mit zunehmender Experimentdauer stark abnimmt. Nach 4 h waren bereits etwa 90 % der gesamten eingesetzten  $^{127}\text{I}$ -Menge in die Absorptionslösung übergegangen, während in den darauffolgenden 6 Stunden nur noch etwa 5% dazukamen. Da die Freisetzungsgeschwindigkeit nach der ersten halben Stunde stetig abnahm, ist es wahrscheinlich, daß dieser Trend auch während der letzten 6 Stunden der gesamten Experimentdauer anhielt. Man kann also annehmen, daß bereits 6 Stunden nach Beginn des Experiments etwa 95 % der eingesetzten  $^{127}\text{I}$ - und  $^{129}\text{I}$ -Menge in die Absorp-

tionslösung übergetreten waren. Eine 1- bis 2-stündige Vorverbrennung (Bunsenbrenner), gefolgt von einer mindestens 5-stündigen Veraschung im Rohrofen sollte deshalb ausreichen, um eine weitgehend vollständige Absorption des Iods zu erreichen.

In Tab. 9 sind die  $^{127}\text{I}$ - und  $^{129}\text{I}$ -Mengen sowie die Isotopenverhältnisse in den einzelnen Fraktionen und in der Summe im Vergleich mit den eingesetzten Mengen an  $^{127}\text{I}$  und  $^{129}\text{I}$  aufgeführt. Das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  der Fraktion A ist mit  $1,72 \cdot 10^{-10}$  höher als das aus den eingesetzten Mengen an  $^{127}\text{I}$  und  $^{129}\text{I}$  berechnete Soll-Isotopenverhältnis von  $1,33 \cdot 10^{-10}$ . Das bedeutet, daß das Iod aus der Probe zunächst schneller freigesetzt wird als das Trägeriod. Dies ist vermutlich auf die inhomogene Verteilung des Trägers zurückzuführen, der sich hauptsächlich in der Mitte des Quarzschiffchens befindet. Da bei der Vorverbrennung der Bunsenbrenner zunächst unter das Vorderende des Quarzschiffchens gestellt wird und dann langsam nach hinten bewegt wird, wird der Hauptteil des  $^{127}\text{I}$  erst im späteren Verlauf der Vorverbrennung freigesetzt. Erwartungsgemäß ist das Isotopenverhältnis dafür in den letzten Fraktionen kleiner als das Soll-Isotopenverhältnis.

**Tabelle 9:**  $^{127}\text{I}$ -,  $^{129}\text{I}$ -Mengen und daraus berechnete Isotopenverhältnisse der einzelnen Fraktionen und der Summe der Fraktionen im Vergleich mit den eingesetzten Mengen an  $^{127}\text{I}$  und  $^{129}\text{I}$  und dem daraus berechneten Isotopenverhältnis.

Fraktion	Sammelzeit	$^{127}\text{I}$ (mg)	$^{129}\text{I}$ ( $\mu\text{Bq}$ )	Isotopenverhältnis ( $\cdot 10^{-10}$ )
A	35 min.	$3,8 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,4$	$1,72 \pm 0,12$
B	28 min.	$7,7 \pm 0,6$	$5 \pm 2,5$	$1 \pm 0,5$
C	32 min.	$4,2 \pm 0,3$	$(2,7 \pm 1,4)**$	$(1 \pm 0,5)*$
D	50 min.	$1,6 \pm 0,1$	$(1,0 \pm 0,5)**$	$(1 \pm 0,5)*$
E	75 min.	$0,50 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,08$
F	380 min.	$1,3 \pm 0,1$	$0,25 \pm 0,04$	$0,49 \pm 0,06$
Summe aller Fraktionen		$19,1 \pm 0,7$	$13,2 \pm 2,9$	$1,06 \pm 0,24$
Eingesetzte Menge		$20,3 \pm 0,4$	$17,6 \pm 4,1$	$1,33 \pm 0,30$

\* Schätzung.

\*\* Aus dem geschätzten Isotopenverhältnis berechnet, Fehler wurde zu 50 % angenommen.

Für die Gesamtbilanz müssen die fehlenden  $^{129}\text{I}$ -Werte der Fraktionen C und D zumindest abgeschätzt werden. Dafür wird angenommen, daß das Isotopenverhältnis in diesen Fraktionen so groß ist wie in Fraktion B. Dies beruht auf der Überlegung, daß sich das Isotopenverhältnis im

Laufe der Veraschung langsam verringert, daß aber andererseits nach Fraktion B die Veraschung im Ofen begonnen wurde, bei der zu erwarten ist, daß Probeniod, welches erst bei höheren Temperaturen freigesetzt wird, in die Absorptionslösung gelangt und zu einem höheren Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  führt. Nimmt man für die Fraktionen C und D ein niedrigeres Isotopenverhältnis an als das in Fraktion B, so würde man daher wahrscheinlich den  $^{129}\text{I}$ -Gehalt dieser Fraktionen unterschätzen. Das Isotopenverhältnis, das sich aus der Summe der  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Mengen aller Fraktionen ergibt, liegt zwar unterhalb des Soll-Isotopenverhältnisses, die Werte stimmen aber im Rahmen der Fehler überein. Man kann daher davon ausgehen, daß Proben- und Trägeriod in ähnlichem Ausmaß freigesetzt und in der Absorptionslösung aufgefangen werden, und daß die jeweiligen chemischen Ausbeuten zumindest im Rahmen der Versuchungenauigkeit von etwa 25 % übereinstimmen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß Probeniod und Trägeriod ein sehr ähnliches Extraktionsverhalten zeigen, sowohl beim zeitlichen Verlauf der Extraktionsgeschwindigkeit als auch bei der chemischen Ausbeute. Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf die Tracermethode und auf andere Probenmaterialien wird in den Abschnitten 6.4, 6.5 und 6.6 anhand der dort beschriebenen Untersuchungen diskutiert.

### 5.2.7 Diskussion

Das in dieser Arbeit angewandte Prinzip der Veraschung für die Iodextraktion aus Feststoffen läßt die Aufarbeitung relativ großer Mengen verschiedenster Materialien zu. Es ist beispielsweise mit der Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung möglich, auch prä nukleare Materialien mit sehr geringen Iodkonzentrationen auf ihr Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  zu untersuchen. Für eine routinemäßige Aufarbeitung von Proben, bei denen nur  $^{129}\text{I}$  bestimmt werden muß, wie es zum Beispiel bei der Untersuchung der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte in Böden der Fall ist, bietet sich die Träger-Absorptionslösungs-Veraschung an. Eine Alternative bei derartigen Untersuchungen wäre die Anwendung der alkalischen Veraschung mit Trägerzusatz. Diese Aufarbeitungsmethode benötigt als einzige der eingangs beschriebenen Aufschlußmethoden nur einen geringen apparativen Aufwand und eignet sich außerdem gut für die gleichzeitige Bearbeitung mehrerer Ansätze, hat aber den Nachteil, daß die Bestimmung von stabilem Iod wesentlich aufwendiger ist.



### 5.3 Anreicherung von Iod aus Wasserproben

Im Rahmen eines neuen Projektes zum Monitoring der aktuellen  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen in Wässern sollte  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  in Wasserproben bestimmt werden. Für die Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  wurde die AMS eingesetzt, da das Nachweisvermögen dieser Methode ausreicht, um anhand weniger Liter einer modernen Wasserprobe  $^{129}\text{I}$  zu messen. Aufgrund der geringen Iodkonzentrationen in den meisten natürlichen Wässern ist der Zusatz von  $^{127}\text{I}$ -Träger nötig. Vor der Ausfällung als  $\text{AgI}$  muß das Iod angereichert werden. Es gibt prinzipiell zwei Verfahren zur Anreicherung von Iod aus Wasser:

- Extraktion und Anreicherung durch mehrere Oxidations-Reduktions-Schritte und abwechselndes Ausschütteln des Iods mit Chloroform und Wasser.
- Anreichern als Iodid auf einer Ionenaustauschersäule, Elution mit einem kleinen Flüssigkeitsvolumen.

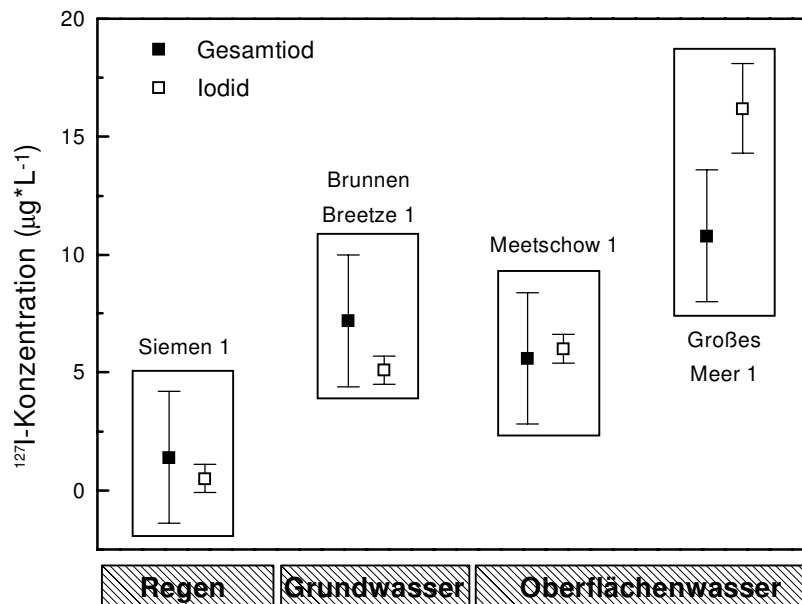
Die zweite Möglichkeit wurde als die flexiblere und mit weniger Arbeitseinsatz durchführbare angesehen. Während im Inland Iod im Regenwasser zu über 90 % in Form von Iodid vorliegt [Wag95, Wht84], kann es im Regenwasser in Meeresnähe sowie in Oberflächen- und Grundwässern zum großen Teil als Iodat vorliegen [Lut78, Mur88, Rei90, Wht84]. In Fluß- und Moorwasser wurden auch organische Iodspezies gefunden [Ref90]. Um zumindest oxidierte anorganische Iodspezies zu Iodid zu reduzieren, wurde 1 M  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung zugegeben, bis Entfärbung einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung auftrat. Hierfür reichten meist 10 mL der 1 M  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung aus. Zur Bearbeitung einer Probe wurden nach [Wag95, Kor89] 2 L (Regen, Oberflächenwasser) bzw. 5 bis 10 L (Grundwasser) der Wasserprobe über eine mit Anionenaustauschermaterial gepackte Säule (Ag1X8, Fa. Biorad) gegeben. Das Volumen des Austauschermaterials betrug etwa 5 mL. Anschließend wurde die Säule mit dem 3-fachen Säulenvolumen einer 0,5 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung von leichter eluierbaren Anionen gereinigt. Die Elution des Iodids von der Säule erfolgte mit dem 6 bis 10-fachen Säulenvolumen einer gesättigten  $\text{KNO}_3$ -Lösung. Das eluierte Iodid wird nach Ansäuern mit 1 mL  $\text{HNO}_3$  konz. sofort mit etwa 1,5 mL 0,1 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung pro mg Iodid gefällt. Die Suspension wird 5 min. bei 3500 U/min. zentrifugiert und der größte Teil der überstehenden Lösung abdekantiert. Schließlich wird der Niederschlag mit einem Membranfilter (Durchmesser 1 cm, Porengröße 0,8  $\mu\text{m}$ , Cellulosenitrat, Fa. Sartorius) abgenutscht und 1 Stunde bei 55 °C im Trockenschrank getrocknet.

Die Bestimmung von  $^{127}\text{I}$  konnte nicht am ZSR durchgeführt werden, da keine der verfügbaren Methoden (IC und RNAA) ein ausreichendes Nachweisvermögen besitzt. Erste Versuche zur  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung in den Wasserproben wurden daher am Lehrgebiet Analytische Chemie des Instituts für Anorganische Chemie (Universität Hannover) unter Anleitung von Herrn D. Wollenweber mit der Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) durchgeführt. Von den zu untersuchenden Wasserproben wurden je etwa 50 mL entnommen, über Spritzenfilter (0,45  $\mu\text{m}$  Porengröße, Fa. Schleicher&Schuell) filtriert und dann direkt mit der ICP-MS gemessen. Kalibriert wurde anhand eines externen 100-ppb-Standards. Da die Kalibrationsgerade im gewählten Meßbereich linear ist und durch den Ursprung verläuft, konnte auf weitere Standards verzichtet werden. Jede Probe wurde 6 mal gemessen, dazwischen wurden je drei Geräteblank-Messungen durchgeführt.

Um zu überprüfen, ob tatsächlich das gesamte Iod in der Probe erfaßt wird, wurde vor Beginn der eigentlichen Analysen ein Test mit 4 Proben (2 Oberflächenwässer, ein Grundwasser, ein Regenwasser) durchgeführt. Da bei der oben beschriebenen Anreicherungsmethode nur als Iodid vorliegendes Iod erfaßt wird, kann ein solcher Test durchgeführt werden, indem man die Iodidkonzentration der Wasserprobe mit der Gesamtiodkonzentration vergleicht. Ein signifikant kleinerer Wert für Iodid als für Gesamtiod in der Wasserprobe würde bedeuten, daß entweder die Reduktion von Iodat zu Iodid nicht vollständig abläuft, oder daß Iod in anderen Formen vorliegt, die nicht mit der oben beschriebenen Anreicherungsmethode erfaßt werden. Denkbar sind z.B. huminstoffgebundene Iodspezies, vor allem in Oberflächen- und Grundwasser. Wird aber bei der Anreicherung für die AMS nicht das gesamte Iod im Wasser erfaßt, so sind die bestimmten intrinsischen Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  und  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten zu niedrig.

Zur Durchführung des Tests wurde zunächst das Iod aus den Proben wie oben beschrieben eluiert und angereichert, anstelle von  $^{127}\text{I}$ -Träger wurde aber nur der Ausbeutetracer  $^{125}\text{I}$  zugesetzt. Das  $\text{KNO}_3$  wurde aus dem Eluat entfernt, indem das Iod durch einen Oxidationsschritt in eine Chloroformphase extrahiert und nach einem Reduktionsschritt in eine wässrige Phase zurückextrahiert wurde (Beschreibung siehe Anhang A). Dann wurde die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration des gereinigten Eluats mit der ICP-MS bestimmt und die chemische Ausbeute anhand der  $\gamma$ -spektrometrischen Messung des Ausbeutetracers  $^{125}\text{I}$  (siehe Kap. 5.5) ermittelt. Aus diesen beiden Werten konnte dann die Iodidkonzentration in der Wasserprobe berechnet werden. Diese kann nun mit der  $^{127}\text{I}$ -Konzentration der Wasserprobe verglichen werden, die mit der ICP-MS bestimmt wurde. Da die ICP-MS keine speziessensitive Methode ist und da andere Iodisotope praktisch keinen Beitrag zur Gesamtiodkonzentration leisten, entspricht die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration der Gesamtiodkonzentration in der Wasserprobe. Zur Kontaminationskontrolle wurden zwei Blanks zur chemischen Aufarbei-

tung für die Iodidbestimmung und zwei Blanks zur Filtration bei der Gesamtiodbestimmung angefertigt. In Abb. 16 sind die Iodid- und Gesamtiodkonzentrationen in den vier untersuchten Proben dargestellt. Die großen Fehler kommen durch Probleme mit  $^{127}\text{I}$ -Kontaminationen zustande.



**Abbildung 16:** Vergleich von Gesamtiod- und Iodidkonzentrationen in vier Wasserproben aus Niedersachsen.

Die einzige Probe, die nicht innerhalb der Fehler übereinstimmende Iodid- und Gesamtiodkonzentrationen aufweist, ist die Probe Großes Meer 1. Das liegt wahrscheinlich daran, daß diese Probe maritim beeinflusst ist, d.h. der Salzgehalt dieser Probe ist sehr hoch. Bei der Messung der Gesamtiodkonzentration lag also ein starker Matrixeffekt vor, der zur Signalunterdrückung führen kann, während die gereinigte Iodidprobe diesen Störungen nicht unterliegt. Insgesamt zeigt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Gesamtiod- und den Iodidwerten. Das kann entweder an der Vollständigkeit der Reduktion von oxidierten Iodspezies zu Iodid liegen, andererseits kann es aber auch einfach bedeuten, daß die untersuchten Wässer Iod fast ausschließlich als Iodid enthielten. Da von den zu untersuchenden 12 Probenahmestellen nur vier auf die Vollständigkeit der Ioderfassung überprüft wurden, und da außerdem wegen der stark streuenden Kontaminationswerte der Blanks die Daten mit großen Unsicherheiten behaftet sind, sollte die Überprüfung auf einem anderen Wege wiederholt werden. Erste Daten zu verschiedenen Wasserproben, die die zu erwartende Größenordnung der  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen aufweisen, sind in Abb. 17 dargestellt.

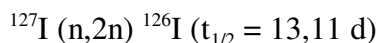
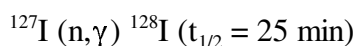
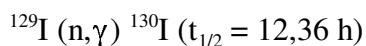
trationen zeigen, sind im Anhang B aufgeführt. Die Kontaminationskontrolle für  $^{129}\text{I}$  ist in Kapitel 6.2.2 beschrieben. Vorläufige statistische Kenngrößen finden sich in Kapitel 6.3.6.

## 5.4 Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA)

Bei der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) wird ein stabiles oder langlebiges Isotop des zu bestimmenden Elements durch Neutronenbeschuß in ein kurzlebige Radionuklid umgewandelt, dessen Strahlung aufgrund der höheren spezifischen Aktivität mit wesentlich besseren Nachweisgrenzen detektiert werden kann. Müssen nach der Bestrahlung noch Störnuklide durch eine radiochemische Reinigung abgetrennt werden, wie es bei der Iodanalytik am ZSR der Fall ist, so spricht man von Radiochemischer Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA).

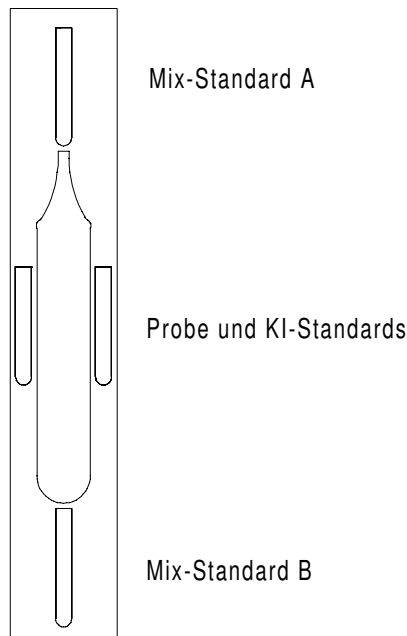
Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden im Forschungsreaktor des Forschungszentrums Geesthacht (GKSS) bei einem Neutronenfluß von  $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (thermisch),  $1,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (epithermisch) und  $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (schnell) 90 Minuten bestrahlt. Die Kalibration erfolgte nach der Relativmethode durch mitbestrahlte Standards. Für jede Probe wurden vier Standards eingesetzt. Zwei dieser Standards enthielten nur  $^{127}\text{I}$  in Form von Kaliumiodid in unterschiedlichen Mengen (1,0 mg bzw. 0,5 mg). Die beiden anderen Standards waren identisch und enthielten  $^{127}\text{I}$  und  $^{129}\text{I}$  ( $^{129}\text{I}$ -Standardlösung der Fa. Amersham), ebenfalls in Form von Kaliumiodid (0,5 mg Kaliumiodid + 0,11 Bq  $^{129}\text{I}$ ). Die  $^{127}\text{I}$ -Standards werden im folgenden als KI-Standards bezeichnet, die Standards mit  $^{127}\text{I}$  und  $^{129}\text{I}$  als Mix-Standards. Für die Bestrahlung wurden Probe (als elementares Iod in einer Quarzampulle, Herstellung siehe S. 52) und Standards in einer schmalen Aluminiumröhre angeordnet (Abb. 17) und auf der Reaktorposition I/26-5cm bestrahlt.

Für die Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  mit der Neutronenaktivierungsanalyse können prinzipiell folgende Kernreaktionen genutzt werden:



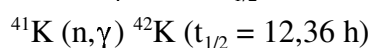
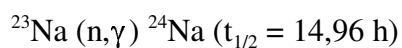
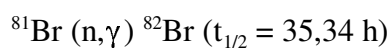
Der Einfangquerschnitt für die (n,γ)-Reaktion mit thermischen Neutronen beträgt bei  $^{129}\text{I}$  31,0 barn, bei  $^{127}\text{I}$  6,15 barn [Pfe95]. Für die (n,2n)-Reaktion mit schnellen Neutronen besitzt  $^{127}\text{I}$

einen Einfangquerschnitt von 1,1 barn [Mat54]. Das  $^{128}\text{I}$  kann aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit nur dann zur Bestimmung von  $^{127}\text{I}$  herangezogen werden, wenn es möglich ist, sehr kurze Zeit nach der Bestrahlung ein  $\gamma$ -Spektrum aufzunehmen. Da bei den Proben für das ZSR zwischen Bestrahlungsende und  $\gamma$ -spektrometrischer Messung etwa 24 Stunden vergehen (Abklingzeit + Transportzeit + Zeit für radiochemische Reinigung), muß  $^{127}\text{I}$  über das langlebigere  $^{126}\text{I}$  bestimmt werden.



**Abbildung 17:** Anordnung von Probe und Standards während der Bestrahlung.

Obwohl durch die Probenaufarbeitung vor der Bestrahlung schon der größte Teil der Matrix abgetrennt wird, können Spuren von Brom in die Probe gelangen. Außerdem finden sich auch sehr geringe Mengen der Elemente Natrium und Kalium, die praktisch überall auftreten, in der Quarzampulle wieder. Einige Isotope dieser Elemente besitzen relativ hohe Einfangquerschnitte für thermische Neutronen. Die Produktnuklide, die bei der  $(n,\gamma)$ -Reaktion mit thermischen Neutronen entstehen, können die  $\gamma$ -spektrometrische Auswertung der Proben stören oder unmöglich machen. Die wichtigsten Reaktionen in dieser Hinsicht sind:



In Tab. 10 sind die Energien und Entkommwahrscheinlichkeiten der  $\gamma$ -Linien der störenden Produktnuklide angegeben. Da die Störnuklide Halbwertszeiten haben, die etwa so groß sind wie

die Halbwertszeit des  $^{126}\text{I}$  und wesentlich größer als die des  $^{130}\text{I}$ , kann nicht abgewartet werden, bis die Aktivität der Störnuklide abgeklungen ist. Statt dessen muß an die Bestrahlung eine radiochemische Reinigung angeschlossen werden, bei der die Störnuklide abgetrennt werden. Dabei wird zunächst stabiles Iod als Träger in Form von Iodid zugesetzt. Zur Isotopenäquilibrierung wird das gesamte Iod zu Iodat oxidiert. Anschließend wird das Iodat zu elementarem Iod umgesetzt und in eine Chloroform-Phase extrahiert. Die wässrige Phase, die das  $^{24}\text{Na}$  und  $^{42}\text{K}$  enthält, wird verworfen und das Iod nach Reduktion zu Iodid wieder in eine wässrige Phase zurückextrahiert.

**Tabelle 10:**  $\gamma$ -Linien, die beim Zerfall der Störnuklide emittiert werden. Es wurden nur Energien mit einer Entkommwahrscheinlichkeit > 10 % berücksichtigt.

Störnuklid	$\gamma$ -Linien	
	Energie (keV)	Entkommwahrscheinlichkeit (%)
$^{82}\text{Br}$	776	83,6
	554	70,8
	619	43,5
	698	28,5
	1044	27,2
	1317	26,5
	828	24,0
	1475	16,3
$^{24}\text{Na}$	2754	99,9
	1369	100
$^{42}\text{K}$	1525	17,9

In einem darauffolgenden Oxidationsschritt wird das Iod wiederum als elementares Iod in eine Chloroformphase überführt. Bei dieser Oxidation wird nur Iodid, nicht aber Bromid oxidiert.  $^{82}\text{Br}$  bleibt also in der wässrigen Phase, die verworfen wird, zurück. Das elementare Iod wird nun reduziert und in eine wässrige Phase zurückextrahiert. Diese Oxidations-Reduktions-Sequenz wird zwei bis dreimal wiederholt, bis schließlich das gereinigte Iod wiederum in wässriger Phase vorliegt. Die Lösung wird mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert und das Iod mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung als  $\text{AgI}$  gefällt (detaillierte Beschreibung der radiochemischen Reinigung in Anhang A). Das ausgefällte  $\text{AgI}$  wird über einen Rundfilter mit 3 cm Durchmesser abgenutscht. Bei Vorliegen großer Mengen  $^{82}\text{Br}$  ist diese Trennmethode nicht effizient genug, um alles störende  $^{82}\text{Br}$  abzutrennen, so daß ein störender Untergrund auftritt, der die  $\gamma$ -spektrometrische Bestimmung von  $^{130}\text{I}$  und  $^{126}\text{I}$  beeinträchtigt. Die Auswirkungen von hohen  $^{82}\text{Br}$ -Aktivitäten in der ausgefällten Probe auf die statistischen Kenngrößen der RNAA werden in Kapitel 6.3.2.3 beschrieben.

## 5.5 $\gamma$ -Spektrometrie

$\gamma$ -Strahlung besteht aus hochenergetischen Photonen, die emittiert werden, wenn angeregte Atomkerne in den Grundzustand übergehen. Meistens treten solche angeregten Atomkerne nach dem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Zerfall eines Nuklids auf. Die charakteristischen auftretenden  $\gamma$ -Energien, die beim Zerfall eines Nuklids emittiert werden, entstammen daher nicht dem Nuklid selbst, sondern seinem Zerfallsprodukt. Bei Röntgenstrahlung handelt es sich um eine Photonenstrahlung, die entsteht, wenn bei Teilchen mittlerer oder höherer Ordnungszahl in den inneren Elektronenschalen Elektronen von Zuständen höherer Energie auf Zustände niedrigerer Energie übergehen (charakteristische Röntgenstrahlung) oder wenn energiereiche Elektronen im Kraftfeld des Atomkerns abgebremst werden (Bremsstrahlung). Die charakteristische Röntgenstrahlung tritt beispielsweise bei Elektroneneinfangstrahlern auf. Sowohl  $\gamma$ - als auch Röntgenstrahlung besteht aus Photonen und verhalten sich daher physikalisch gesehen identisch. Die beiden Strahlungsarten, die sich nur aufgrund ihrer Entstehungsart unterscheiden, können daher mit den gleichen Methoden nachgewiesen werden. Das Detektionsprinzip besteht dabei darin, daß Photonen Energie auf ein Detektormaterial übertragen. Die im Detektormaterial absorbierte Energie kann dann gemessen werden. Die wichtigsten Wechselwirkungsprozesse von Photonen mit Materie sind:

- Der Photoelektrischer Effekt. Hierbei wird praktisch die gesamte Energie des Photons auf ein Elektron übertragen, das aus seinem Atom herausgeschlagen wird. Durch den Photoeffekt können Nuklide anhand ihrer charakteristischen, beim Zerfall ausgesandten  $\gamma$ -Energien identifiziert werden, da die Energieübertragung in einem einzigen Schritt erfolgt.
- Der Compton-Effekt. Auch hier überträgt ein einfallendes Photon Energie auf ein Elektron, das aus seinem Atom herausgeschlagen wird, allerdings wird dabei nur ein Teil der Energie übertragen. Gemäß dem Impuls- und Energieerhaltungssatz ändern sich bei diesem Prozeß Frequenz und Richtung des Photons sowie die Geschwindigkeit des Elektrons. Die Energie des Photons nach dem Stoß hängt vom Streuwinkel ab und kann mit folgender Formel angegeben werden (Formel 3):

$$E_{\gamma s} = \frac{E_{\gamma o}}{1 + \frac{E_{\gamma o}}{m_e \cdot c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (3)$$

mit  $E_{\gamma_o}$ : Energie des einfallenden Photons  
 $E_{\gamma_s}$ : Energie des gestreuten Photons  
 $m_e$ : Masse des Elektrons  
 $c$ : Lichtgeschwindigkeit  
 $\theta$ : Streuwinkel

Mit einem Detektor kann die im Detektormaterial absorbierte Energie des einfallenden Photons (Formel 4) erfaßt werden.

$$E_{mess} = E_{\gamma_o} - E_{\gamma_s} \quad (4)$$

Man beobachtet eine kontinuierliche Energieverteilung der absorbierten Energie ("Compton-Kontinuum") bis zu einer Obergrenze, die durch die maximal übertragbare Energie beim zentralen Stoß gegeben ist. Die höchstmögliche vom Material absorbierte Energie beim Compton-Effekt ("Compton-Kante") kann aus den Formeln 3 und 4 für einen Streuwinkel von  $180^\circ$  berechnet werden (Formel 5):

$$E_C = \frac{E_{\gamma_o}}{1 + \frac{m_e \cdot c^2}{2} E_{\gamma_o}} \quad (5)$$

mit  $E_C$ : Größtmögliche, beim Compton-Prozeß vom einfallenden Photon übertragbare Energie ("Compton-Kante")  
 $E_{\gamma_o}$ : Energie des einfallenden Photons  
 $m_e$ : Masse des Elektrons  
 $c$ : Lichtgeschwindigkeit

- Der Paarbildungseffekt. Im elektrischen Feld eines Atomkerns können aus einem Photon ein Elektron und ein Positron entstehen. Voraussetzung dafür ist, daß die Energie des Photons mindestens so groß ist wie die Ruhemasse beider Teilchen, d.h.  $> 2 \cdot m_e \cdot c^2 = 1,022$  MeV. Das Positron zerstrahlt mit einem Elektron des Detektormaterials unter Ausendung von zwei Photonen von 511 keV. Je nachdem, ob eines oder beide dieser Photonen aus dem Detektor entkommen, ist die absorbierte und damit detektierte Energie um 511 keV bzw. 1022 keV gegenüber der vollen Energie verringert.



Die Energie, die bei der Wechselwirkung von  $\gamma$ -Strahlung mit einem Detektormaterial in diesem deponiert wird, kann durch Ausnutzung einer der folgenden Mechanismen detektiert werden:

- Anhebung von Elektronen in das Leitungsband von Halbleitern und Messung der fließenden Ströme. Detektoren, die nach diesem Prinzip arbeiten, werden als Halbleiterdetektoren bezeichnet (z.B. Si(Li)-, Ge(Li)-, Reinst-Si- und Reinst-Ge-Detektoren).
- Auslösung von Lichtblitzen (Szintillation) in geeigneten Materialien. Beispiele für solche Materialien sind NaI(Tl) sowie bestimmte Kunststoffe und Flüssigkeiten.

Das Auflösungsvermögen von Szintillationsdetektoren ist wesentlich schlechter als das von Halbleiterdetektoren (für eine Energie von 30 keV beträgt die Auflösung beim NaI(Tl)-Detektor etwa 10 keV, während sie beim Ge(Li)-Detektor bei etwa 0,4 keV liegt [Lie91]). Die Szintillationsdetektoren zeichnen sich dafür gegenüber den Halbleiterdetektoren oft durch ihr besseres Ansprechvermögen (Efficiency) aus. Bei einem in dieser Arbeit verwendeten Reinstgermanium-Halbleiterdetektor mit Kunstharz-Fenster (GR2818, Fa. Canberra) lag allerdings die Efficiency bei 30 keV etwa genauso hoch wie die Efficiency eines NaI(Tl) (Fa. Canberra).

### 5.5.1 Ausbeutebestimmung über den Ausbeutetracer $^{125}\text{I}$

Die  $\gamma$ -Energie, die beim Zerfall des  $^{125}\text{I}$  (Elektroneneinfangstrahler) emittiert wird, ist in Abb. 18 dargestellt.

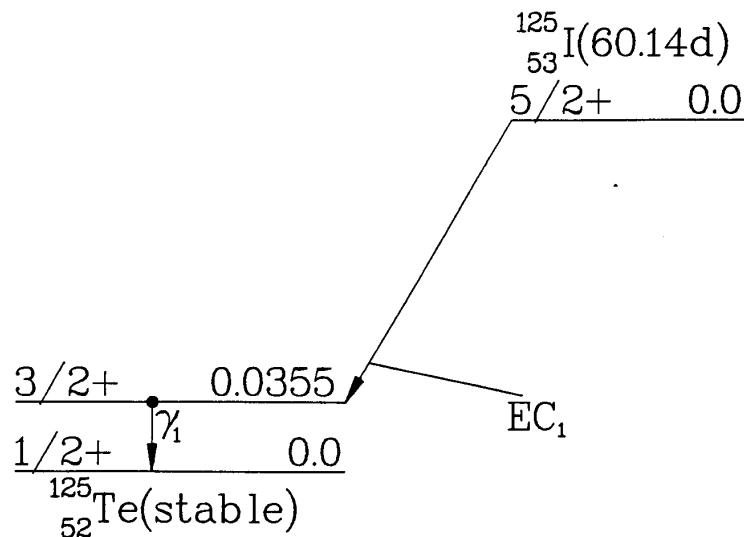
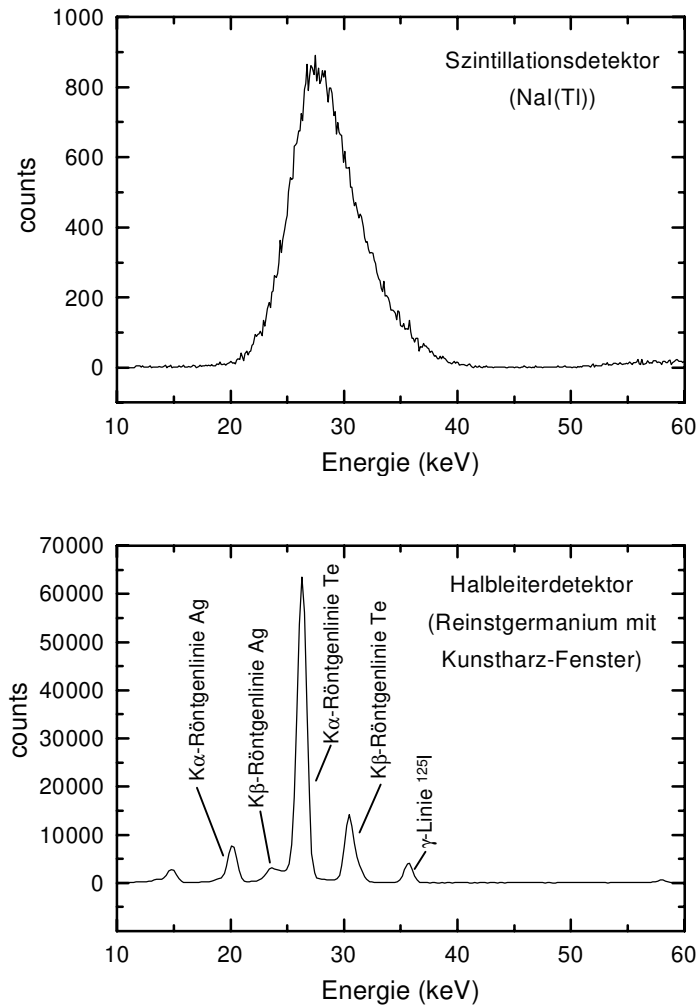


Abbildung 18: Zerfallsschema des  $^{125}\text{I}$  (aus [ICR83]).

Da  $^{125}\text{I}$  ein Elektroneneinfangstrahler ist, werden außerdem Te-Röntgenlinien emittiert. Für die Ausbeutebestimmung der RNAA wurde früher ausschließlich ein NaI(Tl)-Szintillationsdetektor (Fa. Canberra) verwendet, an dem aufgrund seines hohen Absorptionsvermögens Meßzeiten zwischen 100 und 300 s für eine Probe ausreichen. Allerdings können aufgrund des geringen Auflösungsvermögens des NaI(Tl)-Detektor die Röntgenlinien und die 25-keV- $\gamma$ -Linie, die beim Zerfall des  $^{125}\text{I}$  entstehen, nur als gemeinsame Liniengruppe detektiert werden (Abb. 19, oben).



**Abbildung 19:** Spektrum einer AgI-Probe mit  $^{125}\text{I}$ , aufgenommen mit einem Szintillationsdetektor und mit einem Halbleiterdetektor mit Kunststoff-Fenster.

Dies kann zu Fehlern führen: Da nämlich  $^{126}\text{I}$  nicht nur ein  $\beta^-$ -Strahler, sondern auch ein Elektroneneinfangstrahler ist, wird beim Zerfall die Röntgenstrahlung des  $^{126}\text{Te}$  emittiert, die nicht von

der beim Zerfall des  $^{125}\text{I}$  entstehenden Röntgenstrahlung des  $^{125}\text{Te}$  unterschieden werden kann. Bei Proben mit hoher  $^{127}\text{I}$ -Konzentration, wie z.B. Schilddrüsen oder Seetang, entsteht bei der Bestrahlung aus dem  $^{127}\text{I}$  so viel  $^{126}\text{I}$ , daß die Ausbeute bei der Bestimmung der  $^{125}\text{I}$ -Aktivität am NaI(Tl)-Detektor um ein Mehrfaches überschätzt werden kann. Um derartige Fehler zu vermeiden, wurde statt des NaI(Tl)-Detektors ein Reinstgermanium-Halbleiterdetektor mit Be-Fenster (GMX-30200-P, Fa. Ortec) für die Ausbeutebestimmung verwendet. Mit diesem Detektor kann die Liniengruppe aus 35,5 keV- $\gamma$ -Linie und Röntgenlinien aufgelöst werden (Abb. 19, unten) und nur die 35,5-keV- $\gamma$ -Linie zur Auswertung herangezogen werden. Die Meßzeiten für die Ausbeutebestimmung betragen hier etwa das 8-fache der am NaI(Tl)-Detektor benötigten Zeit, da einerseits das Nachweisvermögen des Halbleiterdetektors geringer ist als das des NaI(Tl)-Detektors, vor allem aber durch die geringe Entkommwahrscheinlichkeit der 35,5-keV- $\gamma$ -Linie im Vergleich zu den Entkommwahrscheinlichkeiten der Röntgenlinien, die beim NaI(Tl)-Detektor miterfaßt werden. Abb. 19 zeigt die Spektren einer AgI-Probe mit dem NaI(Tl)-Detektor (oben) und mit dem Reinstgermaniumdetektor mit Be-Fenster (unten) im Vergleich. Dabei fallen im unteren Bild der Abb. 19 einige Linien auf, die zwischen den von  $^{126}\text{I}$  und  $^{125}\text{I}$  erzeugten Röntgenlinien des Tellurs liegen, aber nicht von diesem stammen. Diese Linien tauchen nur auf, wenn das  $^{125}\text{I}$  in Form von AgI gemessen wird. Sie entstehen durch Röntgenfluoreszenzanregung des Ag durch die 35,5 keV- $\gamma$ -Linie und die Röntgenlinien, die beim Zerfall des  $^{125}\text{I}$  entstehen und deren Energie nur wenig über der Energie der Röntgenlinien des Ag liegt. Die Zahl der Impulse in der 35,5 keV- $\gamma$ -Linie wird durch die Absorption im AgI in einer typischen AgI-Probe um etwa 10 % gegenüber einer ohne Ag gemessenen Probe vermindert.

Anhand von Filterpapieren, die mit verschiedenen Mengen an inaktivem AgI belegt wurden und dann mit stets der gleichen Menge  $^{125}\text{I}$ -beträufelt wurden, konnte gezeigt werden, daß kein signifikanter Unterschied in der Höhe des 35-keV- $\gamma$ -Peaks für die AgI-Menge in den Proben und im Standard zu erwarten ist. Da die Gesamtcountzahl aller Röntgenpeaks (Ag und I) proportional zur  $^{125}\text{I}$ -Aktivität ist, können Proben mit geringer  $^{126}\text{I}$ -Konzentration (Boden, Pflanzen) aus Gründen der Zeitersparnis auch weiterhin mit dem NaI(Tl)-Detektor ausgewertet werden.

Auch die Ausbeutebestimmungen für AMS und IC können am NaI(Tl) durchgeführt werden, da hier keine störenden Aktivitäten im Bereich der Röntgen- und  $\gamma$ -Linien des  $^{125}\text{I}$  zu erwarten sind. Es wurde ein Bohrloch-NaI(Tl)-Detektor (8SF8/2E-X, Fa. Berthold) verwendet, in dem jeweils 5 mL der wässrigen Absorptionslösung in einem Zentrifugenröhrchen gemessen wurden. Bei allen hier beschriebenen Ausbeutebestimmungen erfolgte die Kalibration mit Hilfe von Standards, die in der jeweils gleichen Geometrie gemessen wurden.

### 5.5.2 Messung von $^{126}\text{I}$ und $^{130}\text{I}$ bei der RNAA

Die  $\gamma$ -Energien, die beim Zerfall von  $^{126}\text{I}$  ( $\beta^-$ -Strahler, Elektroneneinfangstrahler) und  $^{130}\text{I}$  ( $\beta^-$ -Strahler) emittiert werden, sind in Abb. 21 und 20 gezeigt.

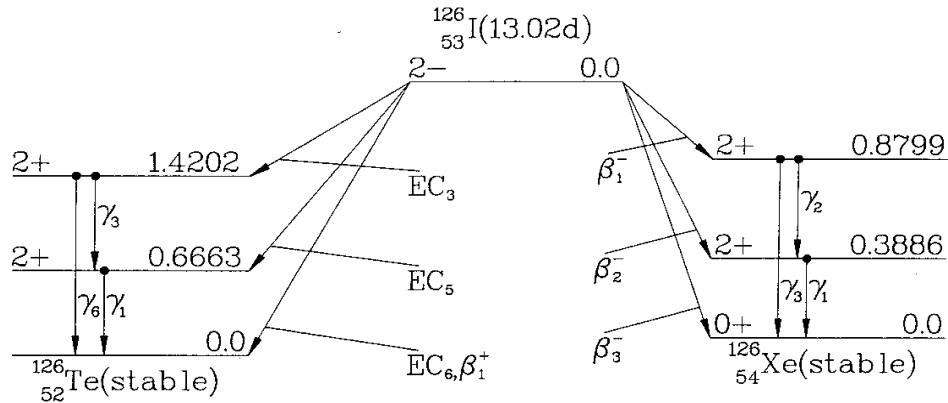


Abbildung 21: Zerfallsschema des  $^{126}\text{I}$  (aus [ICR83]).

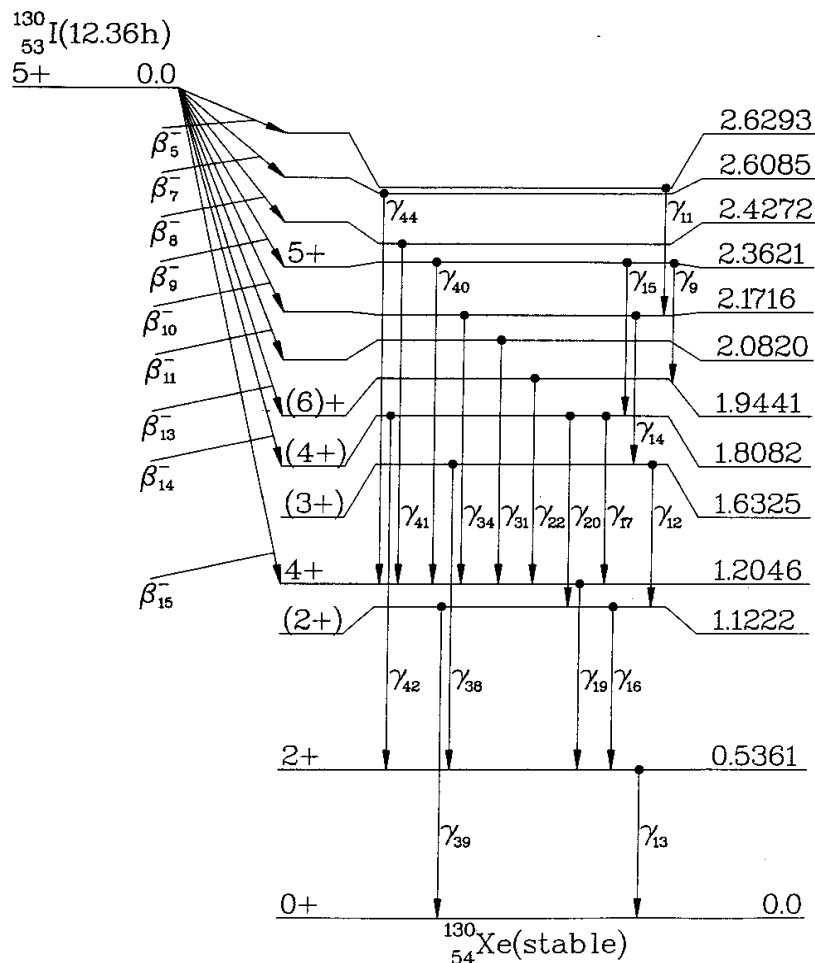
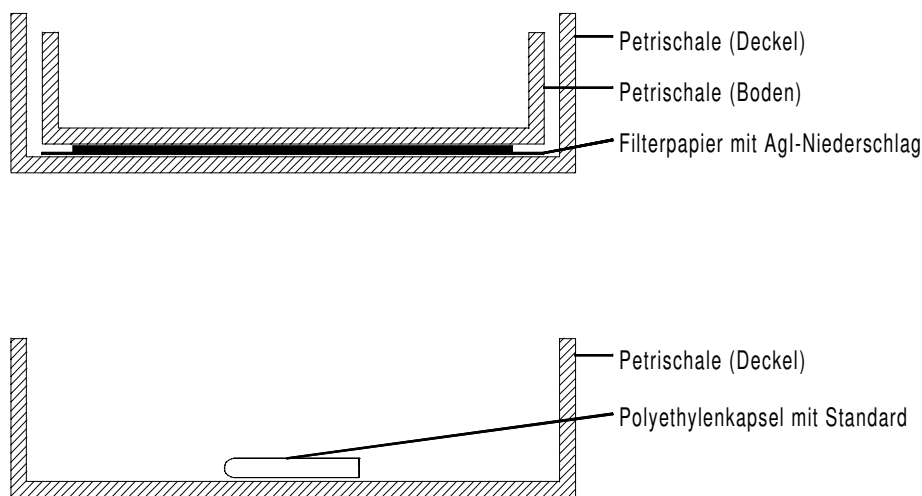


Abbildung 20: Zerfallsschema des  $^{130}\text{I}$  (aus [ICR83]).

Da  $^{126}\text{I}$  auch ein Elektroneneinfangstrahler ist, werden bei seinem Zerfall auch Te-Röntgenlinien emittiert.  $^{126}\text{I}$  wurde über die 388 keV-Linie ausgewertet,  $^{131}\text{I}$  über die 536 keV- oder die 739-keV-Linie. Die übrigen Linien haben entweder eine zu geringe Entkommwahrscheinlichkeit oder sind durch Linien anderer Nuklide gestört. Jede Probe wurde 18 h auf einem Reinstgermanium-Detektor mit Kunstharz-Fenster (GR2818, Fa. Canberra) gemessen.

Die Probe, die als AgI-Niederschlag gleichmäßig auf einem Rundfilter (Blaubandfilter, Durchmesser 4,7 cm, Fa. Schleicher&Schuell) verteilt vorlag, wurde in 0,5 cm oder, bei hohen Zählraten, zur Vermeidung von Totzeit- und Summationseffekten in 3 cm Abstand von der Detektor-kappe gemessen. Der Filter mit dem Niederschlag wurde dazu in eine Folie eingeschweißt und in einer Petrischale fixiert (Abb. 22, oben). Die Standards müssen direkt in den Polyethylenkapseln gemessen werden, in denen sie auch bestrahlt wurden, da das Iod teilweise, an der Violettfärbung kenntlich, in die Gefäßwände einwandert. Die Polyethylen-Kapseln wurden dafür mittig in eine Petrischale geklebt (Abb. 22, unten). Die unterschiedlichen Geometrien zwischen Probe und Standard wurden durch einen Geometriefaktor bei der Auswertung berücksichtigt. Standards mit  $^{127}\text{I}$  wurden nach einer Woche Abklingzeit gemessen, Standards mit  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  nach zwei bis drei Tagen. Jeder Standard wurde eine Stunde gemessen.



**Abbildung 22:** Geometrie der Messung für Probe (oben) und Standard (unten).

Da bei den Standards nicht genau bekannt ist, an welcher Stelle sich das Iod in der Polyethylen-Kapsel befindet, ist die Messung mit einer großen Unsicherheit behaftet. Zwischen 2 Messungen mit neu aufgeklebten Standards können Unterschiede bis zum Faktor 1,5 auftreten. Außerdem ist schon bei der Bestrahlung durch die unterschiedlichen Positionen von Probe und Standards (s. Abb. 17, S. 61) eine potentielle Fehlerquelle gegeben. Daher wurde eine neue Methode der Standardherstellung und -bearbeitung eingeführt, bei der die Standards in Quarzampullen auf

gleichwertigen Positionen in einer rotierenden Halterung bestrahlt werden. Nach der Bestrahlung werden die Standards als AgI gefällt und können dann in der gleichen Geometrie gemessen werden wie die Proben. Die in dieser Arbeit beschriebenen Proben sind allerdings noch mit Polyethylenkapseln als Standards kalibriert worden.

### 5.5.3 Bestimmung von $^{137}\text{Cs}$ und $^{134}\text{Cs}$ in Böden

Die  $^{137}\text{Cs}$ - und  $^{134}\text{Cs}$ -Konzentrationen der Bodenproben, die in Kapitel 7 in Zusammenhang mit den  $^{129}\text{I}$ -Daten diskutiert werden, wurden an zwei Reinstgermanium-Detektoren (IGC 54, Fa. PGT und GEM 50195-P, Fa. Ortec) gemessen. Die Proben wurden dafür in 1-L-Polyethylenflaschen gefüllt und direkt auf der Detektorkappe gemessen. Die Kalibration erfolgte durch Erstellung von Efficiency-Kurven aus Standards, die in gleicher Geometrie aus nichtkontaminierten Böden und Standardlösung (Mischlösung 95-336 und 94-511, Fa. Amersham) hergestellt wurden. Unterschiedliche Bodendichten wurden berücksichtigt, indem mehrere Standards mit unterschiedlicher Bodendichte für die gleiche Geometrie hergestellt wurden. Die Erkennungs- und Nachweisgrenzen wurden mit Hilfe der Programme GAMMAENV bzw. ENV [Hoe96] nach DIN 25482 Teil 5 bestimmt.

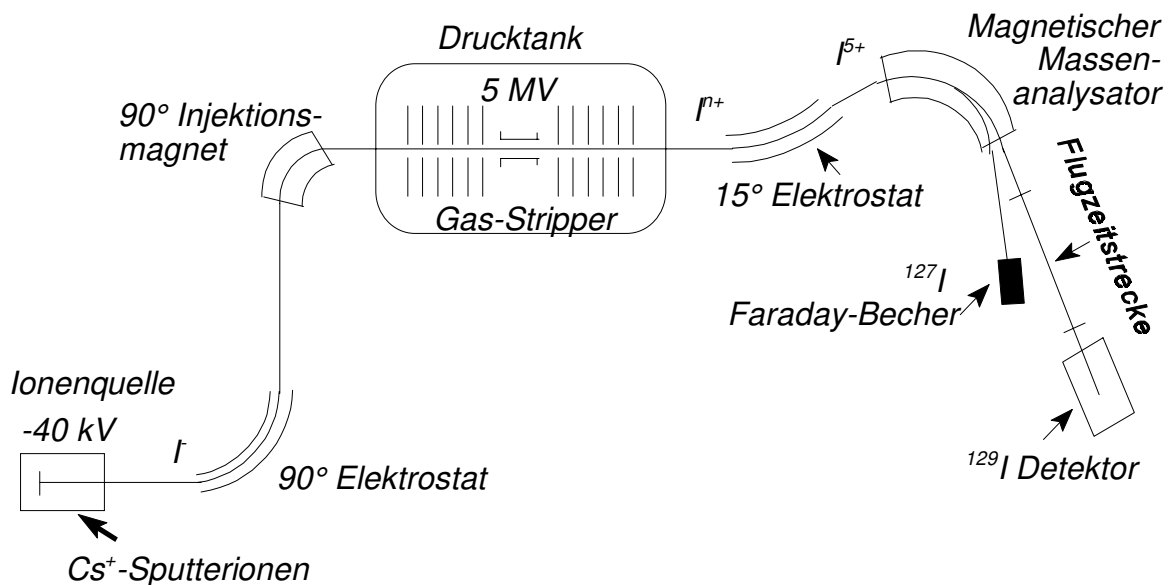
## 5.6 Beschleunigermassenspektrometrie (AMS)

Die Beschleunigermassenspektrometrie hat sich in den letzten Jahren zu einer der wichtigsten Techniken zur Bestimmung extrem geringer Mengen an langlebigen Radionukliden wie  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{41}\text{Ca}$  und  $^{129}\text{I}$  entwickelt. Die AMS weist einige Besonderheiten gegenüber konventionellen massenspektrometrischen Methoden auf, die eine Bestimmung des interessierenden Nuklids auch noch neben einem  $10^8$ - bis  $10^{15}$ -fachen Überschuß an isotonen Nukliden ermöglichen. Die Absolutbestimmung von Nuklidkonzentrationen mit der AMS ist zwar möglich, allerdings müssen hierfür sämtliche Betriebsparameter der Anlage entweder konstant sein oder ständig überprüft werden. Beides ist im Routinebetrieb kaum zu realisieren. In der Praxis wird daher das interessierende Nuklid meist durch alternierende Messung relativ zu einem stabilen Isotop des untersuchten Elements bestimmt. Schwankungen der Betriebsparameter wirken sich so nicht auf das Meßergebnis aus. Die erste Anwendung der AMS für die Messung des Isotopenverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  wurde von Elmore et al. [Elm80] im Jahr 1980 beschrieben.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  neben einem großen Überschuß an  $^{127}\text{I}$  können hauptsächlich folgende Störungen auftreten:

- Erhöhter Untergrund durch die gesputterten  $^{127}\text{I}$ -Ionen
- Bildung von isobaren Molekülionen
- Untergrund durch das einzige stabile Isobar  $^{129}\text{Xe}$

Die Besonderheiten der AMS gegenüber anderen massenspektrometrischen Methoden, die eine Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  neben einem bis zu  $10^{15}$ -fachen Überschuß an  $^{127}\text{I}$  trotz der oben beschriebenen Störungen ermöglichen, werden im folgenden anhand der PSI/ETH-Tandem-AMS-Einrichtung an der ETH Höggerberg in Zürich (Schweiz) (Abb. 23) beschrieben.



**Abbildung 23:** PSI/ETH-Tandem-AMS-Anlage an der ETH Höggerberg in Zürich (Schweiz).

Für die Iodmessung muß die Probe in Form eines Iodsalzes vorliegen. Es hat sich gezeigt, daß AgI hier die günstigsten Eigenschaften aufweist. Bevor die AgI-Probe in die Ionenquelle eingebracht werden kann, wird sie mit metallischem Ag verrieben, um eine gute Wärmeableitung und eine gute elektrische Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten. Das Ag-AgI-Pulver wird dann in einen Targethalter eingepreßt, der aus Kupfer mit einem Einsatz aus sehr reinem Elektrolytstahl besteht. Der Targethalter mit der Probe wird in die Ionenquelle eingebracht. Dort werden aus der Probe, die auf einem negativen Potential von - 40 kV liegt, durch Beschuß mit Cs<sup>+</sup>-Ionen negati-

ve Ionen abgesputtert. Da  $^{129}\text{Xe}$  keine negativen Ionen bildet und da keine weiteren stabilen oder langlebigen Isobare der Masse 129 existieren, werden durch die Verwendung negativer Ionen in der Ionenquelle Störungen durch Isobaren vermieden. Werden dagegen positive Ionen verwendet, so ist das Nachweisvermögen für  $^{129}\text{I}$  wegen des Auftretens isobarer Störungen durch stabile  $^{129}\text{Xe}$ -Ionen stark beeinträchtigt [Mur95].

Der negative Ionenstrahl wird gegen das Erdpotential beschleunigt und durch sphärische elektrostatische Ablenkplatten geschickt. Der Ionenstrahl beschreibt dabei eine kreisförmige Bahn, deren Radius nach Formel 6 nur von Energie, Ladung und elektrischer Feldstärke abhängt, so daß Ionen gleicher Ladung und gleicher Energie selektiert werden können.

$$r = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{mv^2}{q} = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{2E}{q} \quad (6)$$

mit  $r$ : Radius der Kreisbahn  
 $E$ : Kinetische Energie des Ions  
 $q$ : Ladung des Ions  
 $\epsilon$ : Elektrische Feldstärke  
 $m$ : Masse des Ions  
 $v$ : Geschwindigkeit des Ions

Durch die Energieselektion im Elektrostaten kann beim anschließenden Durchgang durch das Magnetfeld des Injektionsmagneten aus dem Ionenstrom entsprechend Formel 7 eine bestimmte Masse selektiert werden.

$$r = \frac{1}{B} \cdot \frac{mv}{q} = \frac{1}{B} \cdot \frac{\sqrt{2mE}}{q} \quad (7)$$

mit  $r$ : Radius der Kreisbahn  
 $E$ : Kinetische Energie des Ions  
 $m$ : Masse des Ions  
 $q$ : Ladung des Ions  
 $B$ : Magnetfeldstärke  
 $v$ : Geschwindigkeit des Ions



Die Vakuumkammer im Strahlengang des Ablenkmagneten ist an der PSI/ETH-AMS-Anlage elektrisch isoliert montiert. Durch das Anlegen eines kurzen Spannungspulses (20 Mikrosekunden) an die Vakuumkammer ist es möglich, die Energie der Ionen im Spektrometer zu variieren. Wählt man die Spannung so, daß der Impuls der beschleunigten  $^{127}\text{I}$ -Ionen dem eingestellten Magnetfeld entspricht, so werden diese für die Dauer des Spannungspulses anstelle der  $^{129}\text{I}$ -Ionen in den Beschleuniger eingeschossen.

Der Ionenstrom tritt nun in den Drucktank des Van-de-Graaf-Tandem-Beschleunigers ein, wo eine Beschleunigung in Richtung auf ein positives Potential von 5 MV erfolgt. Am Terminal des Beschleunigers durchfliegen die negativen Ionen ein dünnes Gas, den sogenannten Stripper, wobei sie durch Abstreifen von Elektronen umgeladen werden. Die nun positiv geladenen Ionen werden nun von dem positiven Potential am Terminal abgestoßen und durchlaufen eine zweite Beschleunigungsstufe gegen das Erddpotential. Da Molekülionen mit Ladung 3+ oder höher aufgrund der elektrostatischen Abstoßung nicht stabil sind, können durch geeignete Selektion des Ladungszustands isobare Störungen durch Molekülionen, wie z.B.  $^{127}\text{IH}_2$ -Ionen, wirksam unterdrückt werden. Bei der Iodmessung wird hierfür in einem  $15^\circ$ -Elektrostaten, den die umgeladenen Ionen nach dem Austreten aus dem Beschleunigertank durchlaufen, die Ladung 5+ ausgewählt. Es schließt sich ein magnetischer Massenanalysator an, in dem nochmals eine Auftrennung nach der Masse erfolgt. Für die  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung wird an der Austrittsstelle der Masse  $^{127}\text{I}$  der Ionenstrom mit einem Faraday-Becher gemessen. Zur Bestimmung der  $^{129}\text{I}$ -Ionen muß noch eine weitere Separation vorgenommen werden, da das Trennvermögen der Anlage nicht ausreicht, um  $^{128}\text{Te}$ -Ionen (aus dem Kupfer des Targethalters) und  $^{127}\text{I}$ -Ionen ausreichend vom  $^{129}\text{I}$ -Ionenstrom zu separieren.  $^{128}\text{Te}$  und  $^{127}\text{I}$  lassen sich von  $^{129}\text{I}$  aufgrund der vorangegangenen Energieselektion im Elektrostaten eindeutig durch ihre Geschwindigkeit unterscheiden, so daß eine weitere Trennung mit Hilfe einer Flugzeitstrecke durchgeführt werden kann. Die Messung der Flugzeit erfolgt anhand von dünnen Kohlenstoffolien am Anfang und am Ende der Flugzeitstrecke, in denen beim Durchflug eines Ions Elektronen herausgeschlagen und mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers registriert werden. Für die eigentliche Detektion der  $^{129}\text{I}$ -Ionen wird ein Gasionisationsdetektor eingesetzt.

Die Kalibrierung erfolgt durch Messung von Standards mit bekannten Isotopenverhältnissen  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ . Diese Standards wurden durch mehrmaliges Verdünnen einer  $^{129}\text{I}$ -Standard-Lösung (4949B-79, Fa. NBS (heute: NIST)) hergestellt. Jede Probe wird dreimal gemessen, wobei jede Messung aus 10 Zyklen besteht. Innerhalb jedes Zyklus wird mehrmals pro Sekunde zwischen den Massen  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  umgeschaltet.

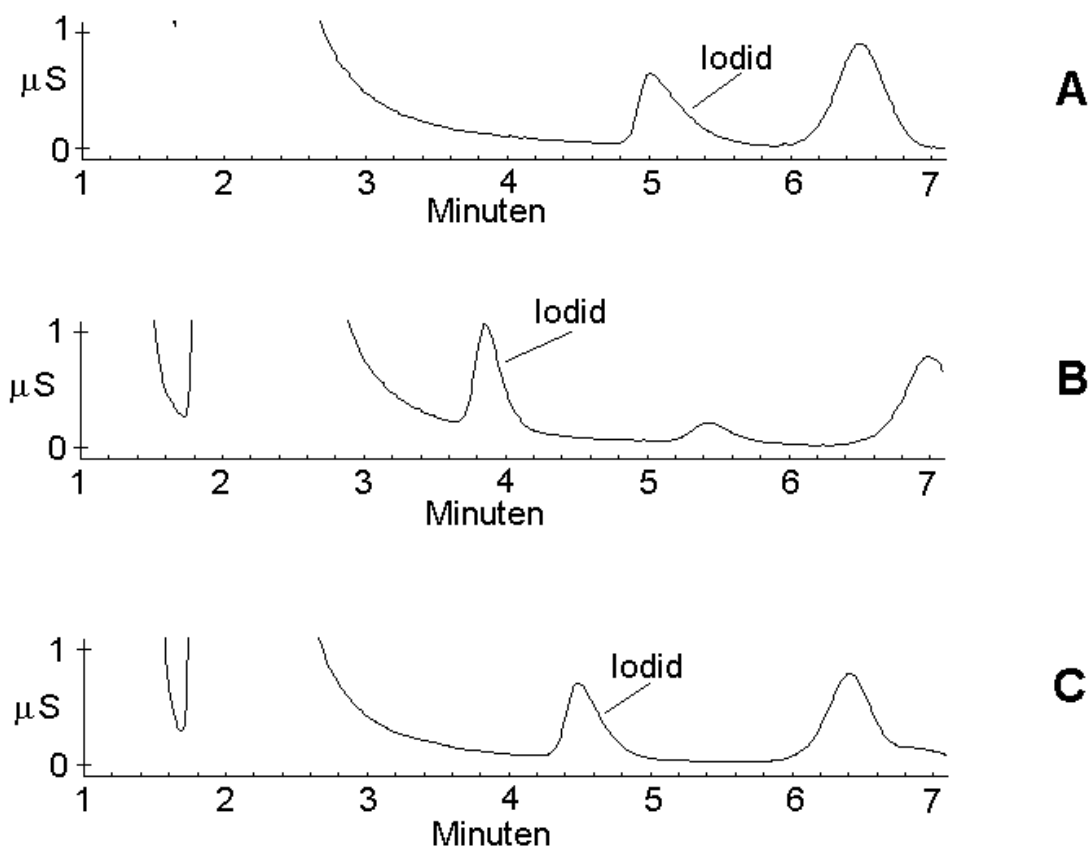
## 5.7 Ionenchromatographie (IC)

Die Bestimmung von stabilem Iod in Umweltproben mit der Ionenchromatographie (IC) wurde in dieser Arbeit zur Ergänzung von Messungen des Isotopenverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mit der AMS durchgeführt. Das zu untersuchende Iod lag dabei nach der Probenaufarbeitung durch trockene Veraschung (siehe Kap. 5.2.3) als Iodid in einer wässrigen 0,03 M  $\text{NaHSO}_3$ - / 0,1 M  $\text{NaOH}$ -Lösung vor. Es wurde mit einem ionenchromatographischen System mit Autosampler (DX-100, Fa. Dionex) mit Leitfähigkeitsdetektion und Suppressor gearbeitet. Als Trennsäule wurde eine AS5-Trennsäule für die Ionenaustauschchromatographie mit vorgeschalteter AG5-Säule (beide Fa. Dionex) verwendet. Die AG5-Säule ist mit dem gleichen Material gefüllt wie die AS5-Säule, ist aber wesentlich kürzer und dient hauptsächlich zum Schutz der AS5-Säule vor Verunreinigungen.

Das Grundmaterial der Säulenfüllung für den Anionenaustausch ist ein oberflächensulfoniertes Polystyrol/Divinylbenzol-Polymer. Auf den Oberflächen der Teilchen des Grundgerüsts, die untereinander vernetzt sind, sitzen sehr viel kleinere, an der Oberfläche vollständig aminierte Latexteilchen [Wei91]. Die verwendete AS5-Trennsäule besitzt funktionelle Gruppen an den Latex-Teilchen, die eine gegenüber herkömmlichen Dionex-Säulen geringere Hydrophobie aufweisen. Außerdem besitzt die AS5-Säule eine hohe Kapazität (20  $\mu\text{eq}/\text{Säule}$ ), die durch den geringen Vernetzungsgrad (0,5 %) und den geringen Partikeldurchmesser der Grundgerüstteilchen (15  $\mu\text{m}$ ) bedingt ist. Die hohe Kapazität der Säule erlaubt die Bestimmung von Analyt auch neben einem großen Überschuss an Matrixionen, so daß keine Abtrennung dieser Ionen aus der Absorptionslösung erfolgen muß. Da Iodid aufgrund seines großen Ionenradius zu den weichen, leicht polarisierbaren Anionen gehört, wird es stark an der stationären Phase adsorbiert, was zu Peaks mit deutlichem Tailing führt. Die abgeschwächte Hydrophobie der AS5-Säule verringert die Adsorption des Iodids an der stationären Phase, so daß es auch mit gering konzentrierten Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten unter Einsatz der Leitfähigkeits-Detektion mit Suppressor eluiert werden kann. Die Peaks weisen allerdings immer noch ein starkes Tailing auf (Abb. 24, Chromatogramm A). Um die adsorptiven Wechselwirkungen zwischen Iodid und Säulengrundmaterial zurückzudrängen, setzt man dem Eluenten para-Hydroxy-Benzonitril (pHBN) zu. Diese Substanz adsorbiert wegen ihres aromatischen Elektronengerüsts noch stärker an dem Säulengrundmaterial als das Iodid, so daß die vorhandenen Adsorptionsplätze vom pHBN besetzt werden und die Adsorption des Iodids zurückgedrängt wird. Meist werden dem Carbonat-/Hydrogencarbonat-Eluenten dazu 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pHBN zugesetzt [Wei91]. Da aber bei der Bestimmung von Iodid in der Absorptionslösung der Iodidpeak auf der Flanke eines Matrixpeaks

sitzt (Abb. 24, Chromatogramm B), wurde die pHBN-Konzentration im Eluenten auf  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  reduziert, um die Adsorption des Iodids zur Trennung von Matrixpeaks zu nutzen. Das Chromatogramm C der Abb. 24 zeigt, daß der Iodpeak unter diesen Bedingungen gut vom vorhergehenden Matrixpeak getrennt ist, aber trotzdem nur ein geringes Tailing aufweist.

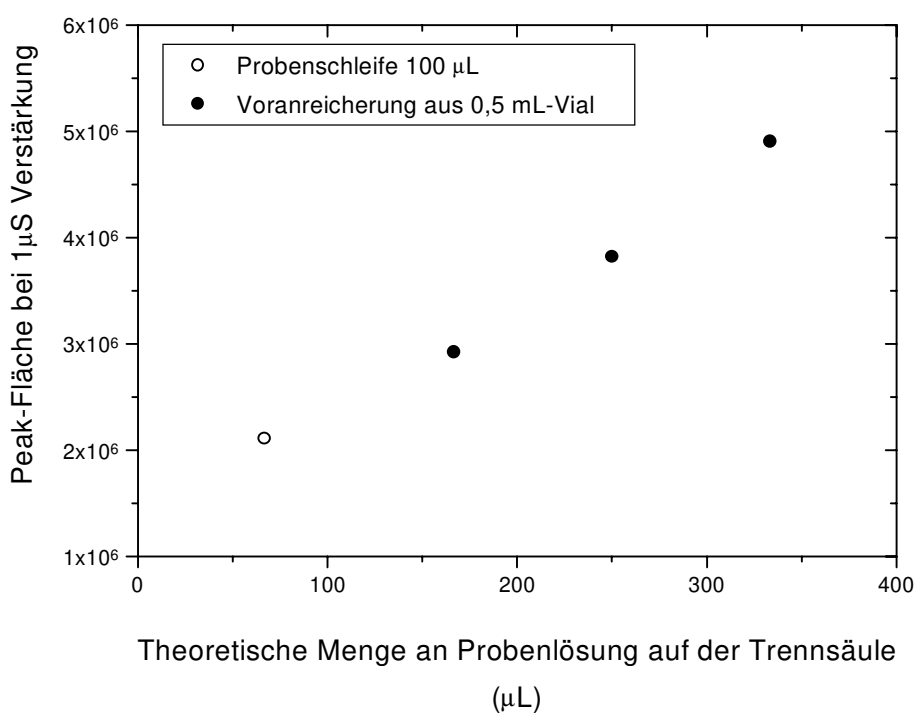
Da die Iodidkonzentrationen in den untersuchten Absorptionslösungen meist unter  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  lagen, wurde eine Voranreicherung mit einer Trace-Anion-Concentration-(TAC)-Vorsäule (TAC-2, Fa. Dionex) vorgenommen, die anstelle der sonst zur Probenaufgabe verwendeten Probenschleife in das Chromatographiesystem eingebaut wird. Die TAC-2-Vorsäule enthält ein Anionenaustauscherharz hoher Kapazität ( $3,4 \text{ }\mu\text{eq/Säule}$ ), auf dem während der Probenaufgabe



**Abbildung 24:** Chromatogramme von Iodid in der Absorptionslösung einer Bodenprobe (Eluent:  $0,0034 \text{ mM NaHCO}_3 / 0,0043 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ , Verstärkung:  $0,1 \text{ }\mu\text{S}$ , Fluß:  $2 \text{ mL/min.}$ ) mit verschiedenen Konzentrationen an pHBN im Eluenten. (A: kein pHBN, B:  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pHBN, C:  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pHBN)

aus dem Probenbehälter eine Anreicherung von Anionen erfolgt. Da mit hohen Matrixkonzentrationen gearbeitet wird, besteht bei der Voranreicherung allerdings die Gefahr, daß der Analyt schon während des Anreicherungs Vorgangs wieder von der Vorsäule eluiert wird (die Vorsäule

“bricht durch”). Um zu überprüfen, ob dieser Effekt bei den angereicherten Iodidmengen auftritt, wurden verschiedene Iodidmengen mit einer Probenschleife und mit der TAC-2-Vorsäule auf die Trennsäule aufgegeben und gemessen. In Abb. 25 ist die Iodidmenge, die bei Verwendung unterschiedlicher Probenaufgabetechniken auf die Säule gebracht wird, gegen das gemessene Signal (in dimensionslosen relativen Flächeneinheiten) aufgetragen. Es ergibt sich in etwa eine Gerade. Bei einem Durchbruch der TAC-2-Säule würde man eine Abnahme der Geradensteigung mit zunehmender auf die Trennsäule aufgebener Iodidmenge erwarten. Da dies nicht zu beobachten ist, kann man davon ausgehen, daß im untersuchten Konzentrationsbereich noch kein Säulendurchbruch erfolgt.

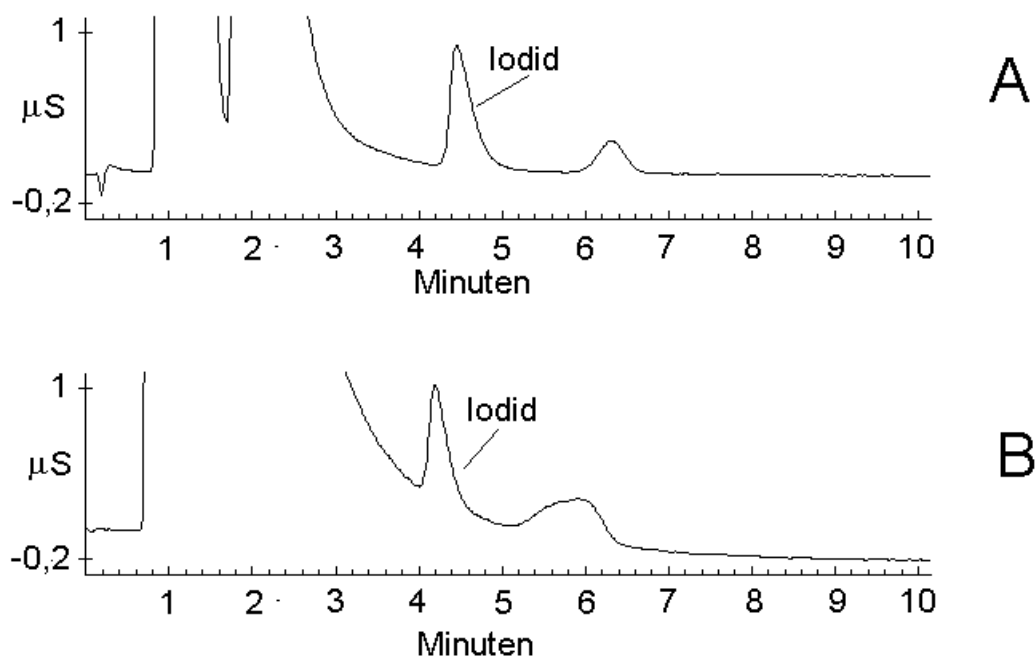


**Abbildung 25:** Peak-Fläche in Abhängigkeit von der theoretisch auf die Säule aufgebrauchten Probenlösungsmenge für verschiedene Arten der Probenaufgabe. Es wurde jeweils die Menge angegeben, die bei verlustfreier Anreicherung auf die Säule gelangen würde.

Bei Verwendung der TAC-Säule war die Auflösung der Peaks deutlich besser als bei Verwendung einer entsprechend großen Probenschleife (Abb. 26).

Bei der Untersuchung der Absorptionslösung von Realproben eluierte nach etwa 40 Minuten ein sehr großer Peak. Dabei handelt es sich vermutlich um die Anionen organischer Säuren oder um

Phenolate, die bei nicht vollständiger Verbrennung von organischem Material bei der Veraschung entstanden sind. Um Störungen der nachfolgenden Chromatogramme zu vermeiden, mußte daher die Säule zwischen zwei Probenmessungen erst genügend lange durchgespült werden, um den Matrixpeak sowohl von der TAC-Säule als auch von der Trennsäule zu eluieren. Um Fehler durch Matrixeffekte bei der Kalibration zu vermeiden, wurden alle Proben anhand der Standardadditionsmethode kalibriert.



**Abbildung 26:** Chromatogramm von Iodid in der Absorptionslösung einer Bodenprobe (Eluent: 0,0034 mM NaHCO<sub>3</sub> / 0,0043 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 10 ppm pHBN) mit verschiedenen Probeaufgabetechniken.  
 (A: 150 µL Probenlösung auf TAC-2-Säule angereichert,  
 B: 100 µL Probenschleife)

Die Iodidbestimmung mit der IC wird in dieser Arbeit entweder auf Proben mit hoher Iodkonzentration (Schilddrüsen, Seetang) angewandt, oder aber auf Böden, deren Iodgehalt wesentlich geringer ist. Um die IC auch für die Iodidbestimmung in Böden mit der hier angewandten Probenaufarbeitungsmethode einsetzen zu können, muß die Nachweisgrenze der IC für Iodid in wässriger Lösung unter 50 µg·L<sup>-1</sup> liegen. Dieser Wert resultiert aus der unteren Grenze der Iodidkonzentration für Böden (etwa 0,5 mg·kg<sup>-1</sup>), aus den Rahmenbedingungen der Probenaufarbeitung (höchstens 80 g eines Bodens können auf einmal verarbeitet werden, etwa 98 % des Iods werden in 70 mL Absorptionslösung aufgefangen) und auf der Forderung, daß die Nachweisgrenze etwa um den Faktor 10 kleiner sein sollte als der niedrigste zu erwartende Wert der

Probenkonzentration [DIN32645]. Diese Forderung läßt sich bei dem vorhandenen ionenchromatographischen System mit Hilfe der oben beschriebenen Voranreicherung auf einer TAC-Säule realisieren (siehe Kap. 6.3.4).

## 5.8 Bestimmung der Bodenparameter pH und $C_{\text{org}}$

Zur Bestimmung des pH-Wertes wurden zunächst 12,5 mL einer 0,02 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung zu 5 g Boden gegeben und etwa 14 Stunden stehengelassen, um die austauschbaren  $\text{H}^+$ -Ionen gegen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auszutauschen. Der pH-Wert wurde dann mit einer Glaselektrode gemessen, wobei jeweils nach 30 s abgelesen wurde. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ ) wurde bestimmt, indem der Kohlenstoff in einer vorher eingewogenen, carbonatfreien Bodenprobe zunächst bei 600 °C unter Luftzutritt zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt wurde. Das Verbrennungsgas wurde durch eine NaOH-Lösung geleitet, deren Leitfähigkeit sich durch Umsatz von  $\text{OH}^-$  mit dem durchgeleiteten  $\text{CO}_2$  erniedrigt. Die Größe der Leitfähigkeitsänderung ist proportional zum  $C_{\text{org}}$ -Gehalt des Bodens. Die Kalibration wird mit  $\text{CaCO}_3$ -Proben vorgenommen. Für die Untersuchung wurde ein Gerät der Fa. Wösthoff (Carmograph 8) verwendet.

## 5.9 Fehlerberechnung

Die Meßfehler wurden für einen Vertrauensbereich von 68 % angegeben ( $1\sigma$ -Fehler). Zusammengesetzte Fehler wurden durch quadratische Addition aus den Einzelfehlern berechnet, wobei bei additiven Zusammenhängen die absoluten Einzelfehler und bei multiplikativen Zusammenhängen die relativen Einzelfehler eingesetzt werden.

Bei der Fehlerberechnung für die RNAA wurde außer dem Fehler der chemischen Probenaufarbeitung und dem statistischen Fehler der  $\gamma$ -spektrometrischen Messung auch die Standardabweichung der mitbestrahlten Standards (nach Normierung) berücksichtigt.

Für die IC wurde die experimentelle Standardabweichung des bei der Standardaddition ermittelten extrapolierten Wertes nach Formel 8 [Mil84] berechnet:

$$s_{x_E} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (8)$$

- mit
- $s_{x_e}$ : Standardabweichung des extrapolierten x-Wertes
  - $b$ : Steigung der Kalibrationsgeraden
  - $s_{y/x}$ : Standardabweichung der gemessenen y-Werte von den aus der Kalibrationsgeraden berechneten y-Werten
  - $x_i$ : Konzentration des i-ten Standards
  - $\bar{x}$ : Mittelwert der Konzentrationen der Standards
  - $\bar{y}$ : Mittelwert der gemessenen y-Werte

Der Vertrauensbereich wurde dann berechnet, indem  $s_{x_e}$  mit dem für die jeweilige Anzahl von Freiheitsgraden (= Zahl der Meßwerte - 2) und das gewünschte Vertrauensniveau (hier: 68 %) tabellierten Wert der t-Funktion multipliziert wurde.

## 6 Qualitätskontrolle

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen beschrieben, die zur Qualitätskontrolle von Aliquotierung, Probenaufarbeitung und Meßmethoden und zum Vergleich der Analysenmethoden durchgeführt wurden. Da die Qualität einer Meßmethode auch von den vorangeegangenen Probenbehandlungsschritten abhängt, wurde die in dieser Arbeit angewandte Aliquotierungsmethode überprüft und der Probenvorbehandlungsfehler bestimmt. Anschließend wurden Kontaminationsüberprüfungen für die Aufarbeitung von Feststoffen und von Wasserproben durchgeführt und die statistischen Kenngrößen der Meßmethoden AMS, RNAA und IC ermittelt und verglichen. Anhand von Methodenvergleich, Untersuchung von Standardreferenzmaterial und Ringversuch wurde schließlich die Leistungsfähigkeit der Verfahren zur Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  bzw.  $^{127}\text{I}$  in Feststoffen unter Berücksichtigung aller Probenbehandlungsschritte von der Aliquotierung bis zur eigentlichen Messung überprüft.

### 6.1 Aliquotierung und Probenaufarbeitung

In diesem Abschnitt wird zunächst die in dieser Arbeit angewandten Aliquotierungsmethode (manuelle Kreuzteilung) durch Vergleich mit einer Referenzmethode (maschinelle Probenteilung mit einem Kammerprobenteiler) überprüft. Dazu wurde ein Boden (2-mm-gesiebt, luftgetrocknet) dreimal mit dem Kammerprobenteiler beprobt und viermal mit der manuellen Kreuzteilung.

**Tabelle 11:** Messungen an einer Bodenprobe zur Untersuchung verschiedener Aliquotierungsmethoden und zur Bestimmung des Fehlers der Probenvorbehandlung.

Aliquotierungsmethode	Aliquot	$^{127}\text{I}$ Messung A ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{127}\text{I}$ Messung B ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Arithmetischer Mittelwert aus A und B
Probenteiler	1	2,58	2,48	2,53
	2	2,47	2,17	2,32
	3	2,61	2,67	2,64
Kreuzteilung (manuell)	1A	2,42	2,68	2,55
	2A	2,33	2,22	2,28
	3A	2,51	2,65	2,58
	4A	2,36	2,20	2,28



In jedem Aliquot wurde die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration durch zweimalige IC-Messung ermittelt. Zur Beurteilung der manuellen Kreuzteilung werden die Varianzen der Mittelwerte der beiden IC-Messungen innerhalb der beiden Aliquotgruppen verglichen. Aus den gemessenen Daten wird außerdem die Varianz der Probenvorbehandlung (Aliquotierung + Probenaufarbeitung) nach oben hin abgeschätzt. In Tab. 11 sind die gemessenen Daten aufgeführt.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_i}{m} \quad (9)$$

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{(m-1)} \quad (10)$$

mit  $m$ : Zahl der Aliquots  
 $n_i$ : Zahl der Messungen am Aliquot  $i$   
 $\bar{x}_i$ : Arithmetischer Mittelwert der Messungen am Aliquot  $i$   
 $\bar{x}$ : Arithmetischer Mittelwert der Mittelwerte  $\bar{x}_i$   
 $s_x^2$ : Empirische Varianz des Mittelwertes  $\bar{x}$

Zunächst wurde untersucht, ob sich für die beiden Aliquotierungsmethoden systematische Unterschiede für die Mittelwerte oder die Streuungen ergeben. Dazu wurde für jede Aliquotgruppe der Mittelwert  $\bar{x}$  der Mittelwerte  $\bar{x}_i$  der Messungen an einem Aliquot (Formel 9) und die empirische Varianz  $s_x^2$  des Mittelwertes  $\bar{x}$  nach Formel 9 bzw. 10 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 12 zusammengefaßt.

Anhand eines F-Tests wird untersucht, ob sich die empirischen Varianzen der beiden Aliquotgruppen signifikant unterscheiden. Dabei wird der Quotient  $F$  aus den beiden interessierenden empirischen Varianzen mit dem Wert der F-Verteilung verglichen, die eine Funktion der Zahl der Freiheitsgrade der beiden empirischen Varianzen und des geforderten Vertrauensniveaus ist. Die F-Verteilung, für die sich tabellierte Werte in Statistikbüchern finden (z.B. in [Doe84]), gibt denjenigen Quotienten aus zwei empirischen Varianzen an, den man höchstens finden darf, um die empirischen Varianzen noch auf die gleiche Varianz der Grundgesamtheit zurückführen zu

können. Ist der Quotient  $F$  größer als der tabellierte Wert der  $F$ -Verteilung, so besteht ein signifikanter Unterschied zwischen den untersuchten empirischen Varianzen (Formel 11). Bei der Bildung des Quotienten ist zu beachten, daß dieser stets größer als 1 sein muß, d.h. die größere der beiden Varianzen muß durch die kleinere geteilt werden.

**Tabelle 12:** Bestimmung von Mittelwert  $\bar{x}$  und empirischer Varianz  $s_x^2$  für die beiden Gruppen von Aliquots, die mit verschiedenen Aliquotierungsmethoden entnommen wurden.

Aliquotierungs- methode	Mittelwert $\bar{x}$	Zahl der Aliquots $m$	Empirische Va- rianz $s_x^2$	Freiheitsgrade der Varianz ( $m-1$ )
Kammerproben- teiler	2,50	3	0,0053	2
Kreuzteilung (von Hand)	2,42	4	0,0054	3

$$s_1 \text{ signifikant größer als } s_2, \text{ falls } \frac{s_1^2}{s_2^2} = F > F(\bar{P}, f_1, f_2) \quad (11)$$

mit  $s_1^2$ : Größere Varianz  
 $s_2^2$ : Kleinere Varianz  
 $f_1$ : Freiheitsgrade der größeren Varianz  
 $f_2$ : Freiheitsgrade der kleineren Varianz  
 $\bar{P}$ : Vertrauensniveau  
 $F(\bar{P}, f_1, f_2)$ :  $F$ -Verteilung

Der  $F$ -Test ergab für ein Vertrauensniveau von 95 % keinen systematischen Unterschied zwischen den Varianzen der manuell und der maschinell entnommenen Aliquots.

Um mögliche systematische Fehler bei der manuellen Aliquotierung auszuschließen, wurden die Mittelwerte der beiden Aliquotgruppen mit Hilfe eines  $t$ -Tests verglichen. Beim  $t$ -Test wird geprüft, ob der Unterschied der Mittelwerte zweier Meßserien (deren empirische Varianzen keinen signifikanten Unterschied aufweisen dürfen) allein auf den Zufallsfehler zurückzuführen ist. Dafür wird eine Prüfgröße  $t$  aus den Mittelwerten, den Schätzwerten der Standardabweichungen und der Zahl der durchgeführten Messungen beider Meßreihen berechnet und mit tabellierten Werten der  $t$ -Verteilung verglichen, die eine Funktion der Gesamtzahl der Freiheitsgrade und des

geforderten Vertrauensniveaus ist. Ist die Prüfgröße  $t$  größer als der tabellierte Wert der  $t$ -Verteilung, so unterscheiden sich die beiden Mittelwerte signifikant (Formel 12).

$$\bar{x}_1 \text{ unterscheidet sich signifikant von } \bar{x}_2, \text{ falls } \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = t > t(\bar{P}, f) \quad (12)$$

mit	$\bar{x}_1$ :	Mittelwert der Meßreihe 1
	$\bar{x}_2$ :	Mittelwert der Meßreihe 2
	$n_1$ :	Zahl der Messungen der Meßreihe 1
	$n_2$ :	Zahl der Messungen der Meßreihe 2
	$s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}$ :	Schätzwert für die Standardabweichung der Differenz der Mittelwerte $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$
	$f$ :	Freiheitsgrade des Schätzwertes für die Standardabweichung der Differenz der Mittelwerte $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ ( $f = n_1 + n_2 - 2$ )
	$t(\bar{P}, f)$ :	$t$ -Verteilung

Ein  $t$ -Test auf dem 95-%-Vertrauensniveau ergab keinen systematischen Unterschied zwischen den Mittelwerten  $\bar{x}$  der beiden Aliquotgruppen aus Tab. 12.

Man erhält aus dieser Untersuchung zwei Ergebnisse:

- Die in dieser Arbeit durchgeführte manuelle Aliquotierung mit Kreuzteilung kann bei Verwendung von Meßmethoden, deren Streuung bei mehr als etwa 6 % liegt (wie es bei den in dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden RNAA, IC und AMS der Fall ist), als ebenso zuverlässig wie die maschinelle Probenteilung mit einem Kammerprobenteiler angesehen werden.
- Die Mittelwerte  $\bar{x}_i$  aller untersuchten Aliquots (1, 2, 3, 1A, 2A, 3A und 4A) können als zur gleichen Grundgesamtheit gehörig betrachtet werden.

Aus den sieben untersuchten Aliquots, deren Zugehörigkeit zur gleichen Grundgesamtheit oben gezeigt wurde, sollte nun die Varianz der Probenvorbehandlung  $s_*^2$  ermittelt werden. Dazu wird zunächst die Varianz  $s_x^2$  des Mittelwertes  $\bar{x}$  aus den Mittelwerten aller untersuchten Aliquots

nach Formel 10 und die Varianz  $s_w^2$  der Wiederholmessungen der  $^{127}\text{I}$ -Konzentration mit IC nach Formel 13 bestimmt.

$$s_w^2 = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m \frac{(x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{m(n-1)} \quad (13)$$

- mit  $m$ : Zahl der Aliquots  
 $n$ : Zahl der pro Aliquot durchgeführten Messungen  
 $\bar{x}_i$ : Arithmetischer Mittelwert der Messungen am Aliquot  $i$   
 $x_{ij}$ :  $j$ -te Messung am Aliquot  $i$   
 $s_w^2$ : Varianz des Meßverfahrens

Weisen die Varianzen  $s_x^2$  und  $s_w^2$  einen systematischen Unterschied auf, dann kann die gesuchte Varianz  $s_*^2$  nach Formel 14 berechnet werden:

$$s_*^2 = \frac{s_x^2 - s_w^2}{n} \quad (14)$$

- mit  $n$ : Zahl der pro Aliquot durchgeführten Messungen  
 $s_w^2$ : Varianz der Wiederholmessungen an den Aliquots  
 $s_x^2$ : Empirische Varianz des Mittelwertes  $\bar{x}$   
 $s_*^2$ : Empirische Varianz des Probenbearbeitungsschrittes, der die Ursache für einen systematisch höhere Varianz von  $s_x^2$  als von  $s_w^2$  ist

In Tab. 13 sind die Varianzen  $s_x^2$  und  $s_w^2$  und die zugehörigen Freiheitsgrade für die Daten aus Tab. 12 aufgeführt.

**Tabelle 13:** Mittelwert  $\bar{x}$  der Mittelwerte  $\bar{x}_i$  aller Aliquots sowie empirische Varianz und Freiheitsgrade der Wiederholmessungen und des Mittelwertes  $\bar{x}$ .

Größe	Berechneter Wert	Freiheitsgrade
$\bar{x}$	2,45	-
$s_x^2$	0,04803	7
$s_w^2$	0,01617	6

Mit diesen Angaben wurde ein F-Test (Vertrauensniveau 95 %) durchgeführt werden, um die Varianzen  $s_x^2$  und  $s_w^2$  auf einen systematischen Unterschied hin zu prüfen. Der Quotient der beiden empirischen Varianzen liegt bei 2,97 und ist damit kleiner als der tabellierte Wert  $F(\bar{P}=95\%, f_1=6, f_2=7)$  von 3,87. Es liegt also kein systematischer Unterschied vor. Um aber den Fehler der Probenaufarbeitung nach oben eingrenzen zu können, wurde der schlimmste Fall, d.h. der größte, nicht mehr nachweisbare Unterschied der empirischen Varianzen angenommen. Die Varianz  $s_x^2$  betrüge dann  $3,87 \cdot s_w^2$ . Die größtmögliche Varianz für die Probenvorbehandlung (Aliquotierung + Probenaufarbeitung)  $s_*^2$  läßt sich dann nach Formel 14 berechnen; sie beträgt 6,2 % bezogen auf den Mittelwert  $\bar{x}$  aus allen Aliquots.

## 6.2 Kontaminationskontrolle $^{129}\text{I}$

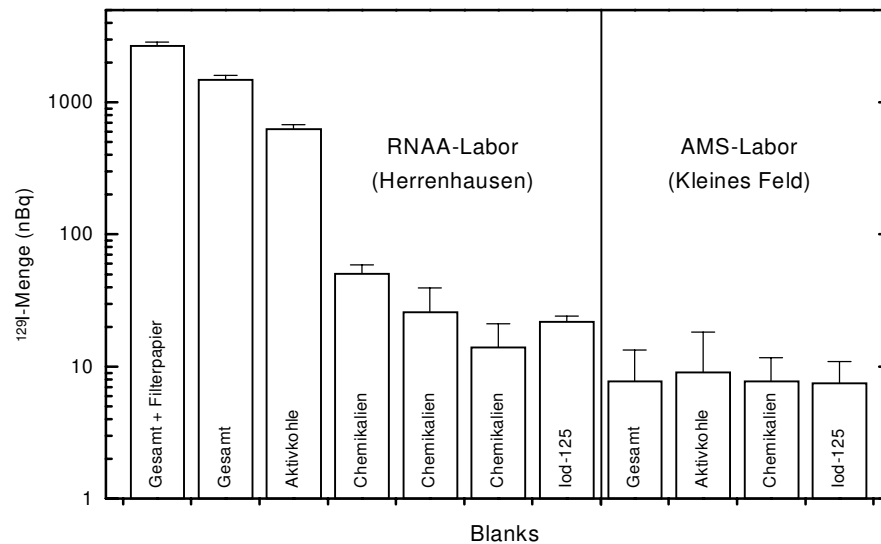
Mit der AMS steht eine Methode zur Verfügung, deren Nachweisvermögen für  $^{129}\text{I}$  um etwa drei Größenordnungen besser ist als das der RNAA (Kap. 6.3 beschäftigt sich eingehend mit dem Nachweisvermögen der beiden Methoden). Dadurch ergeben sich für die  $^{129}\text{I}$ -Analytik neue Möglichkeiten, aber auch neue Probleme. Da die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in AMS-Proben um bis zu 10 Größenordnungen unter denen der in der Vergangenheit untersuchten RNAA-Proben liegen, zeichnet sich ein schwerwiegendes Kontaminationsproblem in denjenigen Laboratorien ab, in denen bereits  $^{129}\text{I}$ -Proben für die RNAA aufgearbeitet wurden. Aber auch bei konsequenter Trennung von Proben mit sehr niedriger und sehr hoher  $^{129}\text{I}$ -Konzentration können mit der AMS Kontaminationen nachgewiesen werden. Besonders kontaminationsanfällig sind dabei Materialien, die sowohl niedrige Gesamtiodykonzentrationen als auch niedrige Isotopenverhältnisse aufweisen. So beobachteten Boaretto et al. [Boa94], daß bei prä nuklearen Eiskernen aus Tiefbohrungen in Grönland und der Antarktis der Außenbereich des Bohrkerns deutlich mehr  $^{129}\text{I}$  enthielt als der Innenbereich. Hier hatte wahrscheinlich während der Lagerung eine Kontamination durch modernes  $^{129}\text{I}$  aus der Atmosphäre stattgefunden. Ein anderer Fall einer Kontamination wurde von Tullai et al. bei der Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  in Erdölrückständen entdeckt [Feh87, Tul87]. Es stellte sich heraus, daß eines der verwendeten Lösungsmittel so viel  $^{129}\text{I}$  enthielt, daß es erst gereinigt werden mußte, bevor es für die Probenaufarbeitung eingesetzt werden konnte. Für die Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  in sehr kleinen Mengen und vor allem in prä nuklearen Materialien ist daher eine sorgfältige Kontaminationskontrolle aller Probenaufarbeitungsschritte essentiell.

### 6.2.1 Kontaminationskontrolle für die Aufarbeitung von Feststoffen

Bei den ersten am ZSR hergestellten  $^{129}\text{I}$ -Proben für die AMS handelte es sich zunächst um vergleichende Messungen RNAA - AMS. Für diese Untersuchungen wurden Boden- und Schilddrüsenproben verwendet, deren  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen mit mehr als  $8 \cdot 10^{-4}$  Bq/kg (Boden) bzw. mehr als  $4 \cdot 10^{-2}$  Bq/kg (Schilddrüsen) [Sch95] so hoch lagen, daß sie auch mit der weniger nachweisstarken der beiden angewandten Methoden, der RNAA, mit hoher Sicherheit bestimmt werden konnten. Die Proben wurden im RNAA-Labor am Standort Herrenhausen aufgearbeitet, in dem bereits seit 20 Jahren die Probenaufarbeitung für die RNAA durchgeführt wird. Bei der Probenaufarbeitung für die AMS wurde für diese ersten AMS-Proben noch die Tracer-Veraschung mit Aktivkohle eingesetzt. Dabei wird Iod aus der Probe durch Erhitzen freigesetzt und auf Aktivkohle adsorbiert (siehe Kap. 5.2.2). Im Rahmen eines internationalen Ringversuchs (genaue Beschreibung in Kap. 6.6) wurden dann erstmals Pflanzen- und Bodenproben mit sehr niedrigem, mit der RNAA nicht mehr nachweisbarer  $^{129}\text{I}$ -Konzentration (weniger als  $3,3 \cdot 10^{-4}$  Bq/kg in Bodenproben bzw. weniger als  $3,1 \cdot 10^{-3}$  Bq/kg in Pflanzenproben) im RNAA-Labor für die AMS-Messung aufgearbeitet. Obwohl zur Vermeidung von Kontaminationen mehrere neue Arbeitsgeräte verwendet wurden (Quarzrohre, Porzellanschalen, Spatel, Spülbürsten), ergaben sich unerwartet hohe  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen in den Ringversuchsproben. Um Kontaminationen während der Probenaufarbeitung ausschließen zu können, wurden daraufhin verschiedene Blanks angefertigt: Zur Kontrolle der verwendeten Chemikalien wurden zwischen drei und sechs Milligramm Woodward-Iod als wässrige Lösung zu der bei der Probenaufarbeitung eingesetzten Menge an Chemikalien pipettiert und als AgI ausgefällt. Die  $^{125}\text{I}$ -Tracerlösung wurde auf ihre  $^{129}\text{I}$ -Konzentration überprüft, indem 100  $\mu\text{L}$  davon vor der Ausfällung zu einem der Chemikalienblanks zugegeben wurden. Blanks für die gesamte Probenaufarbeitung (Gesamtblanks) wurden hergestellt, indem drei bis sechs Milligramm Woodward-Iod als wässrige Lösung in eine neue Verbrennungsapparatur pipettiert und allen Aufarbeitungsschritten unterzogen wurden, die auch eine Probe durchläuft. Um Kontaminationsbeiträge durch die zum Auswischen von Probenresten verwendeten und dann mitverbrannten Paperfilterstücke feststellen zu können, wurde bei einem weiteren Apparaturblank zusätzlich eine entsprechende Menge Filterpapier zu dem Woodward-Iod in die Apparatur gegeben und verbrannt. Da Iod sehr gut auf Aktivkohle adsorbiert wird, wurde schließlich noch ein Aktivkohleblank angefertigt, indem die für die Aufarbeitung eingesetzte Menge Aktivkohle zunächst zur Reinigung ausgeheizt und dann mit Woodward-Iod-Lösung und den verwendeten Chemikalien versetzt und als AgI gefällt wurde.

Die  $^{129}\text{I}$ -Menge, die während der Aufarbeitung im RNAA-Labor als Blindwert zu den Proben hinzukommt, wurde durch Multiplikation der AMS-Meßergebnisse der Blanks mit der Menge an

zugewetztem Woodward-Iod berechnet. In Abb. 27 sind auf der linken Seite die  $^{129}\text{I}$ -Mengen in den verschiedenen Blanks für das RNAA-Labor dargestellt. Den größten Blindwertbeitrag liefert dabei der Gesamtblank mit Filterpapier, etwa halb so groß ist der Gesamtblank ohne Filterpapier, wobei der Aktivkohleblank fast ebenso hoch ist wie der Gesamtblank mit Filterpapier. Die Chemikalienblanks und der  $^{125}\text{I}$ -Blank sind um ein bis zwei Größenordnungen kleiner.



**Abbildung 27**  $^{129}\text{I}$ -Menge in Blanks im RNAA-Labor am Standort Herrenhausen und im neuen AMS-Labor am Standort Kleines Feld

und der Aktivkohleblank liegt immerhin noch bei etwa einem Viertel des höchsten beobachteten Wertes. Da die Chemikalienblanks und der  $^{125}\text{I}$ -Blank um ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind, stellen die verwendeten Chemikalien und die  $^{125}\text{I}$ -Tracerlösung nur eine unbedeutende  $^{129}\text{I}$ -Quelle dar. Der Aktivkohleblank dagegen ist fast ebenso hoch wie die Gesamtblanks, so daß die im Labor aufbewahrte Aktivkohle wahrscheinlich eine wichtige Quelle für  $^{129}\text{I}$  ist. Obwohl aber für die beiden Gesamtblanks die gleiche Menge Aktivkohle eingesetzt wurde wie für den Aktivkohleblank, sind die  $^{129}\text{I}$ -Mengen hier noch höher. Weitere mögliche  $^{129}\text{I}$ -Quellen wie z.B. die Gummischläuche der Apparatur und das ebenfalls im Labor gelagerte Filterpapier müssen daher in Betracht gezogen werden. Da für die Gesamtblanks ein neues Arbeitsgeräteset verwendet wurde, sind Cross-Kontaminationen durch benutzte Arbeitsgeräte als  $^{129}\text{I}$ -Quelle auszuschließen.

Anhand einer einfachen Übersichtsrechnung wurde eine Plausibilitätsüberprüfung für einen  $^{129}\text{I}$ -Eintrag in der beobachteten Höhe aus den verschiedenen möglichen Quellen durchgeführt: Gvardjancic et al. [Gva80] haben die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration in verschiedenen Verbrauchsmaterialien

und Chemikalien bestimmt, die in einem Labor gelagert werden, in dem mit Iod gearbeitet wird. Mit Hilfe dieser Werte wurden die  $^{127}\text{I}$ -Mengen abgeschätzt, die durch entsprechend kontaminierte Materialien während einer Probenaufarbeitung im RNAA-Labor in Herrenhausen in die Probe eingebracht werden können. Das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  des kontaminierenden Iods kann dann aus dieser  $^{127}\text{I}$ -Menge und der  $^{129}\text{I}$ -Menge in den Blanks, die mutmaßlich aus dem entsprechenden Material stammt, berechnet werden. Da in der Vergangenheit im RNAA-Labor in Herrenhausen  $^{129}\text{I}$ -Proben mit Isotopenverhältnissen  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von bis zu  $1,7 \cdot 10^{-2}$  bearbeitet worden waren, sollte das Isotopenverhältnis des kontaminierenden Iods kleiner als  $1,7 \cdot 10^{-2}$ , aber höher als das moderne Hintergrundisotopenverhältnis von  $10^{-8}$  sein. Tatsächlich findet man für alle Materialien etwa das gleiche Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  für das kontaminierende Iod (Tab. 14). Keines der erwähnten Materialien kann daher als Quelle der  $^{129}\text{I}$ -Kontamination ausgeschlossen werden. Aus dem in Tab. 14 berechneten Isotopenverhältnis des kontaminierenden Iods und aus der  $^{129}\text{I}$ -Menge im Aktivkohleblank läßt sich ermitteln, daß eine Menge von nur 13 ng an stabilem Iod mit diesem Isotopenverhältnis auf der für die Aufarbeitung verwendeten Menge an Aktivkohle ausreicht, um den Blankwert des Aktivkohleblanks zu erzeugen. Da die Aktivkohle im Labor gelagert und nach dem Ausheizen in der Laborluft abgekühlt wird, ist eine Adsorption der entsprechenden Menge an kontaminierendem Iod vor der Probenaufarbeitung sehr wahrscheinlich.

**Tabelle 14:** Abschätzung der Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im kontaminierenden Iod.

$^{127}\text{I}$ -Konzentration bei Lagerung im Iodlabor nach [Gva80] ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Kontaminierende $^{127}\text{I}$ -Menge (ng)	Blanks, aus denen die aus dem Material stammende $^{129}\text{I}$ -Menge berechnet wird	Material (in die Probe eingebrachte Menge)	Kontaminierende $^{129}\text{I}$ -Menge ( $\mu\text{Bq}$ )	Isotopenverhältnis im kontaminierenden Iod ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ )
80	240	Differenz (Gesamtblank mit Filterpapier – Gesamtblank ohne Filterpapier)	Filterpapier (3 g)	1,13	$7,2 \cdot 10^{-7}$
550*	165	Differenz (Gesamtblank ohne Filterpapier – Aktivkohleblank)	Gummischlauch** (30 g)	0,93	$8,6 \cdot 10^{-7}$
80 000	8	Größter Chemikalienblank	Staub (100 $\mu\text{g}$ )	0,05	$9,7 \cdot 10^{-7}$

\* Die Angabe in [Gva80] bezieht sich auf Polyethylen.

\*\* Es wird angenommen, daß 1 % des Iods in die Probe übergehen.

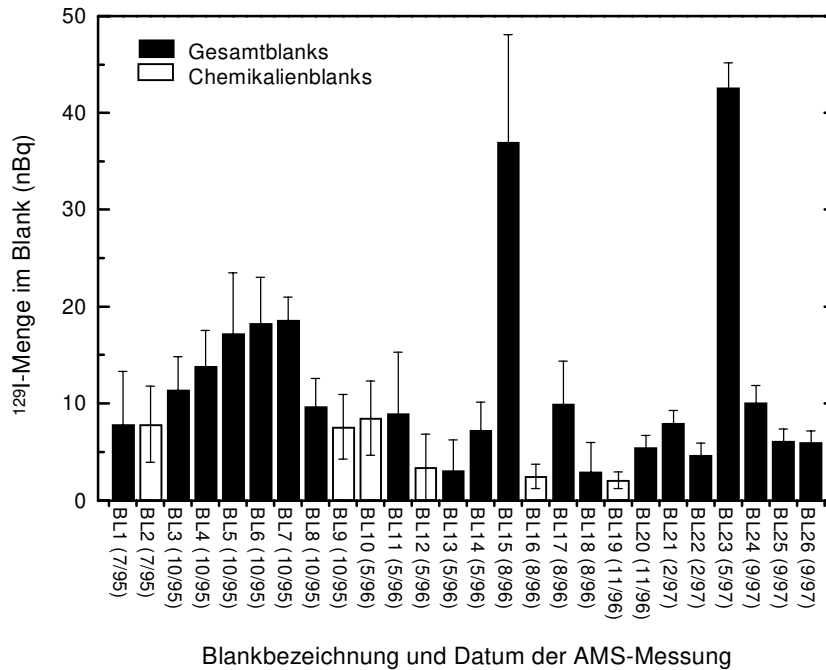
Die  $^{129}\text{I}$ -Menge in den Gesamt- und Aktivkohleblanks ist zwar so klein, daß sie mit der RNAA nicht nachweisbar ist, sie liegt aber um mehr als zwei Größenordnungen über dem Nachweisver-



mögen der AMS (zu den statistischen Kenngrößen von RNAA und AMS siehe Kap. 6.3 ). Für die Untersuchung von Material mit  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen, die an der Grenze des Nachweisvermögens der AMS liegen, ist ein solcher Blankwert nicht akzeptabel. Aufgrund der vielen möglichen Ursachen für die  $^{129}\text{I}$ -Kontamination bei der Probenaufarbeitung im RNAA-Labor in Herrenhausen konnte eine effektive und dauerhafte Senkung des  $^{129}\text{I}$ -Blankwertes nur durch den Aufbau einer neuen Apparatur zur Probenaufarbeitung für die AMS in einem anderen Labor erreicht werden. Dazu wurde das Chemielabor am Standort Kleines Feld ausgewählt, da hier noch keine Iodanalytik durchgeführt worden war, und da durch die räumliche Trennung der beiden Standorte auch kein unbeabsichtigter Austausch von Geräten und Chemikalien stattfinden kann.

Im neuen AMS-Labor wurde ein Chemieblank mit neuen Chemikalien, ein Blank für die neu bestellte  $^{125}\text{I}$ -Tracerlösung und ein Gesamtblank angefertigt. Dazu wurde wiederum Woodward-Iod in das Verbrennungsrohr pipettiert und erhitzt. Im Unterschied zur Aktivkohlemethode, bei der das Iod aus den Verbrennungsgasen auf Aktivkohle adsorbiert wird, wurden die Verbrennungsgase dann durch eine wässrige Absorptionslösung geleitet. Außer der Einsparung eines zeitraubenden Zwischenschritts hat dieses Vorgehen auch den Vorteil, daß die Aktivkohle als eventuelle Kontaminationsquelle ausgeschaltet wird. Um trotzdem für das AMS-Labor den Einfluß von Aktivkohle auf die  $^{129}\text{I}$ -Blindwerte abschätzen zu können, wurde im AMS-Labor zusätzlich noch ein Aktivkohleblank angefertigt. Dafür wurde neu bestellte Aktivkohle vom gleichen Händler und mit denselben Spezifikationen wie die im RNAA-Labor verwendete Aktivkohle verwendet.

Die  $^{129}\text{I}$ -Mengen in den ersten Blanks aus dem AMS-Labor, die im rechten Teil der Abb. 27 auf S. 86 zu sehen sind, liegen alle deutlich unterhalb der  $^{129}\text{I}$ -Mengen in den Chemikalienblanks aus dem RNAA-Labor. Der Aktivkohleblank aus dem AMS-Labor ist sogar um fast zwei Größenordnungen kleiner als der Aktivkohleblank aus dem RNAA-Labor. Dieser Befund spricht dafür, daß die hohe  $^{129}\text{I}$ -Konzentration in der Aktivkohle im RNAA-Labor durch die Lagerung und Handhabung in der kontaminierten Umgebung verursacht wurde. Da sich Gesamt-, Aktivkohle-,  $^{125}\text{I}$ - und Chemikalienblank des AMS-Labors nicht signifikant voneinander unterscheiden, die  $^{129}\text{I}$ -Menge in diesen Blanks aber um mehr als einen Faktor 5 höher ist als die  $^{129}\text{I}$ -Menge in der zugesetzten Woodward-Iod-Lösung, muß die beobachtete Differenz den Chemikalien zugeschrieben werden. Allerdings ergibt die  $^{129}\text{I}$ -Menge aus den Chemikalien zusammen mit dem  $^{127}\text{I}$  aus der mindestens für die AMS nötigen Trägermenge ein Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ , das nur wenig über der Nachweisgrenze des Isotopenverhältnisses der AMS liegt (zu den statistischen Kenngrößen von RNAA und AMS siehe Kap. 6.3). Das AMS-Labor eignet sich daher für die Aufarbeitung



**Abbildung 28:** Gesamt- und Chemikalienblanks von Juli 1995 bis September 1997 im AMS-Labor am Standort Kleines Feld

von Proben mit sehr geringer  $^{129}\text{I}$ -Konzentration. Voraussetzung dafür ist, daß in regelmäßigen Abständen und nach besonderen Ereignissen jeweils Blanks angefertigt werden, um Labor, Geräte und Chemikalien zu überprüfen. In Abb. 28 sind die  $^{129}\text{I}$ -Mengen in allen Blanks, die im AMS-Labor seit 7/95 angefertigt wurden, in zeitlicher Reihenfolge dargestellt. Bei den ersten untersuchten Proben wurde die Probenaufarbeitung nach der Trägermethode durchgeführt, bei der Trägeriod zur Probe gegeben und beides zusammen in der Verbrennungsapparatur erhitzt wird. Bei späteren Proben wurde dann mit der Tracermethode gearbeitet, bei der vor der Veraschung nur  $^{125}\text{I}$ -Tracer für die Ausbeutebestimmung zur Probe gegeben wird. Dadurch wird die Ermittlung der Gesamtiodkonzentration der Probe möglich. Bei Materialien mit geringer Gesamtiodkonzentration (z.B. Bodenproben) wäre dann bei vorangegangener Gesamtblankherstellung durch direkte Zugabe der gesamten Trägermenge in die Apparatur eine Kontamination der Apparatur mit stabilem Iod zu befürchten. Daher wird für die Herstellung von Gesamtblanks vor der Untersuchung derartiger Proben nur eine sehr geringe Trägermenge (etwa 5  $\mu\text{g}$ ) in die Apparatur gegeben, um Kontaminationen durch  $^{127}\text{I}$  auszuschließen. Würde gar kein  $^{127}\text{I}$  vor der Veraschung in die Apparatur gegeben, bestünde die Gefahr, daß kontaminierendes Iod aufgrund seiner extrem geringen Gesamtmenge an den Oberflächen der Apparatur adsorbiert bleibt und nicht vollständig erfaßt werden kann. Betroffen von dieser Änderung sind alle Blanks ab BL21.

Als erstes fällt auf, daß die Blanks BL15 und BL23 deutlich höher liegen als die anderen Blanks. Bei der Probe, die vor BL23 bearbeitet wurde, wurde versehentlich das Ventil für die Sauerstoffzufuhr des Außenrohrs nicht geöffnet. Da das Zuleitungsrohr aber zur Apparaturseite hin offen ist, könnte es zu einer Kontamination dieser Zuleitung durch Iod aus der vorher untersuchten Probe, die etwa  $15 \mu\text{Bq } ^{129}\text{I}$  enthielt, gekommen sein. Da relativ bald nach diesem Vorfall eine AMS-Messung stattfand, wurde das Zuleitungsrohr sehr schnell ausgetauscht und es sind nur zwei Proben von dem hohen Blankwert betroffen. Bei BL15 wurde die Glasfritte, die zur effektiveren Absorption der Verbrennungsgase in der wässrigen Lösung verwendet wird, nicht wie sonst üblich vor Beginn einer neuen Probenserie ausgetauscht. Da vorher eine Probe bearbeitet wurde, die etwa  $2 \mu\text{Bq } ^{129}\text{I}$  enthielten, ist es gut vorstellbar, daß Mengen im Bereich weniger Prozent an der großen Oberfläche der Glasfritte zurückblieben. Der Absorptionsteil der Apparatur läßt sich nur schlecht von Rußresten und Ablagerungen befreien, ohne die Glasfritte abzunehmen, so daß es möglich ist, daß der größte Teil davon an der Fritte zurückblieb und zu Memory-Effekten führte. Kontaminierte Quarzrohre als Ursache für die beobachteten erhöhten Gesamtblankwerte sind unwahrscheinlich, da bei Untersuchungen an benutzten Quarzrohren keine Restmengen an  $^{129}\text{I}$  nachgewiesen werden konnten. Sicherheitshalber sollten jedoch für Proben mit niedriger  $^{129}\text{I}$ -Konzentration benutzte und vor allem beschädigte Quarzrohre mit angerauhter Oberfläche nur nach eingehender Überprüfung wiederverwendet werden. Memory-Effekte durch die Glasfritte können vermieden werden, wenn die Glasfritte nach der Bearbeitung von Proben mit hoher  $^{129}\text{I}$ -Konzentration ausgetauscht wird. Der Absorptionskopf sollte vorher sorgfältig gereinigt werden (u.a. Einweichen in Woodward-Iod-Lösung). Nach dem Ansetzen der neuen Fritte wird der Absorptionsteil der Apparatur beim Glasbläser mehrere Stunden bei  $800^\circ\text{C}$  ausgeglüht. Nach dieser Behandlung konnten keine Restkontaminationen mehr gefunden werden (BL14, BL17 und BL20).

Was weiterhin auffällt, sind die hohen Blankwerte der Messungen von 7/95 und 10/95. Ein erhöhter  $^{129}\text{I}$ -Eintrag bei der Herstellung der Blanks kann praktisch ausgeschlossen werden, da ein neues Geräteset eingesetzt wurde und in diesem nacheinander mehrere Blanks angefertigt wurden. Eine etwaige Verunreinigung der Geräte hätte daher zu abnehmenden  $^{129}\text{I}$ -Werten, beispielsweise bei den Blanks BL3 bis BL5, führen müssen. Man beobachtet aber das Gegenteil. Bei späteren Blanks konnten auch bei Verwendung neuer Geräte keine erhöhten  $^{129}\text{I}$ -Werte gefunden werden. Die eingesetzten Chemikalien kommen als mögliche Kontaminationsquelle ebenfalls nicht in Frage, da später hergestellte Chemikalienblanks mit denselben Chemikalien wesentlich niedrigere  $^{129}\text{I}$ -Gehalte aufwiesen (BL12 und BL16). Es ist im nachhinein nicht mehr zu klären, woher die beobachtete Erhöhung der Blanks stammt, es ist aber nicht auszuschließen, daß die Einstellung und Kalibration der AMS-Anlage für den beobachteten Effekt verantwortlich

ist. Für diese These spricht auch, daß Chemie- und Gesamtblanks bei den betroffenen Messungen gleichermaßen erhöht sind.

**Tabelle 15:** Mittelwerte und Standardabweichungen der Gesamtblanks und der Chemikalienblanks für die AMS-Messungen von 7/95 bis 9/97.

Datum der AMS-Messung	Mittelwert und Standardabweichung von	
	Gesamtblanks (nBq)	Chemikalienblanks (nBq)
7/95	7,8	7,8
10/95	12,0 ± 6,0	7,6
5/96	6,4 ± 3,0	6,0 ± 3,6
8/96	6,4 ± 4,9	2,5
11/96	5,5	2,1
2/97	6,3 ± 2,4	-
9/97	7,4 ± 2,3	-

In Tab. 15 sind für jede AMS-Messung die Mittelwerte der Gesamt- und der Chemikalienblanks aufgeführt. Die Blanks BL15 und BL23 sind dabei nicht berücksichtigt. Bei allen Messungen läßt sich feststellen, daß die Chemikalienblanks tendenziell jeweils niedriger liegen als die Gesamtblanks. Für die Herkunft des  $^{129}\text{I}$  gibt es daher drei Quellen: Ein kleiner Teil (zwischen 1 und 4 nBq, je nach eingesetzter Trägermenge) ist im Trägeriod enthalten, die übrige Menge gelangt zum Teil durch die verwendeten Chemikalien und zum Teil durch Eintrag während der Veraschung in die Probe. Die genauen Anteile können aufgrund der vorliegenden Daten nicht ermittelt werden, da die Blanks nicht immer unter den gleichen Bedingungen hergestellt worden sind. Anhand dieser Blanks sollten Labor, Geräte und Chemikalien überwacht werden, so daß bei vielen Blanks neue Chemikalienchargen verwendet wurden, bei anderen gebrauchte Apparaturteile überprüft wurden etc. Die Frage nach der Größe des  $^{129}\text{I}$ -Eintrags aus Chemikalien bzw. Veraschung muß jedoch beantwortet werden, wenn prä nukleare Materialien mit sehr geringer Konzentration an  $^{129}\text{I}$  und an  $^{127}\text{I}$  untersucht werden sollen. In diesem Fall ist es nämlich oft nicht ausreichend, nur eine Veraschung durchzuführen, da in der maximal einsetzbaren Materialmenge zu wenig  $^{129}\text{I}$  für die Bestimmung mit der AMS vorhanden ist. Sollen aber mehrere Veraschungen nacheinander mit derselben Absorptionslösung durchgeführt werden, so muß die  $^{129}\text{I}$ -Menge aus der Veraschung bei der Blankkorrektur mehrfach berücksichtigt werden, die aus den Chemikalien jedoch nur einmal. Die Bestimmung der Anteile von Chemikalien und Veraschung am Eintrag von  $^{129}\text{I}$  in die Probe muß daher über eine eigene Untersuchung unter definierten Bedingungen geklärt werden.

Tab. 15 zeigt, daß die Standardabweichung der Blanks auch innerhalb einer AMS-Messung bis zu 76 % betragen kann. Die Anzahl der Blanks pro AMS-Messung sollte daher erhöht werden, da sonst die Blankkorrektur wegen der großen Unsicherheit der Blindwerte zu einem unnötig großen Fehler beim Ergebnis führt.

## 6.2.2 Kontaminationskontrolle für die Anreicherung von Iod aus Wasserproben

Auch bei der Untersuchung von Wasserproben auf  $^{129}\text{I}$  ist eine Kontaminationskontrolle wichtig, besonders, weil es sich bei einem Teil des routinemäßig zu untersuchenden Wassers um Grundwasser handelt. Dieses weist im allgemeinen ein sehr niedriges Iotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  auf, und da die untersuchten Grundwässer z.T. auch noch eine sehr niedrige Gesamtiodykonzentration haben, steht insgesamt nur eine sehr geringe  $^{129}\text{I}$ -Menge für die Analyse zur Verfügung. Eine zuverlässige Blankkorrektur ist nur möglich, wenn die  $^{129}\text{I}$ -Menge, die bei der Aufarbeitung in die Proben gelangt, möglichst genau bekannt ist.

Dazu wurden Gesamtblanks für die komplette Aufarbeitungsprozedur angefertigt, indem eine möglichst geringe Menge (etwa 0,25 Liter) Millipore-Wasser mit den für die Reduktion des Iods verwendeten Chemikalien sowie mit Woodward-Iod-Lösung versetzt wurde. Diese Blanklösung wurde dann allen Aufarbeitungsschritten unterzogen, die auch bei den Proben angewendet werden. Außerdem wurden Chemikalienblanks angefertigt, die den  $^{129}\text{I}$ -Beitrag einzelner Aufarbeitungsschritte wie Elution oder Ausfällung zeigen sollten. In Tab. 16 sind die  $^{129}\text{I}$ -Mengen in Gesamtblanks und Chemikalienblanks aufgeführt.

**Tabelle 16:** Erste Gesamt- und Chemikalienblanks für die Wasseranalytik im AMS-Labor.

Blankbezeichnung	Datum der AMS-Messung	Art des Blanks	$^{129}\text{I}$ -Menge (nBq)
WBL1	5/97	Gesamtblank	6,7
WBL2	9/97	Gesamtblank	6,5
WBL3	9/97	Gesamtblank	6,4
WBL4	9/97	Gesamtblank	3,2
WBL5	9/97	Chemikalienblank	62,4

Bis auf WBL5 liegt die  $^{129}\text{I}$ -Menge in den Blanks für die Anreicherung von Iod aus Wasserproben etwa in der gleichen Größenordnung wie in den Blanks für die Aufarbeitung von Feststoffen. Das bedeutet, daß der  $^{129}\text{I}$ -Untergrund aus den verwendeten Chemikalien und Geräten niedrig genug ist, um prinzipiell auch die Untersuchung von Wässern mit sehr niedriger  $^{129}\text{I}$ -Konzentration (z.B. Grundwasser, prä nukleare Eiskerne) zu erlauben. Allerdings ist es auch hier notwendig, beim Einsatz neuer Chemikalien und neuer Geräte oder bei besonderen Vorkommnissen Kontrollblanks anzufertigen. Die Bedeutung solcher Überprüfungen zeigt der Blank WBL5, der zur Kontrolle einer neuen Kaliumnitrat-Charge von einer anderen Herstellerfirma angefertigt wurde. Die  $^{129}\text{I}$ -Menge, die durch Verwendung dieser Kaliumnitrat-Charge zur Probe addiert wird, ist zu groß, um Untersuchungen von Wässern mit sehr niedrigen  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen zuzulassen. Wurde in einem solchen Fall nur ein Gesamtblank und kein separater Chemikalienblank angefertigt, so wird man zwar feststellen, daß der Gesamtblank zu hoch ist, bevor jedoch die Ursache erkannt werden kann, wird man eine weitere AMS-Messung abwarten müssen. Dies bedeutet aber angesichts der nur drei bis vier mal jährlich stattfindenden  $^{129}\text{I}$ -Messungen einen extrem großen Zeitverlust.

### 6.3 Statistische Kenngrößen

Bei der Anwendung einer Analysenmethode zum quantitativen Nachweis eines Bestandteils muß man sich stets zwei grundlegende Fragen stellen:

1. Entsteht ein gemessenes Nettosignal durch einen Probenbeitrag oder durch Schwankungen des Untergrundes?
2. Wieviel Analyt muß in einer Analysenprobe mindestens vorhanden sein, um ein vom Untergrund sicher unterscheidbares Nettosignal zu erzeugen?

Diese Fragen können zwar nie mit absoluter Sicherheit beantwortet werden, aber wenn die Verteilungsfunktionen von Proben- und Untergrundsignal bekannt sind, können Wahrscheinlichkeiten angegeben werden für das Vorhandensein eines Probenbeitrags bzw. für die Erzeugung eines vom Untergrund unterscheidbaren Nettosignals.

In der chemischen Analytik geht man meistens von einer Normalverteilung der Meßwerte aus, da diese in der Regel eine hinreichend gute Schätzung darstellt. Tatsächlich kann aber nie eine genaue Übereinstimmung zwischen einer Verteilung von Meßwerten und der Normalverteilung bestehen, da bei der Normalverteilung prinzipiell alle Werte möglich sind, die Meßwerte aber aufgrund apparativer Einschränkungen gewisse Schranken nie überschreiten können. Es ist beispielsweise meist nicht möglich, negative Signale zu erzeugen, so daß die Verteilung für kleine Meßwerte zwangsläufig asymmetrisch wird. Die Annahme einer logarithmischen Normalverteilung kann hier sinnvoll sein [Hub94]. In der Kernstrahlungsmessung werden aufgrund des zufälligen Charakters des radioaktiven Zerfalls binomial verteilte Werte erzeugt. Für hinreichend lange Meßzeiten und kleine Zählraten kann die Binomialverteilung durch eine Poissonverteilung beschrieben werden. Für hinreichend lange Meßzeiten und hohe Zählraten kann in guter Näherung die Gaussverteilung verwendet werden, so daß dann prinzipiell die gleichen Berechnungsvorschriften angewandt werden können wie in der chemischen Analytik.

Es gibt prinzipiell zwei Fehler, die man bei der Interpretation eines gemessenen Nettosignals machen kann: Einerseits kann es sich bei dem Meßwert um ein Untergrundsignal handeln, aber es wird fälschlicherweise entschieden, daß ein Probenbeitrag vorliegt (Fehler 1. Art). Andererseits kann tatsächlich ein Probenbeitrag vorliegen, der Meßwert wird aber fälschlicherweise als Untergrundsignal interpretiert (Fehler 2. Art).

Für bekannte Verteilungsfunktionen der Untergrund- (Index 0) und der Probensignale (Index S) lassen sich die eingangs gestellten Fragen nun anhand vorgegebener Wahrscheinlichkeiten für die Fehler 1. Art und 2. Art beantworten [Cur68] (siehe auch Abb. 29):

- Zu 1. Gibt man einen maximal zulässigen Fehler 1. Art von der Größe  $\alpha$  vor, so kann man daraus anhand der Häufigkeitsverteilung der Untergrundwerte  $W_0$  mit dem Erwartungswert des Probenbeitrags  $\mu_s=0$  und der Standardabweichung  $\sigma_0$  einen kritischen Meßwert  $L_C$  festlegen. Nur wenn dieser Meßwert überschritten wird, wird ein Nettosignal als Probenbeitrag interpretiert, wobei die Irrtumswahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art  $\alpha$  beträgt.
  
- Zu 2. Hat man eine kritische Meßgröße  $L_C$  für eine Analysenmethode ermittelt und einen maximal zulässigen Fehler 2. Art von der Größe  $\beta$  festgelegt, so kann man anhand der Standardabweichung  $\sigma_s$  der Probensignale den kleinsten Erwartungswert  $L_D$  der Meßgröße bestimmen, der demjenigen Gehalt in der Analysenprobe entspricht, der mit einer Wahrscheinlichkeit von  $\beta$  fälschlicherweise als Untergrundwert interpretiert wird. Dafür

wird eine Verteilungskurve  $W_S$  für das Probensignal mit der Standardabweichung  $\sigma_S$  aus dem Bereich größerer Meßwerte solange an die Verteilungskurve  $W_0$  heran geschoben, bis die Fläche unter der Verteilungskurve  $W_S$  unterhalb des kritischen Meßwertes  $L_C$  den Flächeninhalt  $\beta$  hat. Der Erwartungswert  $\mu_S$  dieser Verteilung entspricht dann dem Erwartungswert  $L_D$  für die Messung des gesuchten Analytgehaltes in der Probe, der bei einer Messung mit einer Wahrscheinlichkeit von  $(1-\beta)$  als Probenbeitrag interpretiert werden würde.

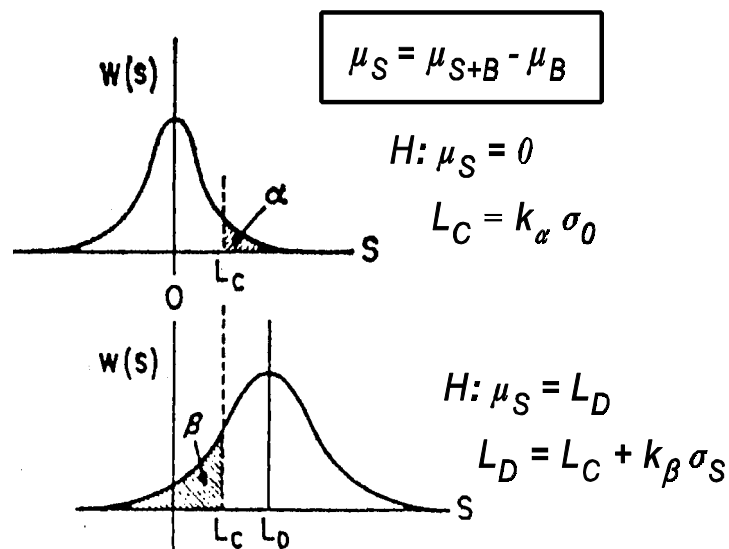


Abbildung 29: Ermittlung der kritischen Größen des Meßwertes aus [Cur68].

Für die jeweilige Fragestellung ergeben sich folgende kritische Größen des Meßwertes:

$$L_C = k_\alpha \sigma_0 \quad (15)$$

$$L_D = L_C + k_\beta \sigma_S \quad (16)$$

- mit  $L_C$ : Kritischer Meßwert, bei dessen Überschreitung ein Signal mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  als Probenbeitrag interpretiert wird  
 $L_D$ : Erwartungswert der Messung für einen Analytgehalt, der bei einer Messung mit einer Wahrscheinlichkeit  $(1-\beta)$  als Probenbeitrag interpretiert werden würde  
 $\sigma_0$ : Standardabweichung der Häufigkeitsverteilung der Untergrundwerte



- $\sigma_S$ : Standardabweichung der Häufigkeitsverteilung der Signalwerte
- $k_\alpha$ : Abszisse der standardisierten Normalverteilung
- $k_\beta$ : Abszisse der standardisierten Normalverteilung
- $\mu_S$ : Erwartungswert des Probenbeitrags
- $\mu_B$ : Erwartungswert des Untergrundes
- $\alpha$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art
- $\beta$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art

Es existieren zwei Normen des Deutschen Instituts für Normung (DIN), die sich mit dem Begriff des Nachweisvermögens in der Analytik beschäftigen: Die DIN 32645, die vom Arbeitsausschuß Chemische Terminologie (AchT) verfaßt wurde, und die DIN 25482 des Normenausschusses Kerntechnik (Nke). Dabei werden unter der Annahme verschiedener Verteilungsfunktionen im wesentlichen die in den Formeln 15 und 16 dargestellten kritischen Größen berechnet. Diese Größen werden zusammenfassend als statistische Kenngrößen oder Kennwerte bezeichnet. Die Begriffe für die einzelnen Größen, die in den verschiedenen Normen verwendet werden, unterscheiden sich voneinander bzw. sind sogar gegenläufig belegt. Der kritische Meßwert  $L_C$  und der Erwartungswert  $L_D$  entsprechen der Erkennungs- und Nachweisgrenze der DIN 25482, sowohl für Meßsignal als auch für abgeleitete Größen wie Gehalte. In der DIN 32645 sind nicht die Meßgrößen selbst, sondern die über die Kalibrationsgerade zugeordneten Gehalte in der Analysenprobe als Kennwerte festgelegt. Der dem kritischen Meßwert  $L_C$  entsprechende Gehalt in der Analysenprobe wird in dieser Norm als Nachweisgrenze bezeichnet, und derjenige Gehalt, der dem Erwartungswert  $L_D$  entspricht, heißt hier Erfassungsgrenze.

In der DIN 32645 werden die Begriffe Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze für die chemische Analytik definiert und Methoden zu deren Ermittlung unter Wiederholbedingungen innerhalb eines Laboratoriums festgelegt. Dazu wird zunächst der kritische Wert der Meßgröße aus der Unsicherheit des Leerwertes berechnet. Für die Bestimmung der Leerwertunsicherheit werden zwei Methoden beschrieben: Bei der Leerwertmethode wird die Leerwertunsicherheit durch wiederholte Messung einer Leerprobe ermittelt, während sie bei der Kalibriergeradenmethode indirekt aus Kalibrierdaten mit Gehalten in der Nähe der Nachweisgrenze bestimmt wird. Für Analysenmethoden, die keine korrekte Bestimmung der Unsicherheit des Leerwertes zulassen, muß die Kalibriergeradenmethode angewendet werden, während in allen anderen Fällen die Leerwertmethode vorzuziehen ist. Aus dem kritischen Wert der Meßgröße werden unter Verwendung der Kalibrierfunktion Nachweis- und Erfassungsgrenze berechnet. Die mathematischen Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der DIN 32645 sind: Unabhängige Meßwerte von Leerprobe bzw. aufgestockten Leerproben und Analysenprobe, annähernd

normalverteilte Meßwerte sowie nicht signifikant verschiedene Varianzen von Leerprobe und Analysenprobe (Homoskedastizität). Da weder bei mehrfacher Messung einer Leerprobe noch bei der Erstellung einer Kalibrationsgerade die Unsicherheit der Probenaufarbeitung berücksichtigt wird, liefert die DIN 32645 dabei nur Aussagen über das Nachweisvermögen der Analysetechnik selbst, nicht aber über das Nachweisvermögen der gesamten Methode vom Aufschluß bis zur eigentlichen Messung.

Der Anwendungsbereich der DIN 25482 ist die Kernstrahlungsmeßtechnik. Sie liefert Vorschriften zur Bestimmung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen für Kernstrahlungsmessungen auf Basis der Varianzen der Meßwerte. Diese lassen sich unmittelbar angeben, da die Meßwerte bei vernachlässigbarem Probenbeeinflussungseinfluß poissonverteilt sind und andernfalls die Verteilungen der Meßwerte Mischungen von Poissonverteilungen sind. Während die Teile 1 und 5 der DIN 25482 ausschließlich den zufälligen Charakter des radioaktiven Zerfalls und der Impulzzählung berücksichtigen, gehen in den Teil 6 auch die zufälligen Abweichungen ein, die sich bei der Probenbehandlung, bei der Messung von Serien gleichartiger Proben sowie aufgrund von nichtsystematischen Instabilitäten der Meßanordnung ergeben.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die statistischen Kenngrößen der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS und RNAA in festen Proben bestimmt. Dabei werden verschiedene DIN-Normen angewandt und die Ergebnisse jeweils diskutiert. Anschließend wird eine Berechnung der Kenngrößen für die Bestimmung von  $^{127}\text{I}$  in festen Proben mit RNAA bzw. Gesamtioid mit IC nach der jeweils am besten geeigneten Vorschrift durchgeführt. Die absoluten Kenngrößen für  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  bzw. Gesamtioid in festen Proben werden schließlich kurz zusammengestellt und daraus materialspezifische Kenngrößen für Boden, Sedimente, Schilddrüsen und Pflanzen ermittelt. Anhand der materialspezifischen Daten werden die verschiedenen Methoden noch einmal vergleichend diskutiert. Es folgt ein Abschnitt, in dem die Kenngrößen der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS in Wasserproben ermittelt werden. Eine Zusammenstellung aller berechneten Kenngrößen für  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  in allen gängigen Einheiten findet sich in Anhang C.

### **6.3.1 Kenngrößen der $^{129}\text{I}$ -Bestimmung in Feststoffen mit der AMS**

Die DIN 32645 eignet sich für die Ermittlung von Kenngrößen der AMS, da die mathematischen Voraussetzungen für die Gültigkeit der Norm erfüllt sind: Die Meßwerte von Leerprobe und Analysenprobe sind unabhängig voneinander. Außerdem ist die AMS zwar ein zählendes Verfahren mit poissonverteilten Signalwerten, aber die Zählraten im interessierenden Bereich sind in der

Regel hinreichend groß, um in guter Näherung durch eine Normalverteilung beschrieben werden zu können. Prinzipiell ist es so möglich, korrekte Leerwerte zu bestimmen, so daß die Leerwertmethode angewendet werden kann. Für die Herstellung der Leerprobe wird eine definierte, möglichst niedrige Menge Trägeriod (Woodward-Iod) eingesetzt und allen Probenaufarbeitungsschritten unterzogen, die auch eine Analysenprobe durchläuft. Man stellt nun allerdings fest, daß in einer solchen Leerprobe ein deutliches  $^{129}\text{I}$ -Signal auftritt. Aus Messungen größerer Mengen des verwendeten Trägeriods ohne Probenaufarbeitung erkennt man, daß dieses  $^{129}\text{I}$  aus den bei der Probenaufarbeitung verwendeten Reagenzien stammen muß. Da anthropogenes  $^{129}\text{I}$  in meßbaren Konzentrationen ubiquitär vorhanden ist, ist es praktisch unmöglich, diesen Blindwert zu unterdrücken. Trotzdem ist auch die mathematische Voraussetzung der Homoskedastizität erfüllt, weil Leerwert und zu erwartender Signalwert auf die gleiche Art erzeugt werden, nämlich durch die Messung der Signale ähnlicher Stoffportionen in einer vergleichbaren Matrix, die dieselbe Analysenprozedur durchlaufen haben [Hub94]. Der Blindwert ist typisch für die verwendete Probenaufarbeitungsmethode. Da sich die hier vorgestellten Berechnungen auf Blindwerte für die Aufarbeitung von festen Probenmaterialien beziehen, sind die Kenngrößen, die aus diesen Blindwerten ermittelt werden, nicht gültig für AMS-Messungen mit anderen Probenvorbehandlungsmethoden, z.B. bei der Wasseranalytik.

Da die DIN 32645 nicht die Unsicherheit der Probenaufarbeitung und somit auch nicht die Schwankungen der bei der Probenaufarbeitung jeweils auftretenden Blindwerte erfaßt, muß ein Vergleich mit Kenngrößen unter Einbeziehung des Probenvorbehandlungseinflusses vorgenommen werden, um die Aussagekraft der Kennwerte nach DIN 32645 zu prüfen. Es muß vor allem ausgeschlossen werden, daß die Unsicherheit der Blindwerte, die bei der Probenaufarbeitung jeweils auftreten, noch von anderen Faktoren außer der Unsicherheit der Probenaufarbeitung verursacht werden. Dies könnte zum Beispiel durch eine unentdeckte, veränderliche Kontaminationsquelle geschehen. Da die AMS wie die Kernstrahlungsmessungen ein zählendes Verfahren mit poissonverteilten Meßwerten ist, kann die Ermittlung der Kenngrößen mit Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses in Anlehnung an die DIN 25482 Teil 6 erfolgen.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die absoluten Kenngrößen der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung sowie die Kenngrößen der Isotopenverhältnisbestimmung mit der AMS nach DIN 32645 berechnet. Es schließt sich eine Bestimmung der Kenngrößen in Anlehnung an DIN 25482 Teil 6 an, und schließlich werden die Ergebnisse der verschiedenen Berechnungsvorschriften verglichen und bewertet.

### 6.3.1.1 Kenngrößen ohne Berücksichtigung der Probenvorbehandlung

Die Nachweisgrenze  $x_{NG}$  und die Erfassungsgrenze  $x_{EG}$  werden nach Abschnitt 13 der DIN 32645 anhand der Leerwertmethode berechnet:

$$x_{NG} = \frac{S_L}{b} t_{f;\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad (17)$$

$$x_{EG} = x_{NG} + \frac{S_L}{b} t_{f;\beta} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad (18)$$

( $f = n - 1$  Freiheitsgrade)

- mit:
- $S_L$ : Standardabweichung der Meßwerte der Leerprobe
  - $b$ : Steigung der Kalibriergeraden
  - $f$ : Anzahl der Freiheitsgrade
  - $\alpha$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art
  - $\beta$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art
  - $t_{f;\alpha}$ : Quantil der t-Verteilung
  - $t_{f;\beta}$ : Quantil der t-Verteilung
  - $m$ : Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
  - $n$ : Anzahl der Messungen bei der Bestimmung des Leerwertes

Für die Berechnung der Standardabweichung der Leerwerte wurden die Messungen am Blank RV9 verwendet (Tab. 17).

Die Steigung  $b$  der Kalibrationsgeraden für diese Messung beträgt:

$$b = 0,28 \cdot \left[ \left( \frac{\text{Imp. } 129I}{\text{Imp. } 127I} \right) / \left( \frac{129I}{127I} \right) \right] \quad (19)$$

**Tabelle 17:** Wiederholmessungen an einer Leerprobe (AMS-Messung 10/95, Trägerzusatz 5,28 mg Woodward-Iod).

Meßwert ( $10^{-13}$ Imp. $^{129}\text{I}/\text{Imp. } ^{127}\text{I}$ )
1,08
1,33
0,67
0,92
1,26
Mittelwert: $1,05 \pm 0,27$

Für dreimalige Wiederholmessung einer Analysenprobe und 5 % Wahrscheinlichkeit für einen Fehler 1. Art und 2. Art ergeben sich:

$$\begin{aligned} \text{Nachweisgrenze:} & \quad 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ At. } ^{129}\text{I}/\text{At. } ^{127}\text{I} \\ \text{Erfassungsgrenze:} & \quad 3,0 \cdot 10^{-13} \text{ At. } ^{129}\text{I}/\text{At. } ^{127}\text{I} \end{aligned}$$

Die so ermittelten Kenngrößen gelten aber nur für Messungen, bei denen exakt dieselbe Menge  $^{127}\text{I}$ -Träger zugesetzt wurde wie bei der untersuchten Leerprobe. Wird mehr Trägerisotop verwendet, so werden die Kenngrößen der Isotopenverhältnisse kleiner. Um allgemeingültige Werte zu erhalten, werden daher durch Multiplikation der in Massenverhältnisse umgerechneten Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mit der Trägerisotopmenge im Blank (5,28 mg) die Kenngrößen als  $^{129}\text{I}$ -Mengen berechnet:

Kenngrößen $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS (DIN 32645)	
Nachweisgrenze	$7,9 \cdot 10^{-16} \text{ g } ^{129}\text{I} \triangleq 5,2 \text{ nBq } ^{129}\text{I}$
Erfassungsgrenze	$1,6 \cdot 10^{-15} \text{ g } ^{129}\text{I} \triangleq 10 \text{ nBq } ^{129}\text{I}$

### 6.3.1.2 Kenngrößen des Isotopenverhältnisses $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$

Die absoluten Kenngrößen, die im vorigen Abschnitt berechnet wurden, geben die mindestens notwendige absolute Menge an  $^{129}\text{I}$  an, die nach der Probenaufarbeitung in der AMS-Probe

vorhanden sein muß, um vom  $^{129}\text{I}$  aus dem Chemikalienblindwert unterschieden werden zu können. Beim Zusatz von größeren Mengen Trägeriod muß jedoch zusätzlich der  $^{129}\text{I}$ -Gehalt des Trägeriods berücksichtigt werden. Die Grenzen des möglichen Trägerzusatzes sind dann gegeben durch die Unterscheidbarkeit des  $^{129}\text{I}$  aus der Probe vom  $^{129}\text{I}$  aus dem Träger. Die Berechnung der Kenngrößen der Isotopenverhältnisbestimmung wird in Anlehnung an DIN 32645 durchgeführt. Dazu wird zunächst die Standardabweichung von drei Meßwerten für das Isotopenverhältnis in Woodward-Iod, gemessen von drei verschiedenen Laboratorien [Rob97a], bestimmt. Die so berechnete Standardabweichung wird dann in Formel 17 und 18 anstelle des Quotienten aus Standardabweichung der Leerwerte  $S_L$  und Steigung der Kalibrationsgeraden  $b$  eingesetzt. Die DIN 32645 ist dabei nur eingeschränkt gültig, da zum einen die Zählraten für  $^{129}\text{I}$  pro Meßintervall bei 0 bis 2 Impulsen liegen und die Poissonverteilung nicht mehr durch eine Gaussverteilung angenähert werden kann und da zum anderen Messungen unter Vergleichsbedingungen, d.h. in mehreren Laboratorien, zugrunde gelegt werden. Die DIN 32645 bezieht sich aber nur auf Wiederholbedingungen, d.h. Messungen innerhalb eines Laboratoriums. Da die Standardabweichung, die sich unter Vergleichsbedingungen ergibt, in der Regel wesentlich größer ist als die, die man bei Wiederholbedingungen erhält, sollte die Anwendung der DIN 32645 hier konservative Werte liefern. Der Fehler, den man bei Näherung der Poissonverteilung durch eine Normalverteilung macht, läßt sich nach oben abschätzen, indem man den extrem ungünstigen Fall annimmt, daß nur ein Impuls im Meßintervall gemessen wird.

In der Tabelle 1 der DIN 25482 Teil 1 sind Formeln zur Berechnung der Erkennungsgrenze für Poissonverteilung und für Näherung durch eine Normalverteilung angegeben. Nimmt man gleichlange Meßintervalle für Probe und Untergrund an, so ist die Erkennungsgrenze für einen Impuls pro Meßintervall für Poissonverteilung 1,7 mal so groß wie die Erkennungsgrenze für Normalverteilung. Multipliziert man die Kenngrößen, die man bei Anwendung der DIN 32645 erhält, mit diesem Faktor, so erhält man insgesamt realistische Kenngrößen. Es wird wiederum eine Fehlerwahrscheinlichkeit von 5 % für den Fehler 1. Art und 2. Art sowie dreifache Wiederholmessung einer Probe angenommen. Als Kenngrößen für das Isotopenverhältnis aus  $^{129}\text{I}$  (Probe + Blindwert + Träger) und  $^{127}\text{I}$  (Träger) erhält man dann:

<b>Kenngrößen <math>^{129}\text{I}/^{127}\text{I}</math> mit AMS (DIN 32645)</b>	
Nachweisgrenze	$7,7 \cdot 10^{-14} \text{ }^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$
Erfassungsgrenze	$1,6 \cdot 10^{-13} \text{ }^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$

Selbst wenn also genügend  $^{129}\text{I}$  in der Probe für die Unterscheidung vom  $^{129}\text{I}$ -Blindwert aus den Chemikalien vorhanden ist, müssen bei einem Trägerzusatz die Kenngrößen des Isotopenverhältnisses beachtet werden, damit das  $^{129}\text{I}$  aus der Probe auch vom  $^{129}\text{I}$  aus dem Trägerisotop unterschieden werden kann. Verwendet man ein anderes Trägerisotop als Woodward-Iod, so müssen natürlich die Kenngrößen des Isotopenverhältnisses neu bestimmt werden.

### 6.3.1.3 Einfluß der Probenaufarbeitung und der Blindwertschwankung

Da den Kernstrahlungsmessungen als zählenden Verfahren dieselbe Statistik zugrunde liegt wie den massenspektrometrischen Methoden, können Teile der DIN 25482 eingeschränkt auch für die AMS angewandt werden. Anhand des Teil 6 der DIN 25482 lassen sich für die AMS Erkennungs- und Nachweisgrenzen unter Berücksichtigung des Einflusses der Probenaufarbeitung berechnen. Weil nicht alle Daten, die für eine Bestimmung der Kenngrößen nach Tabelle 1 der DIN 25482 Teil 6 benötigt werden, bekannt sind, wird Tabelle 2 der DIN 25482 Teil 6 verwendet, nach der die Erkennungsgrenze  $R_n^*$  und die Nachweisgrenze  $Q_n^*$  mit verminderter Zuverlässigkeit anhand der Varianzen der Meßwerte berechnet werden können:

$$R_n^* = t_{1-\alpha, f} \sqrt{\frac{1}{f} \left( \frac{1}{n_0} + \frac{1}{n_b} \right) [(n_0 - 1) s_0^2 + (n_b - 1) s_b^2]} \quad (20)$$

$$Q_n^* = \left[ t_{1-\alpha, f} + k_{1-\beta} \sqrt{1 + \frac{t_{1-\alpha, f}}{2f}} \right] \cdot \sqrt{\frac{\sigma_0^2}{n_b} + \frac{\sigma_b^2}{n_0}} \quad (21)$$

$$(f = n_0 + n_b - 2 \text{ Freiheitsgrade})$$

- mit  $n_0$ : Anzahl der Blindproben  
 $n_b$ : Anzahl der Proben  
 $s_0^2$ : Varianz der Nulleffektzählraten (Schätzwert für  $\sigma_0^2$ )  
 $s_b^2$ : Varianz der Bruttoeffektzählraten (Schätzwert für  $\sigma_b^2$ )  
 $\alpha/\beta$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1./2. Art  
 $f$ : Anzahl der Freiheitsgrade  
 $t_{1-\alpha, f}$ : Quantil der t-Verteilung

Die Zählraten werden für das vorliegende Problem zweckmäßigerweise nicht in Impulsen  $^{129}\text{I}$  pro Zeit sondern in Impulsen  $^{129}\text{I}$  pro Impuls  $^{127}\text{I}$  angegeben. Die Varianz der Nulleffektzählraten wurde aus der Messung von sechs Leerproben (je 5,28 mg Trägeriod) ermittelt; die Werte sind in Tab. 18 aufgeführt.

**Tabelle 18:** Leerwertmessungen AMS 10/95, je 5,28 mg Trägerzusatz (Woodward-Iod).

Bezeichnung	Meßwerte ( $10^{-13}$ Imp. $^{129}\text{I}/\text{Imp. } ^{127}\text{I}$ )
BLRV1	0,92
BLRV3	1,11
BLRV5	1,39
BLRV7	1,47
BLRV9	1,51
BLRV11	0,74
Mittelwert	$1,19 \pm 0,32$

Zur Berechnung der Varianz der Bruttoeffektzählrate sollten Proben verwendet werden, deren Analytgehalte möglichst nahe an der Nachweisgrenze liegen, um realistische Werte für diesen Bereich zu liefern. Da keine geeigneten Proben für eine Mehrfachbestimmung zur Verfügung standen, wird für eine Abschätzung eine Probe angenommen, die nach der Probenaufarbeitung einen  $^{129}\text{I}$ -Gehalt hat, der an der Erfassungsgrenze nach DIN 32645 liegt. Das  $^{129}\text{I}$  in einer solchen Probe setzt sich aus  $^{129}\text{I}$  aus den Chemikalien ( $1,98 \cdot 10^{-15}$  g) sowie aus  $^{129}\text{I}$  aus der Probe ( $1,58 \cdot 10^{-15}$  g, entspricht der Erfassungsgrenze) und aus dem Trägeriod (Isotopenverhältnis  $7,4 \cdot 10^{-14}$  g  $^{129}\text{I}/\text{g } ^{127}\text{I}$ ) zusammen. Nimmt man einen Zusatz von 5,28 mg Trägeriod an, so erhält man als Isotopenverhältnis in einer solchen AMS-Probe  $6,7 \cdot 10^{-13}$  g  $^{129}\text{I}/\text{g } ^{127}\text{I}$ . Mit Formel 19 kann auf den entsprechenden Signalwert in einer solchen Probe umgerechnet werden. Zur Ermittlung der Wiederholstandardabweichung  $S_{ges}$  für den Meßwert der Probe wird die relative Standardabweichung der Probenaufarbeitung  $S_p$  ( $< 6,2$  %, siehe Kap. 6.1), und die relative Standardabweichung der AMS-Messung  $S_{AMS}$  für Messungen an der Erfassungsgrenze (16,4 %) nach Formel 22 quadratisch addiert:

$$S_{ges} = \sqrt{S_{AMS}^2 + S_p^2} \quad (22)$$



Es ergibt sich für die fiktive Probe ein Signalwert von  $1,88 \cdot 10^{-13}$  Imp.  $^{129}\text{I}/\text{Imp. } ^{127}\text{I}$  mit einer Standardabweichung von 17,5 %. Um eine konservative Abschätzung zu machen, werden nur zwei gemessene Probenaliquots angenommen. Für einen Fehler 1. Art und 2. Art von jeweils 5 % ergeben sich damit folgende Kenngrößen:

$$\begin{aligned} \text{Erkennungsgrenze:} & \quad 5,1 \cdot 10^{-14} \text{ Imp. } ^{129}\text{I}/\text{Imp. } ^{127}\text{I} \\ \text{Nachweisgrenze:} & \quad 9,7 \cdot 10^{-13} \text{ Imp. } ^{129}\text{I}/\text{Imp. } ^{127}\text{I} \end{aligned}$$

Um diese Kenngrößen mit den Kenngrößen nach DIN 32645 vergleichen zu können, wird anhand von Formel 19 von den Signalwerten auf Gehalte umgerechnet. Es ergeben sich folgende Kenngrößen:

$$\begin{aligned} \text{Erkennungsgrenze:} & \quad 1,8 \cdot 10^{-13} \text{ } ^{129}\text{I}/^{127}\text{I} \\ \text{Nachweisgrenze:} & \quad 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ } ^{129}\text{I}/^{127}\text{I} \end{aligned}$$

Man erhält wiederum allgemeingültige Werte, indem auf Massenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  umgerechnet und mit der zugesetzten Trägeriodmenge (je 5,28 mg) multipliziert wird:

<b>Kenngrößen <math>^{129}\text{I}</math>-Bestimmung mit AMS (DIN 25482 Teil 6)</b>	
Erkennungsgrenze	$9,6 \cdot 10^{-16} \text{ g } ^{129}\text{I} \triangleq 6,2 \text{ nBq } ^{129}\text{I}$
Nachweisgrenze	$1,8 \cdot 10^{-15} \text{ g } ^{129}\text{I} \triangleq 12 \text{ nBq } ^{129}\text{I}$

Die so berechneten Kenngrößen, bei denen der Einfluß der durch die Probenvorbehandlung verursachten Schwankungen von Proben- und Blindwerten eingeht, sind geringfügig höher als die Kenngrößen nach DIN 32645. Die DIN 32645 liefert also für die Bestimmung von  $^{129}\text{I}$ -Gehalten realistische, aber aufgrund der nicht berücksichtigten Probenaufarbeitungsfehler etwas zu kleine Kenngrößen.

Die Unsicherheit der bei der Probenaufarbeitung entstehenden Blindwerte (Tab. 17) ist von ähnlicher Größe wie die Unsicherheit von wiederholten Messungen an einer einzigen Blindprobe (Tab. 18). Das läßt darauf schließen, daß die durch die Probenaufarbeitung verursachte Schwankung von Blindwerten und Probenwerten dieselben Ursachen hat. Treten keine anderen Störungen wie neue Kontaminationsquellen oder extrem heterogene Proben auf, so kann das Nachweis-

vermögen der AMS für  $^{129}\text{I}$  mit den absoluten Erkennungs- und Nachweisgrenzen in Anlehnung an DIN 25482 Teil 6 und den Nachweis- und Erfassungsgrenzen für das Isotopenverhältnis in Anlehnung an DIN 32645 zuverlässig beschrieben werden. Da die Varianz der Probensignale für die Berechnung nach DIN 25482 Teil 6 nur abgeschätzt wurde, sollte eine Überprüfung anhand gemessener Proben erfolgen. Bei Untersuchungen im Rahmen der Qualitätssicherung (Kap. 6.5) hat sich gezeigt, daß das Standardreferenzmaterial San-Joaquin soil (NIST SRM-2509) wegen seiner niedrigen  $^{129}\text{I}$ -Konzentration hierfür gut geeignet wäre.

### **6.3.2 Kenngrößen der $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit RNAA**

Die DIN 25482 Teil 5 ist diejenige Norm, die sich am besten für die Ermittlung von Kenngrößen der RNAA eignet. Da hier, ähnlich wie bei der DIN 32645, das Problem besteht, daß die Unsicherheiten der Probenaufarbeitung nicht berücksichtigt werden, werden in den folgenden Abschnitten die Kenngrößen der RNAA für  $^{129}\text{I}$  sowohl nach DIN 25482 Teil 5 als auch in Anlehnung an DIN 25482 Teil 6 berechnet und die Ergebnisse diskutiert. Es soll aber angemerkt werden, daß der Teil 6 der DIN 25482 nicht für eine Anwendung bei der RNAA vorgesehen ist, so daß die Ergebnisse kritisch zu betrachten sind.

Was die Eignung der DIN 32645 für die RNAA angeht, so ist die Leerwertmethode nicht verwendbar, da es (außer bei Vorliegen eines meßbaren Blindwertes) nicht möglich ist, korrekte Leerwerte zu bestimmen. Die Anwendung der Kalibriergeradenmethode aber ist nur sinnvoll, wenn Probe und Standards die gleiche Zusammensetzung haben. Da dies bei den am ZSR verwendeten Standards nicht der Fall ist und diese im Gegensatz zu den Proben wenig Störnuklide enthalten, würde man zu kleine Nachweisgrenzen ermitteln. Die Herstellung und Messung von Standards mit realistischer Matrix erfordert aber einen nicht vertretbaren Meßaufwand, so daß auf eine Bestimmung der Kennwerte nach DIN 32645 für die RNAA verzichtet wurde.

#### **6.3.2.1 Kenngrößen ohne Berücksichtigung der Probenaufarbeitung**

Es wurden Kenngrößen für sieben repräsentative Bodenproben ermittelt. In Tab. 19 sind die Daten der beiden Proben mit den kleinsten bzw. größten Erkennungs- und Nachweisgrenzen aufgeführt.

**Tabelle 19:** Daten zur Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen für  $^{129}\text{I}$  mit RNAA anhand des 536-keV-Peaks des  $^{130}\text{I}$ .

Probenbezeichnung	Steigung der Kalibrationsgeraden (Imp·h <sup>-1</sup> ·Bq <sup>-1</sup> )*	Erkennungsgrenze		Nachweisgrenze	
		(Imp. in 18h)	(Imp·h <sup>-1</sup> )*	(Imp. in 18h)	(Imp·h <sup>-1</sup> )*
Barashevka I 3-5cm	2,105·10 <sup>6</sup>	625	55,15	1253	110,56
Nemirovka II 5-10cm B	2,545·10 <sup>6</sup>	229	20,21	461	40,68

\* Bezugszeitpunkt ist der Beginn der Probenmessung.

Die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenze wurde mit Hilfe der Programme GAM-MAENV und ENV [Hoe96] für den 536-keV-Peak des  $^{130}\text{I}$  durchgeführt. Dieses Programm berechnet die Erkennungsgrenze  $R_n^*$  und die Nachweisgrenze  $Q_n^*$  aus dem Untergrund an der Peakposition anhand der genauen Formeln in Tabelle 1 der DIN 25482 Teil 5:

$$R_n^* = \frac{k_{1-\alpha}^2}{2t} \frac{b}{2l} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4R_0 t}{k_{1-\alpha}^2} \frac{2l}{b} \left( 1 + \frac{2l}{b} \right)} \right] \quad (23)$$

$$Q_n^* = (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{\frac{Q_0}{t} \left( 1 + \frac{b}{1l} \right) + \frac{1}{4t} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \left( 1 + \frac{b}{2l} \right)} \quad (24)$$

- mit
- $b$ : Anzahl der Kanäle im interessierenden Bereich des Spektrums
  - $l$ : Jeweilige Länge einer der beiden Bereiche zur Ermittlung des Untergrunds
  - $t$ : Meßdauer
  - $R_0$ : Untergrundzählrate
  - $Q_0$ : Erwartungswert der Untergrundzählrate
  - $k_{1-\alpha}$ : Quantil der standardisierten Normalverteilung
  - $k_{1-\beta}$ : Quantil der standardisierten Normalverteilung
  - $\alpha$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art
  - $\beta$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art

Die ausgegebenen Werte sind Erkennungs- und Nachweisgrenzen für eine 18-stündige Messung, zeitgleich mit der Probenmessung, in Impulsen pro 18 Stunden. Nach der Berechnung der Impulsrate zu Beginn der Probenmessung wurden diese Werte anhand der Kalibrationsgeraden, die aus den  $^{129}\text{I}$ -Standards ermittelt wird, in die entsprechenden  $^{129}\text{I}$ -Aktivitäten umgerechnet. Dadurch erhält man die den Kenngrößen entsprechenden Gehalte, die sich direkt mit den Kenngrößen der AMS vergleichen lassen. Der Fehler, den man durch die Verwendung fehlerbehafteter Standards bei der Umrechnung zusätzlich macht, soll hier als vernachlässigbar klein angesehen werden. Es ergeben sich folgende Werte:

<b>Kenngrößen <math>^{129}\text{I}</math>-Bestimmung mit RNAA (DIN 25482 Teil 5)</b>	
Erkennungsgrenze	7,9 bzw. 26 $\mu\text{Bq } ^{129}\text{I}$
Nachweisgrenze	16 bzw. 53 $\mu\text{Bq } ^{129}\text{I}$

### 6.3.2.2 Einfluß der Probenaufarbeitung

Die Kennwerte, die sich für zwei repräsentative Bodenproben mit unterschiedlich hohem Untergrund im Spektrum nach DIN 25482 Teil 5 ergeben, können sich um mehr als einen Faktor zwei unterscheiden. In diesem Abschnitt soll ermittelt werden, ob der Untergrund im Spektrum tatsächlich der limitierende Faktor für das Nachweisvermögen der RNAA ist, oder ob dieser Effekt durch die Unsicherheiten der Probenaufarbeitung überdeckt wird. Dazu werden die Kenngrößen mit Berücksichtigung der Probenaufarbeitung nach Teil 6 der DIN 25482 bestimmt.

Um diese Norm allerdings für die RNAA anwenden zu können, müssen einige Besonderheiten der RNAA berücksichtigt werden: Die DIN 25482 Teil 6 geht nämlich davon aus, daß die Varianz der Null- und Bruttoeffektzählraten von Messungen an mehreren Aliquots bzw. Leerproben nur durch Unsicherheiten der Probenaufarbeitung oder durch Geräteinstabilitäten sowie durch die statistische Unsicherheit der Messung selbst hervorgerufen werden. Bei der RNAA zeigen sich Unsicherheiten der Probenaufarbeitung aber nur in der Varianz der Nettozählraten von Messungen an mehreren Aliquots bzw. Leerproben. Die Varianz der Untergrundzählraten dieser Messungen hingegen, die ja auch in die Varianz der Nulleffekt- und Bruttozählrate eingeht, wird durch unterschiedliche Konzentrationen an Störnukliden in der Probe, durch unterschiedliche Neutronenflüsse bei der Aktivierung und durch unterschiedliche Effektivitäten bei der radiochemischen Reinigung hervorgerufen. An die Stelle der Standardabweichung der Bruttoeffektzählraten wird daher die Varianz der  $^{129}\text{I}$ -Mengen (das entspricht der Varianz der Netto-

effektzählraten des  $^{130}\text{I}$ ) in zwei (gleich großen) untersuchten Aliquots einer Bodenprobe (Nemirovka II) gesetzt (Daten siehe Tab. 20).

Nachdem nun bereits die Varianz der Bruttoeffektzählraten durch die Varianz der Nettoeffektzählraten von Messungen an mehreren Aliquots einer Probe ersetzt wurde, läge es nahe, die Varianz der Untergrundzählraten durch die Varianz der Nettoeffektzählraten von Messungen an mehreren Leerproben zu ersetzen. Dies ist aber nicht möglich, da die  $^{129}\text{I}$ -Gehalte in Blindproben (siehe Kapitel 6.2) unter der Erkennungsgrenze der RNAA nach DIN 25482 Teil 5 liegen und somit kein Nettoeffekt vorhanden ist.

**Tabelle 20:**  $^{129}\text{I}$ -Menge in zwei Aliquots der Bodenprobe Nemirovka II 5-10cm.

Probenbezeichnung	$^{129}\text{I}$ -Menge ( $\mu\text{Bq} / 40 \text{ g Probe}$ )
Nemirovka II 5-10cm A	35,8
Nemirovka II 5-10cm B	47,7
Mittelwert	$41,8 \pm 8,4$
Varianz	70,6

Als Ersatzwert für die Standardabweichung der Nulleffektzählraten wird daher die Standardabweichung von Meßwerten an der Erkennungsgrenze (DIN 25482 Teil 6) verwendet. Die Kenngrößen für die Messungen A und B der hier untersuchten Probe Nemirovka II 5-10cm sind in Tab. 21 angegeben; sie wurden berechnet wie in Abschnitt 6.3.2.1.

**Tabelle 21:** Kenngrößen nach DIN 25482 Teil 5 für die Messungen A und B an zwei Aliquots der Probe Nemirovka II 5-10cm (für die 536 keV-Linie).

Probenbezeichnung	Erkennungsgrenze ( $\mu\text{Bq } ^{129}\text{I}$ )	Nachweisgrenze ( $\mu\text{Bq } ^{129}\text{I}$ )
Nemirovka II 5-10cm A	18	36
Nemirovka II 5-10cm B	7,9	16

Es wird angenommen, daß die relative Standardabweichung für Mehrfachmessungen an der Erkennungsgrenze gleich der relativen Standardabweichung der Probenmessungen aus Tab. 20 ist. Da sich die Kenngrößen für die beiden Aliquots der Probe unterscheiden, wird der höhere

Wert zugrunde gelegt. Um eine konservative Abschätzung zu erhalten, wird außerdem von zwei Messwerten an der Erkennungsgrenze ausgegangen.

Läßt man eine Fehlerwahrscheinlichkeit von 5 % für den Fehler 1. Art und 2. Art zu, so ergibt sich aus den Formeln 20 und 21:

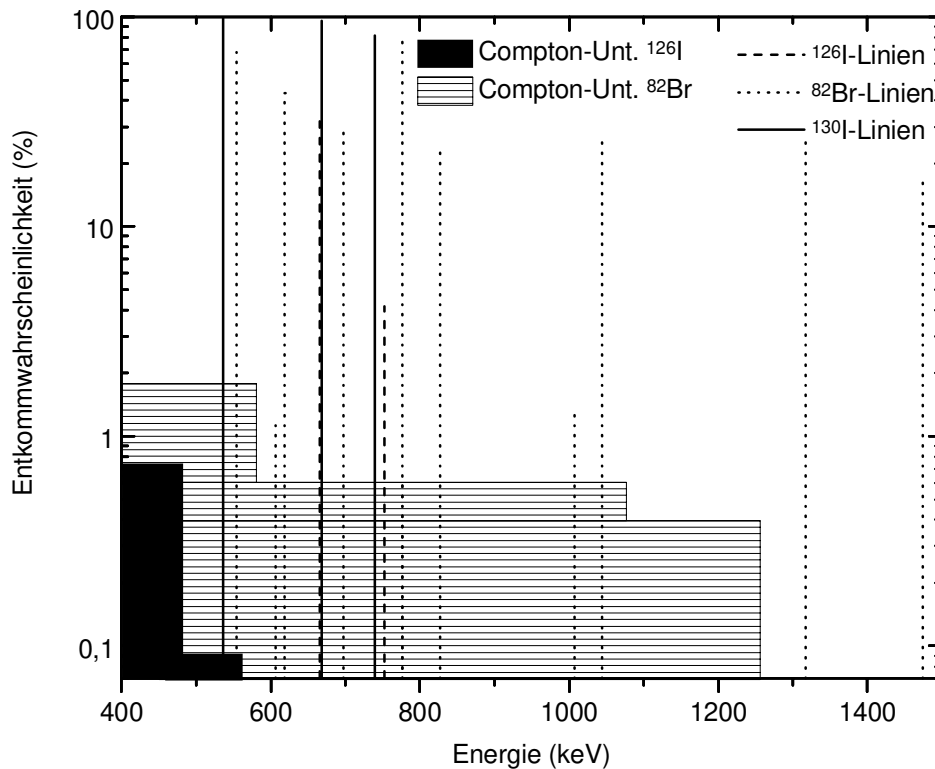
<b>Kenngrößen <sup>129</sup>I-Bestimmung mit RNAA (DIN 25482 Teil 6)</b>	
Erkennungsgrenze	19 µBq
Nachweisgrenze	33 µBq

Die so ermittelten Kenngrößen mit Berücksichtigung des Probenbeeinflussungseinflusses liegen für die beiden untersuchten Aliquots zwischen den nach DIN 25482 Teil 5 ermittelten Kenngrößen für die beiden Messungen (Tab. 21). Damit könnten sowohl die Unsicherheit der Probenaufarbeitung als auch der hohe Untergrund durch Störnuklide die Kenngrößen bestimmen.

### 6.3.2.3 Einfluß von <sup>126</sup>I und <sup>82</sup>Br

Um entscheiden zu können, ob die Probenaufarbeitung oder der durch Störnuklide verursachte hohe Untergrund im Spektrum das Nachweisvermögen der RNAA bestimmt, wird in diesem Abschnitt untersucht, ob es eine Korrelation zwischen den Zählraten von Störnukliden und den Kenngrößen nach DIN 25482 Teil 5 gibt. Bei einem positiven Befund wäre gezeigt, daß die Probenaufarbeitung nicht der limitierende Faktor für das Nachweisvermögen ist.

Für die Untersuchung wurden die Spektren von sieben Bodenproben aus der Routineanalytik der RNAA, von 2 Bodenproben mit Trägeriodzusatz und von einer Seetangprobe mit sehr hoher <sup>127</sup>I-Konzentration herangezogen. In den untersuchten Spektren waren praktisch alle Linien mit mehr als 10 000 Impulsen Nettoinhalt den Nukliden <sup>82</sup>Br oder <sup>126</sup>I zuzuordnen. In Abb. 30 sind die Lagen und relativen Größen der Hauptlinien von <sup>130</sup>I und den potentiellen Störnukliden <sup>126</sup>I und <sup>82</sup>Br dargestellt. Man erkennt, daß der Compton-Untergrund des <sup>82</sup>Br sowohl die 536-keV-Linie als auch die 739-keV-Linie des <sup>130</sup>I stört. Der Compton-Untergrund des <sup>126</sup>I dagegen betrifft nur die 536 keV-Linie.

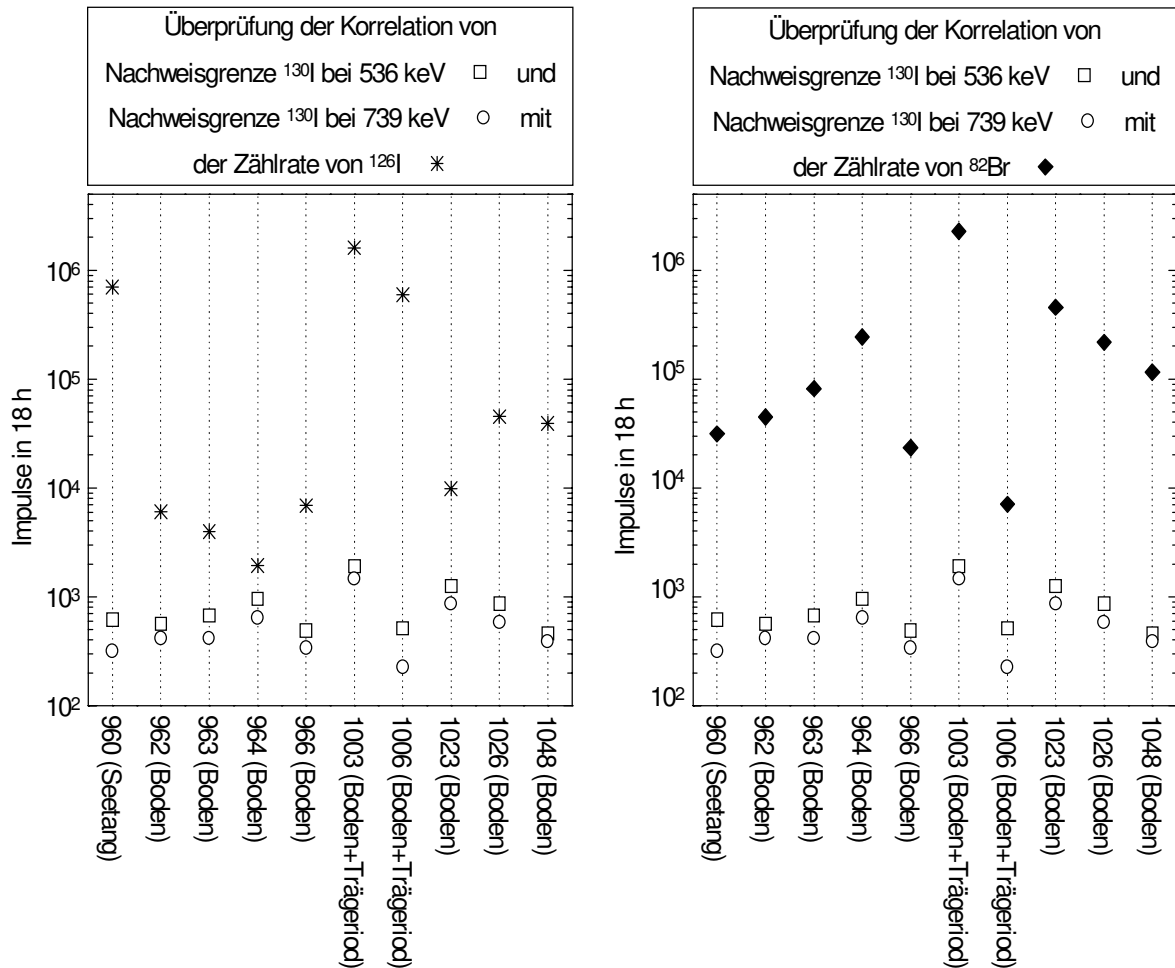


**Abbildung 30:** Lage und rel. Größe der Linien von  $^{126}\text{I}$ ,  $^{82}\text{Br}$  und  $^{130}\text{I}$  mit Compton-Untergrund der Linien von  $^{126}\text{I}$  und  $^{82}\text{Br}$ , die eine Entkommwahrscheinlichkeit von  $> 1\%$  haben.

In Abb. 31 sind die Nachweisgrenzen (DIN 25482 Teil 5) für  $^{130}\text{I}$  in Impulsen pro 18 h zusammen mit den Nettozählraten pro 18 h der Hauptlinie von  $^{82}\text{Br}$  bzw.  $^{126}\text{I}$  dargestellt. Wie oben schon erläutert, sollte sich eine Störung durch  $^{126}\text{I}$  nur auf den 536 keV-Peak auswirken. Tatsächlich ist bei den Proben 960 (Seetang) und 1006 (Boden mit Trägeriod), die beide sehr hohe  $^{126}\text{I}$ -Zählraten, aber nur kleine  $^{82}\text{Br}$ -Zählraten im Spektrum aufweisen, die Nachweisgrenze für 536 keV im Vergleich zur Nachweisgrenze für 739 keV erhöht. Das Verhältnis von Nachweisgrenze 536 keV zu Nachweisgrenze 739 keV beträgt bei diesen Proben 2,28 (Probe 1006) bzw. 1,95 (Probe 960), während es für die anderen Proben bei nur  $1,42 \pm 0,13$  liegt.

Die Nachweisgrenzen für  $^{130}\text{I}$  sind deutlich mit den  $^{82}\text{Br}$ -Nettoimpulsen korreliert, wobei die Korrelation für den 536-keV-Peak nicht immer so deutlich ist wie für den 739-keV-Peak. Das ist darauf zurückzuführen, daß der 536-keV-Peak zusätzlich noch durch den  $^{126}\text{I}$ -Untergrund gestört wird. Die Untergrundanhebung durch  $^{82}\text{Br}$  ist aufgrund der sehr ungünstigen Lage der beiden

Hauptpeaks aber wesentlich stärker als durch  $^{126}\text{I}$ . Nachdem  $^{82}\text{Br}$  als wichtigstes Störnuklid identifiziert wurde, sollte die nächste Maßnahme die Entwicklung einer effektiveren Bromabtrennung vor oder nach der Bestrahlung sein, um das Nachweisvermögen der RNAA zu verbessern.



**Abbildung 31:** Überprüfung der Korrelation der Nachweisgrenzen für die 536-keV-Linie ( $\square$ ) und die 739-keV-Linie ( $\circ$ ) des  $^{130}\text{I}$  (jeweils als Zählraten im Spektrum) mit den Zählraten von  $^{126}\text{I}$  ( $*$  im linken Bild) bzw.  $^{82}\text{Br}$  ( $\blacklozenge$  im rechten Bild).

#### 6.3.2.4 Kenngrößen des Isotopenverhältnisses $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$

Aus der  $^{127}\text{I}$ -Menge in einer Seetangprobe (Probe 960, siehe Abb. 31) und der Nachweisgrenze (DIN 25482 Teil 5, 739 keV) für  $^{129}\text{I}$  aus dem entsprechenden Spektrum läßt sich ein kleinstes



noch bestimmbares Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $4,5 \cdot 10^{-10}$  in einer Probe mit wenig  $^{82}\text{Br}$  angeben. Da für dieses Isotopenverhältnis die Störung der 536-keV-Linie durch  $^{126}\text{I}$  noch sehr gering ist und da außerdem bei 739 keV eine von  $^{126}\text{I}$  ungestörte Linie des  $^{130}\text{I}$  zur Auswertung genutzt werden kann, lassen sich theoretisch auch noch wesentlich kleinere Isotopenverhältnisse mit der RNAA bestimmen. Praktisch wird die Nachweisbarkeit von  $^{129}\text{I}$  bei sehr kleinen Isotopenverhältnissen durch die zur Verfügung stehende Probenmenge und damit die insgesamt vorhandene  $^{129}\text{I}$ -Menge eingeschränkt werden bzw. durch die Menge an Störnukliden, die mit einer sehr großen Probenmenge mit eingeschleppt werden.

### 6.3.3 Kenngrößen der $^{127}\text{I}$ -Bestimmung mit RNAA

Aus den oben schon diskutierten Gründen ist die DIN 25482 Teil 5 am besten für die Bestimmung der Kenngrößen der  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung mit der RNAA geeignet. Es wurden dieselben Bodenproben untersucht wie bei Bestimmung der Kenngrößen der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit der RNAA. Es zeigte sich, daß das Verhältnis der Nachweisgrenze für  $^{129}\text{I}$  zur Nachweisgrenze für  $^{127}\text{I}$  in allen Proben etwa gleich war, so daß man davon ausgehen kann, daß auch bei der  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung der  $^{82}\text{Br}$ -Untergrund der limitierende Faktor ist. In Tab. 22 sind die Proben Nemirovka II 5-10cm B und Baraschewka I 3-5cm aufgeführt, da diese wiederum die niedrigsten bzw. höchsten Kenngrößen aller untersuchten Proben aufwiesen. Die Kenngrößen wurden aus den Formeln 23 und 24 anhand des Programms GAMMAENV aus den Spektren der Proben berechnet.

**Tabelle 22:** Daten zur Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen für  $^{127}\text{I}$  mit RNAA anhand der 389-keV-Linie des  $^{126}\text{I}$ .

Probenbezeichnung	Steigung der Kalibrationsgeraden (Imp·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )*	Erkennungsgrenze		Nachweisgrenze	
		(Imp. in 18h)	(Imp·h <sup>-1</sup> )*	(Imp. in 18h)	(Imp·h <sup>-1</sup> )*
Nemirovka II 5-10cm	10260	321	18,19	645	36,55
Baraschewka I 3-5cm	7862	657	37,22	1318	74,68

\* Bezugszeitpunkt ist der Beginn der Probenmessung.

Für eine Fehlerwahrscheinlichkeit von 5 % für einen Fehler 1. Art und 2. Art ergeben sich aus den Tabellendaten folgende Kenngrößen:

Kenngrößen <sup>127</sup> I-Bestimmung mit RNAA (DIN 25482 Teil 5)	
Erkennungsgrenze	1,8 bzw. 4,7 µg <sup>127</sup> I
Nachweisgrenze	3,6 bzw. 9,5 µg <sup>127</sup> I

### 6.3.4 Kenngrößen der Gesamtiodbestimmung mit IC

Da die IC kein zählendes Verfahren ist, kommt für die Berechnung der Kenngrößen nur die DIN 32645 in Frage. Die Leerwertmethode nach DIN 32645 kann nicht angewendet werden, weil die Streuung eines nicht vorhandenen Peaks nicht gemessen werden kann. Für die IC bleibt also nur die Anwendung der Kalibriergeradenmethode (DIN 32645). Für die Berechnung der Nachweisgrenze  $X_{NG}$  und der Erfassungsgrenze  $X_{EG}$  der IC gelten dann folgende Formeln:

$$X_{NG} = S_{XO} \cdot t_{f;\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{Q_X}} \quad (25)$$

$$X_{EG} = X_{NG} + S_{XO} \cdot t_{f;\beta} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{Q_X}} \quad (26)$$

$$(f = n - 2 \text{ Freiheitsgrade})$$

- mit
- $S_{XO}$ : Verfahrensstandardabweichung
  - $t_{f;\alpha}$ : Quantil der t-Verteilung
  - $t_{f;\beta}$ : Quantil der t-Verteilung
  - $m$ : Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
  - $n$ : Anzahl der Kalibrierproben
  - $\bar{X}$ : Arithmetisches Mittel der Konzentrationen aller Kalibrierproben
  - $Q_X$ : Summe der Abweichungsquadrate von X bei der Kalibrierung
  - $\alpha$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art
  - $\beta$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art

Wegen des starken Einflusses der Matrix auf Signalfläche und -form wurden die Standards durch Zugabe zu einer Probenlösung entsprechend der Standardadditionsmethode hergestellt (Daten in Tab. 23). Zur Ermittlung der Kalibrationsgeraden wurden die tatsächlichen Konzentrationen der Kalibrationsstandards (d.h. Iod aus der Probe + zugegebenes Iod) verwendet.

**Tabelle 23:** Standards für die Ermittlung der Kenngrößen nach DIN 32645 (Kalibrationsgeradenmethode).

Standard	Iodkonzentration (mg·L <sup>-1</sup> )
1	455 (+100)
2	555 (+200)
3	688 (+333)

Lässt man eine Wahrscheinlichkeit von 5 % für den Fehler 1. Art und 2. Art zu, so erhält man als Kenngrößen:

<b>Kenngrößen Gesamtiodbestimmung mit IC (DIN 32645)</b>	
Nachweisgrenze	36 µg·L <sup>-1</sup>
Erkennungsgrenze	71 µg·L <sup>-1</sup>

### 6.3.5 Zusammenstellung und Vergleich

Eine Übersicht über die bisher berechneten absoluten Kenngrößen ist in Tab. 25 (für <sup>129</sup>I) und Tab. 24 (für <sup>127</sup>I bzw. Gesamtioid) zusammengestellt. Es ist allerdings nicht sinnvoll, das Nach-

**Tabelle 24:** Zusammenstellung der absoluten Kenngrößen der <sup>127</sup>I- bzw. Gesamtiodbestimmung mit RNAA und IC.

Analyse- methode	DIN 32645 (ppb)		DIN 25482 (g)	
	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Erkennungsgrenze	Nachweisgrenze
IC	36	71	-	-
RNAA (wenig <sup>82</sup> Br)	-	-	1,8·10 <sup>-6</sup>	3,6·10 <sup>-6</sup>
RNAA (viel <sup>82</sup> Br)	-	-	4,7·10 <sup>-6</sup>	9,5·10 <sup>-6</sup>

**Tabelle 25:** Zusammenstellung der absoluten Kenngrößen der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS und RNAA.

Analyse- methode	Nachweis- grenze	Erfas- sungsgren- ze	Erk- ennungs- grenze	Nachweis- grenze	Erken- nungs- grenze	Nachweis- grenze
	DIN 32645 (Bq)		DIN 25482 Teil 5 (Bq)		DIN 25482 Teil 6 (Bq)	
AMS	$5,2 \cdot 10^{-9}$ *	$1,0 \cdot 10^{-8}$ *	-	-	$(6,2 \cdot 10^{-9})$	$(1,2 \cdot 10^{-8})$
RNAA (wenig $^{82}\text{Br}$ )	-	-	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \cdot 10^{-5})$	$(3,3 \cdot 10^{-5})$
RNAA (viel $^{82}\text{Br}$ )	-	-	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$		

\* Zusätzlich gilt bei Trägerzusatz (Woodward-Iod) eine Nachweisgrenze von  $7,7 \cdot 10^{-14}$  und eine Erfassungsgrenze von  $1,6 \cdot 10^{-13}$  für das Isotopenverhältnis in der AMS-Probe.

weisvermögen der verschiedenen Analysemethoden allein aufgrund dieser Werte zu beurteilen, da hier keine verfahrensspezifische Daten wie chemische Ausbeute, maximal einsetzbare Probenmengen usw. berücksichtigt werden. Besonders deutlich wird dies, wenn man die absoluten Kenngrößen der IC betrachtet, die sich nur als Iodkonzentration in einer wässrigen Lösung angeben lassen; für die Angabe des Nachweisvermögens als Iodkonzentration in einem untersuchten Probenmaterial müssen verfahrensspezifische Daten bekannt sein. Diese verfahrensspezifischen Daten wiederum können sich für verschiedene eingesetzte Materialien unterscheiden.

In Tab. 26 sind material- und verfahrensspezifische Daten angegeben, mit deren Hilfe sich aus den absoluten Kenngrößen in Tab. 25 und 24 die für den realistischen Vergleich der Methoden

**Tabelle 26:** Daten für die Bestimmung der materialspezifischen Kenngrößen.

Material	Maximal* einsetzbare Trocken- masse (g)	$^{127}\text{I}$ -Konzentration ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	AMS		Durchschnittliche chemische Ausbeute RNAA (%)
			Durchschnittliche chemische Ausbeute (%)	Volumen der Absorptionslösung (ml)	
Schilddrüse	4	300 - 3000	98	70	66
Boden	80	0,5 - 30	98	70	51
Sediment	80	1,4 - 8,6	98	70	$(51)^{**}$
Torf	40	4,8	70	70	$(51)^{**}$
Pflanzen	10	0,05 - 3,9	70	70	60

\* Gilt für einzelne Veraschung; es ist aber möglich, mehrere Veraschungen hintereinander durchzuführen.

\*\* Schätzung.

notwendigen materialspezifischen Kenngrößen bestimmen lassen. Die durchschnittliche chemische Ausbeute und die maximal einsetzbare Trockenmasse an Probenmaterial wird für die Bestimmung der  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen der Probenmaterialien benötigt. Die Angaben über die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration der Materialien braucht man zur Ermittlung der Isotopenverhältnisse für die jeweiligen Kenngrößen. Die  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen im Probenmaterial können anhand der chemischen Ausbeute, der maximal einsetzbaren Materialmenge und (für die AMS) des Volumens der Absorptionslösung berechnet werden.

Wie in Abschnitt 6.3.2.3 gezeigt wurde, bestimmt die Höhe des  $^{82}\text{Br}$ -Untergrundes das Nachweisvermögen der RNAA für  $^{129}\text{I}$ . Da in den Spektren von Schilddrüsen und Pflanzenmaterial meist nur wenig  $^{82}\text{Br}$  zu finden ist, werden die Kenngrößen, die aus den Spektren von Bodenproben mit wenig  $^{82}\text{Br}$  ermittelt wurden, für die Berechnung der materialspezifischen Kenngrößen zugrunde gelegt. Für Bodenproben selbst werden materialspezifische Kenngrößen sowohl für einen niedrigen als auch für einen hohen  $^{82}\text{Br}$ -Untergrund berechnet. Die Nachweisgrenze nach DIN 32645 und die Erkennungsgrenze nach DIN 25482 haben den Zweck, a posteriori, d.h. bei Vorliegen eines Meßwertes, eine Entscheidung über das Vorliegen eines Probenbeitrags zu treffen. Diese Kenngrößen eignen sich daher nicht, um a priori, d.h. für zukünftige Messungen, charakteristische Gehaltsgrößen in Probenmaterial anzugeben. Es ist vielmehr sinnvoll, an dieser Stelle die Erfassungsgrenzen nach DIN 32645 bzw. die Nachweisgrenzen nach DIN 25482 anzugeben, da diese eine Gehaltsgröße angeben, die bei einer Messung mit einer vorher festgelegten Wahrscheinlichkeit ( $1-\beta$ ) korrekterweise als Probenbeitrag interpretiert werden wird.

In Tab. 27 sind die Nachweisgrenzen (DIN 25482 Teil 5 bzw. Teil 6) der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS bzw. RNAA in verschiedenen Probenmaterialien aufgeführt. Dabei wurden zunächst anhand der durchschnittlichen Ausbeute für das jeweilige Probenmaterial und der Kenngrößen aus den Tab. 25 und 24 die mindestens zum Nachweis bzw. zur Erfassung notwendigen  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen im jeweiligen Material ermittelt. Aus der  $^{127}\text{I}$ -Konzentration des entsprechenden Materials wurden dann die intrinsischen Isotopenverhältnisse für die Nachweisgrenze berechnet. In Anhang C findet sich eine Zusammenstellung der materialspezifischen Nachweisgrenzen für die  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit RNAA und AMS in allen gängigen Einheiten.

**Tabelle 27:** Materialspezifische Erkennungs- und Nachweisgrenze (DIN 25482 Teil 6) der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS und RNAA und die entsprechenden intrinsischen Isotopenverhältnisse.

Material	AMS DIN 25482 Teil 6		RNAA DIN 25482 Teil 6	
	Nachweisgrenze $^{129}\text{I}$ ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Intrinsisches Isotopenverhältnis an der Nachweisgrenze ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ )	Nachweisgrenze $^{129}\text{I}$ ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Intrinsisches Isotopenverhältnis an der Nachweisgrenze ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ )
Schilddrüse	$3,0\cdot 10^{-6}$	$1,5\cdot 10^{-12}$ bis $1,5\cdot 10^{-13}$	$1,3\cdot 10^{-2}$	$6,4\cdot 10^{-9}$ bis $6,4\cdot 10^{-10}$
Boden (wenig $^{82}\text{Br}$ )	$1,5\cdot 10^{-7}$	$4,5\cdot 10^{-11}$ bis $7,5\cdot 10^{-13}$	$8,1\cdot 10^{-4}$	$2,5\cdot 10^{-8}$ bis $4,1\cdot 10^{-10}$
Boden (viel $^{82}\text{Br}$ )	$1,5\cdot 10^{-7}$	$4,5\cdot 10^{-11}$ bis $7,5\cdot 10^{-13}$	$1,3\cdot 10^{-3}$ *	$3,9\cdot 10^{-7}$ * bis $6,5\cdot 10^{-9}$ *
Sediment	$1,5\cdot 10^{-7}$	$1,6\cdot 10^{-11}$ bis $2,6\cdot 10^{-12}$	$8,1\cdot 10^{-4}$	$8,5\cdot 10^{-8}$ bis $1,4\cdot 10^{-8}$
Torf	$4,2\cdot 10^{-7}$	$1,3\cdot 10^{-11}$	$1,6\cdot 10^{-3}$	$5,1\cdot 10^{-8}$
Pflanzen	$1,3\cdot 10^{-6}$	$3,9\cdot 10^{-9}$ bis $5,0\cdot 10^{-11}$	$5,5\cdot 10^{-3}$	$1,7\cdot 10^{-5}$ bis $2,0\cdot 10^{-7}$

\* Nach DIN 25482 Teil 5.

Die materialspezifischen Kenngrößen der  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung mit RNAA und IC finden sich in Tab. 28. Bei der RNAA wurden wiederum bei allen Materialien die Kenngrößen für Bodenproben mit geringer  $^{82}\text{Br}$ -Störung im Spektrum für die Berechnung zugrunde gelegt, und für Bodenproben wurde zusätzlich noch eine Berechnung mit den Kenngrößen für einen hohen  $^{82}\text{Br}$ -Untergrund durchgeführt.

**Tabelle 28:** Materialspezifische Kenngrößen der  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung mit RNAA und IC.

Material	RNAA DIN 25482 Teil 5	IC DIN 32645
	Nachweisgrenze $^{127}\text{I}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Erfassungsgrenze $^{127}\text{I}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Schilddrüse	1 363	1 275
Boden (wenig $^{82}\text{Br}$ )	88	64
Boden (viel $^{82}\text{Br}$ )	233	"
Sediment	88	"
Torf	176	178
Pflanzen	600	714

Von den verschiedenen Normen, die zur Berechnung der Kenngrößen der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS und RNAA in den vorigen Abschnitten angewandt wurden, ist hier jeweils diejenige aufgeführt, die für die entsprechende Methode am besten geeignet ist. Für die RNAA ist dies bei hohen Gehalten an dem Störnuklid  $^{82}\text{Br}$  die DIN 25482 Teil 5, weil sie den limitierenden Faktor für das Nachweisvermögen, den  $^{82}\text{Br}$ -Untergrund im Spektrum, korrekt erfaßt. Für RNAA-Proben mit geringer  $^{82}\text{Br}$ -Störung sowie für AMS-Proben wurde dagegen die DIN 25482 Teil 6 eingesetzt, da diese den Fehler der Probenaufarbeitung berücksichtigt.

Man sieht in Tab. 27, daß die Kenngrößen der AMS für alle untersuchten Materialien um etwa 3 Größenordnungen kleiner sind als die der RNAA. Trotzdem reicht die  $^{129}\text{I}$ -Menge, die bei einer einzelnen Veraschung aus einer prä nuklearen Probe extrahiert werden kann, nur bei Böden mit hoher Iodkonzentration und bei Schilddrüsen für einen positiven Nachweis aus. Die Limitierung ist hier durch die Nachweisgrenze des intrinsischen Isotopenverhältnisses gegeben, die sich aus der absoluten Nachweisgrenze für  $^{129}\text{I}$  und der zugehörigen Menge an stabilem Iod ergibt. Ist genug prä nukleares Probenmaterial vorhanden, so kann die Nachweisgrenze durch sukzessive Veraschung mehrerer Probenportionen gesenkt werden. Hierfür ist aber eine möglichst genaue Bestimmung der bei der Veraschung und bei der Ausfällung anfallenden Einzelblindwerte erforderlich.

Bei der RNAA fallen die hohen Nachweisgrenzen für Proben mit hohem  $^{82}\text{Br}$ -Untergrund im Spektrum auf. In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, daß tatsächlich in den Spektren von Routineproben am ZSR der durch  $^{82}\text{Br}$  verursachte Untergrund der dominante Faktor für die Limitierung des Nachweisvermögens ist. Durch den Vergleich der Kenngrößen mit und ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses für die Bodenprobe Nemirovka II wurde weiterhin gezeigt, daß die Unsicherheit der Probenaufarbeitung demgegenüber keine Rolle spielt. Bei einer Reduktion des  $^{82}\text{Br}$ -Untergrundes durch effektivere Abtrennungsschritte vor oder nach der Bestrahlung kann dann aber die Frage nach dem Einfluß der Probenvorbehandlung wieder relevant werden.

Die RNAA und die IC weisen etwa die gleichen Kenngrößen für die  $^{127}\text{I}$ - bzw. Gesamtiod-Bestimmung auf. Trotzdem unterscheiden sich die Einsatzgebiete der Methoden: Bei der RNAA wird die gesamte nach der Probenaufarbeitung zur Verfügung stehende Menge  $^{127}\text{I}$  für die Analyse verwendet, da  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  im gleichen Arbeitsschritt bestimmt werden. Die berechneten Kenngrößen beziehen sich daher immer auf die gesamte eingesetzte Probenmenge. Die Kenngrößen der IC-Analyse beziehen sich dagegen auf den üblicherweise eingesetzten Anteil an der Gesamtabsorptionslösung, der weniger als 3 % der Gesamtiodmenge, die bei der Probenauf-

arbeitung extrahiert wurde, ausmacht. Es ist deshalb besonders bei prä nuklearen Proben sinnvoll, die IC zur Gesamtjodbestimmung einzusetzen, da oft nur kleine Materialmengen zur Verfügung stehen, die meist nur mit der AMS untersucht werden können. Eine  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung mit der RNAA würde hier noch einmal sehr viel Material beanspruchen, während mit der IC die benötigte Materialmenge sehr gering ist und auf diese Weise möglichst viel Material für die AMS-Analyse genutzt werden kann.

### 6.3.6 Kenngrößen der $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS in Wasserproben

Die statistischen Kenngrößen für die Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  in Wasserproben mit der AMS konnten aufgrund der geringen Anzahl an Blindwertmessungen (siehe Tab. 16 auf S. 93) nur anhand einer Schnellschätzung nach DIN 32645 Abschnitt 15 bestimmt werden. Die Nachweisgrenze  $x_{NG}$  wird dabei nach Formel 27 berechnet:

$$x_{NG} = \Phi_{n,\alpha} \cdot \frac{S_L}{b} \quad (27)$$

- mit  $\Phi_{n,\alpha}$ : Faktor zur Schnellschätzung der Nachweisgrenze  
 $n$ : Anzahl der Kalibrierproben  
 $\alpha$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art  
 $S_L$ : Standardabweichung der Meßwerte der Leerprobe  
 $b$ : Steigung der Kalibrationsgeraden

Für die Standardabweichung der Leerwerte wurde der größte Meßfehler eingesetzt, der bei den gemessenen Blindwerten auftrat ( $S_L/b = 1,05 \cdot 10^{-13} \text{ At. } ^{129}\text{I} / \text{At. } ^{127}\text{I}$ ). Bei einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art von 5 % und vier Kalibrationsmessungen ist  $\Phi_{n,\alpha} = 2,6$ . Für gleich große Fehler 1. und 2. Art ist die Erfassungsgrenze doppelt so groß wie die Nachweisgrenze. Die eingesetzte Trägermenge betrug 2,88 mg Woodward-Iod. Es ergeben sich damit folgende vorläufige statistische Kenngrößen:

Vorläufige Kenngrößen der $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit AMS in Wasserproben	
Nachweisgrenze	$8,0 \cdot 10^{-16} \text{ g } ^{129}\text{I} \triangleq 5,2 \text{ nBq } ^{129}\text{I}$
Erfassungsgrenze	$1,6 \cdot 10^{-15} \text{ g } ^{129}\text{I} \triangleq 10,4 \text{ nBq } ^{129}\text{I}$



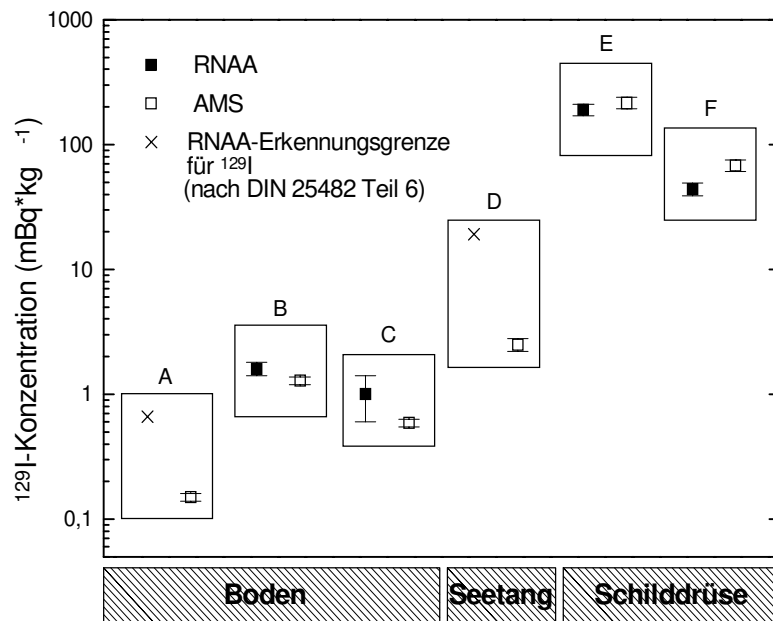
Eine Berechnung von materialspezifischen Kenngrößen für Wasserproben wurde nicht vorgenommen, da theoretisch beliebige Wassermengen eingesetzt werden können. Es ist daher sinnvoll, anhand einer gegebenen Wassermenge die jeweiligen materialspezifischen Kenngrößen zu berechnen.

#### **6.4 Methodenvergleich RNAA - AMS und RNAA - IC**

Die Analysenverfahren zur Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  mit RNAA und AMS bzw. zur Bestimmung von  $^{127}\text{I}$  mit RNAA und IC wurden durch einen Methodenvergleich gegenseitig überprüft. Dazu wurden 3 ukrainische Böden (im folgenden mit A, B und C bezeichnet), ein Seetang (mit D bezeichnet) sowie zwei Rinderschilddrüsen aus Niedersachsen (mit E und F bezeichnet) untersucht. Von jeder Probe wurde ein Aliquot für die RNAA und ein Aliquot für AMS und IC entnommen und jeweils die  $^{129}\text{I}$ - und die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration bestimmt. Die Ergebnisse sind in tabellarischer Form in Anhang D aufgeführt. Die Aliquots für die RNAA-Untersuchung wurden mit der Tracer-Aktivkohle-Veraschung aufgearbeitet, die Aliquots für AMS und IC mit der Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung (siehe Kap. 5.2.3). Dadurch, daß die Probenaufarbeitungsmethoden für die zu vergleichenden Analysenmethoden unterschiedlich sind, werden so nicht nur die Analysenmethoden selbst, sondern die gesamten Analysenverfahren einschließlich der Probenaufarbeitung verglichen.

Bei der Fehlerberechnung wurde der Aliquotierungsfehler nicht mitberücksichtigt, da er für Schilddrüsen und Seetang nicht bekannt war, für Bodenproben aber nur der maximal mögliche Fehler bestimmt werden konnte (siehe Kap. 6.1). Möglicherweise ist der Aliquotierungsfehler bei Bodenproben aber wesentlich kleiner, und die Annahme des maximal möglichen Aliquotierungsfehlers kann in diesem Fall dazu führen, daß signifikante Abweichungen eines Analysenverfahrens nicht erkannt werden. Es ist anzunehmen, daß der Aliquotierungsfehler bei Seetang und Schilddrüsen größer ist als bei Bodenproben, da bei diesen Proben die Korngrößen zum Teil wesentlich höher sind als bei Bodenmaterial, die eingesetzte Probenmasse aber geringer.

Der Vergleich der  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen in den untersuchten Materialien ergab eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Fehler (Abb. 32). Bei der Probe F ist der Unterschied zwischen RNAA- und AMS-Ergebnis allerdings so groß, daß sich bei Annahme des jeweils doppelten Fehlers die Fehlerbereiche gerade berühren. Dabei kann es sich um eine zufällige Abweichung



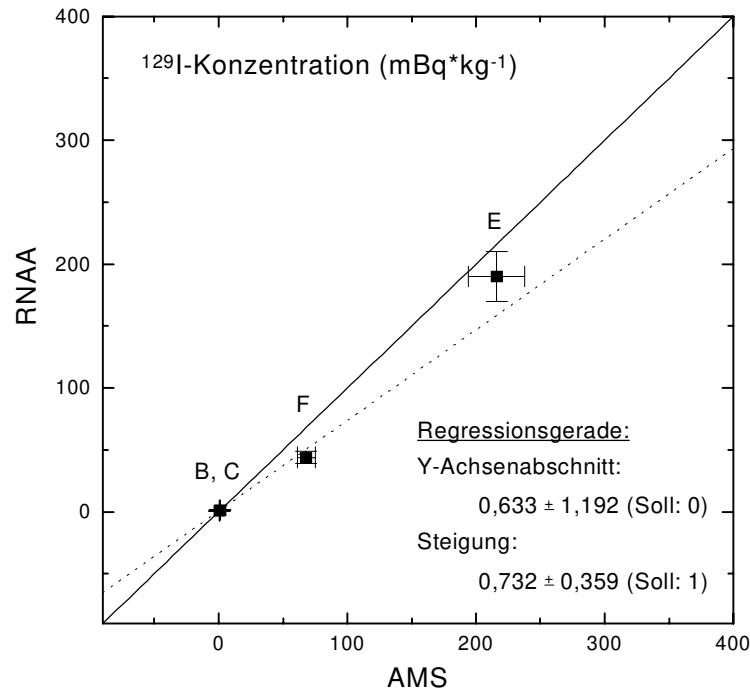
**Abbildung 32:** Vergleich der mit RNAA und AMS bestimmten  $^{129}\text{I}$ -Konzentration in verschiedenen Probenmaterialien

handeln, oder aber, aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Korngröße zu Probenmasse bei Schilddrüsen, um die Auswirkungen eines (bei der Fehlerberechnung nicht berücksichtigten) Aliquotierungsfehlers. Geht man davon aus, daß das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  innerhalb einer Probe nicht variiert, so sollte sich ein solcher Aliquotierungsfehler nur auf die Konzentrationen an  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  auswirken, nicht aber auf das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ . Anhand der weiter unten angegebenen Daten für die  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen bzw. das Isotopenverhältnis in den untersuchten Proben kann daher überprüft werden, ob das Vorliegen eines signifikanten Aliquotierungsfehlers eine mögliche Ursache für den beobachteten Unterschied bei Probe F ist.

Bei den Proben A und D konnte für die RNAA kein Meßwert angegeben werden, da die  $^{129}\text{I}$ -Menge im untersuchten Aliquot unter der Erkennungsgrenze der RNAA (nach DIN 25482 Teil 6) lag. Es scheint zunächst ein Widerspruch zu sein, daß die Erkennungsgrenze für die Seetangprobe höher liegt als für die Bodenprobe.

Die Erklärung dafür ist, daß die Erkennungsgrenzen in Abb. 32 als  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen in der Probe angegeben sind, daß aber nur 2 g Seetang gegenüber 40 g Boden zur RNAA-Analyse eingesetzt wurden. Obwohl die absolute  $^{129}\text{I}$ -Menge an der Erkennungsgrenze bei beiden Proben etwa gleichgroß ist, unterscheiden sich daher die entsprechenden  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen in der

Probe um mehr als eine Größenordnung. Da bei der Probe C die  $^{129}\text{I}$ -Menge im untersuchten Aliquot an der Erkennungsgrenze lag (nach DIN 25482 Teil 6), ist dementsprechend der Fehler bei dieser Probe sehr hoch.

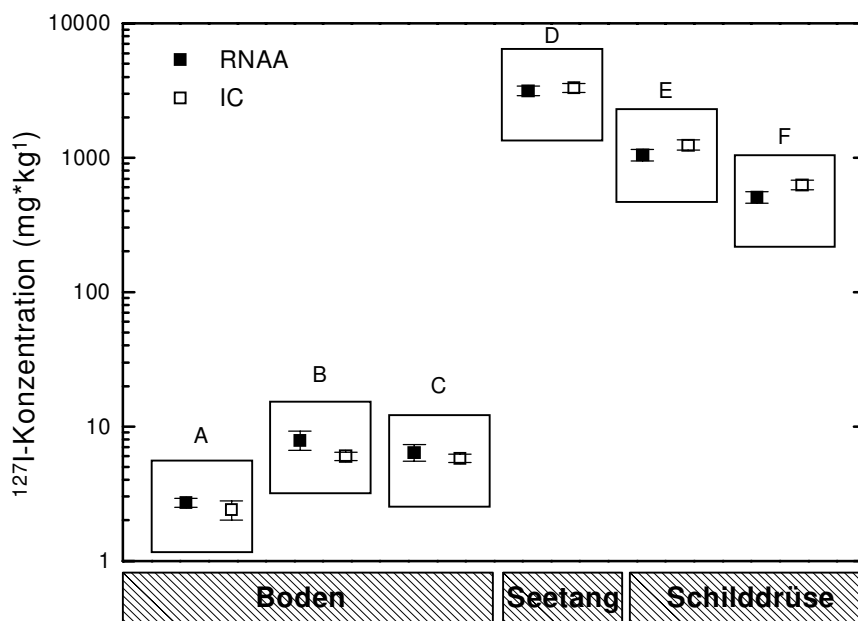


**Abbildung 33:** Regressionsanalyse für den Methodenvergleich RNAA-AMS  
 — Soll-Gerade = Winkelhalbierende  
 ..... Fehlergewichtete Regressionsgerade

In Abb. 33 sind die mit RNAA und AMS gemessenen  $^{129}\text{I}$ -Werte gegeneinander aufgetragen. Anhand einer Regressionsgeraden können systematische Fehler von Analysenverfahren erkannt werden. Dazu werden die Ergebnisse der Methode mit dem größeren Zufallsfehler (hier die RNAA) auf der Ordinate gegen die Ergebnisse der Methode mit dem kleineren Zufallsfehler (hier die AMS) auf der Abszisse aufgetragen. Im idealen Fall einer fehlerfreien Übereinstimmung der beiden Analysenverfahren sollten die aufgetragenen Punkte auf einer Geraden mit Steigung 1 und Y-Achsenabschnitt 0 (Winkelhalbierende des Achsenkreuzes) liegen. Durch die tatsächlich ermittelten Punkte wird eine Regressionsgerade gelegt, die mit den Fehlern der Ergebnisse der auf der Ordinate aufgetragenen Methode gewichtet wird. Weichen Steigung und Y-Achsenabschnitt dieser gewichteten Regressionsgerade innerhalb eines geforderten Vertrauensniveaus von der Soll-Geraden (= Winkelhalbierende) ab, so ist dies ein Indiz für einen systematischen Fehler bei einem der beiden Analysenverfahren. Die Fehler von Steigung und Y-Achsenabschnitt

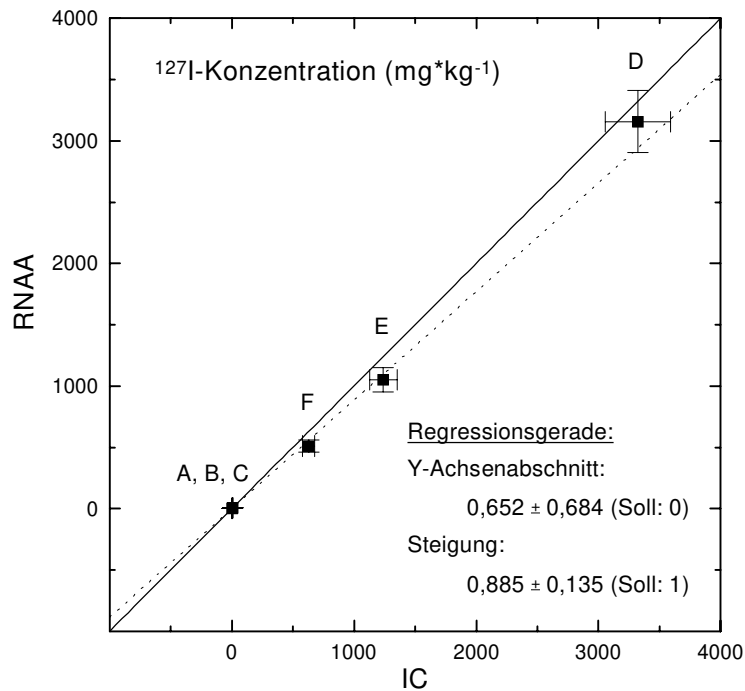
der Regressionsgeraden, die für den Methodenvergleich AMS - RNAA mit Hilfe des Programms ORIGIN [Ori] (Fa. Microcal) ermittelt wurden, ergeben für ein Vertrauensniveau von 95 % zwar keine signifikante Abweichung von der Soll-Geraden (Abb. 33), bei der Steigung wird aber der kritische Wert für einen signifikanten Effekt nur knapp verfehlt. Dies liegt hauptsächlich an dem großen Einfluß, den die Probe F aufgrund ihres möglicherweise zu geringen Fehlers (wegen des nicht berücksichtigten Aliquotierungsfehlers), aufgrund der geringen Anzahl der anderen Proben und der nicht gegebenen Äquidistanz dieser Proben hat. Eine Untersuchung mit einer größeren Probenanzahl mit äquidistanten Konzentrationsunterschieden und unter Berücksichtigung der Aliquotierungsfehler sollte zu einer besseren Übereinstimmung von Regressionsgerade und Soll-Gerade führen.

Die  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen der Proben A bis F, die mit RNAA und IC bestimmt wurden, sind in Abb. 34 im Vergleich dargestellt. Hier zeigt sich im Rahmen der Fehler eine gute Übereinstimmung zwischen den Analysenverfahren. Ebenso wie beim Vergleich der  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen (siehe Abb. 32) liegt bei der Probe F der RNAA-Wert höher als der Wert der Vergleichsmethode. Da sich ein Fehler durch eine nicht-repräsentative Aliquotentnahme für die Konzentration an  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  in der gleichen Richtung auswirken sollte, ist ein Aliquotierungsfehler als Ursache für die starken Abweichungen bei Probe F durchaus in Betracht zu ziehen.

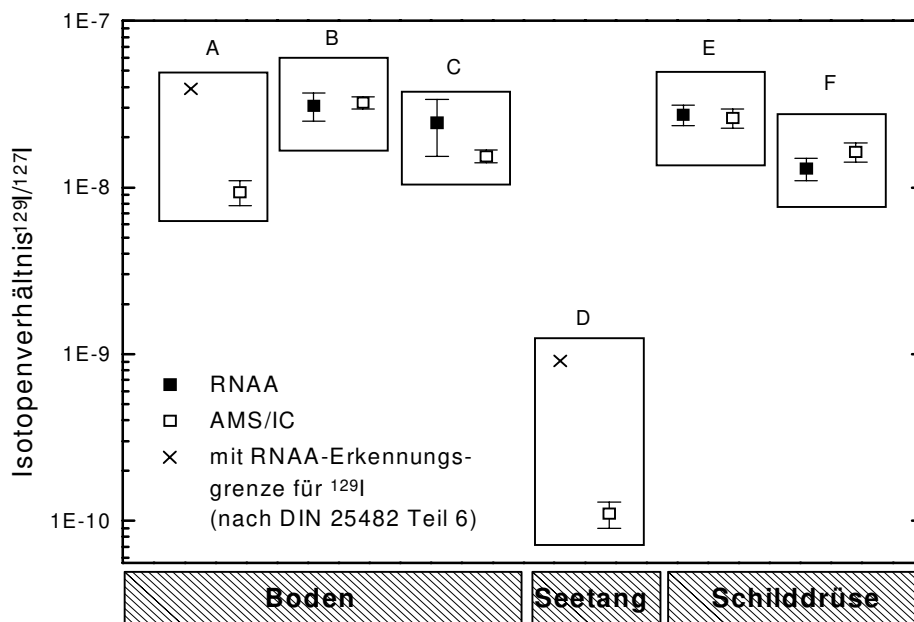


**Abbildung 34:** Vergleich der mit RNAA und IC bestimmten  $^{127}\text{I}$ -Konzentration in verschiedenen Probenmaterialien

Die Regressionsgerade, die für die  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung mit RNAA und IC erstellt wurde, zeigt keine signifikante Abweichung von der Soll-Geraden (Abb. 36).



**Abbildung 36:** Regressionsanalyse für den Methodenvergleich RNAA - IC  
 — Soll-Gerade = Winkelhalbierende  
 ..... Fehlergewichtete Regressionsgerade



**Abbildung 35:** Vergleich der mit RNAA bzw. AMS und IC bestimmten Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in verschiedenen Probenmaterialien

In Abb. 35 sind schließlich noch die mit RNAA bzw. AMS und IC gemessenen Isotopenverhältnisse im Vergleich dargestellt. Hier gehen die gleichen Fehler ein wie beim Vergleich der  $^{129}\text{I}$ - bzw.  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen mit Ausnahme des Aliquotierungsfehlers. Die Übereinstimmung zwischen den Isotopenverhältnissen  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Rahmen der Fehler ist daher für die Probe F auch besser als zwischen den Konzentrationen der einzelnen Isotope.

Da die Probenaufarbeitungsmethoden mit Aktivkohle (für die RNAA) und mit Absorptionslösung (für AMS und IC) offensichtlich nicht zu signifikanten Unterschieden der mit den verschiedenen Analysenverfahren ermittelten Ergebnissen führen, kann man davon ausgehen, daß die Ergebnisse, die in Abschnitt 5.2.6 anhand der Absorptionslösungs-Veraschung gewonnen wurden, sich prinzipiell auch auf die Aktivkohle-Veraschung übertragen lassen.

## 6.5 Untersuchung von Standardreferenzmaterialien

Die Untersuchung von Standardreferenzmaterialien (SRMs) mit zertifizierter Analytkonzentration stellt eine der wichtigsten Methoden zur Validierung eines Analyseverfahrens dar. Ein SRM wird zertifiziert, indem ein homogenisiertes Probenmaterial an mehrere Labors verteilt und der interessierende Bestandteil im Rahmen von Ringversuchen bestimmt wird. Durch die Untersuchung eines SRMs kann daher, ähnlich wie bei einem Ringversuch, ein einzelnes Labor seine Ergebnisse mit denen anderer Labors vergleichen.

Für  $^{129}\text{I}$  ist derzeit nur ein einziges SRM mit natürlicher Matrix erhältlich. Dabei handelt es sich um den Boden soil-375 der IAEA [IAE91b]. Von diesem Material wurden je zwei Aliquots mit der Tracer-Absorptionslösungs-Methode und mit der Träger-Absorptionslösungs-Methode aufgearbeitet und mit der AMS untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 29 zusammengestellt.

Die mit der AMS gemessenen Werte stimmten im Rahmen der Fehler sehr gut untereinander und mit dem zertifizierten Wert überein. Auch bei früher durchgeführten RNAA-Untersuchungen [Sta93] und bei einer AMS-Untersuchung, bei der als Probenaufarbeitungsmethode die alkalische Veraschung eingesetzt wurde [Sna96], zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. Da die mit der Tracer- und der Träger-Absorptionslösungs-Veraschung als Aufarbeitungsmethode ermittelten Ergebnisse keine signifikanten Unterschiede aufwiesen, kann man von der Gleichwertigkeit der beiden Veraschungsvarianten ausgehen. Eine Übertragung der Ergebnisse aus Abschnitt

5.2.6, die anhand der Träger-Absorptionslösungs-Veraschung ermittelt wurden, auf die Tracermethode sollte daher zulässig sein.

**Tabelle 29:** Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  mit AMS und IC im Standardreferenzmaterial IAEA soil-375 (Radionuklide in Tschernobyl-kontaminiertem Boden)

Probenaufarbeitungsmethode	$^{129}\text{I}$ (mBq·kg <sup>-1</sup> )*	$^{127}\text{I}$ (mg·kg <sup>-1</sup> )*
Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung	1,73 ± 0,12	1,73 ± 0,17
Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung	1,69 ± 0,12	1,66 ± 0,17
Träger-Absorptionslösungs-Veraschung	1,71 ± 0,13	Methode nicht anwendbar
Träger-Absorptionslösungs-Veraschung	1,75 ± 0,12	Methode nicht anwendbar
Mittelwert	1,72 ± 0,07	1,70 ± 0,09
Alkalische Veraschung (AMS) [Sna96]	1,76 ± 0,08	Methode nicht anwendbar
Mittelwert RNAA (ZSR-Labor) [Str93]	1,6 ± 0,5	1,68 ± 0,09
Zertifizierter Wert [IAE91b]	1,71 ± 0,53	(2)**

\* Bezogen auf das getrocknete Probenmaterial.

\*\* Informationswert aus [Str93].

Das SRM Boden soil-375 der IAEA stammt aus der Umgebung des Kernkraftwerks in Tschernobyl [IAE91b]. Die  $^{129}\text{I}$ -Konzentration in diesem SRM ist dementsprechend so hoch, daß sie mit Hilfe der RNAA zertifiziert werden konnte. Für die  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit der AMS ist es aber sehr wichtig, auch im der RNAA nicht mehr zugänglichen low-level-Bereich SRMs mit natürlicher Matrix für die Validierung der gesamten Methode (einschließlich Probenaufarbeitung) einsetzen zu können. Daher wurde begonnen, verschiedene Materialien auf ihre mögliche Eignung als ein solches low-level-SRM für  $^{129}\text{I}$  zu testen. Als erstes Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Tab. 30 die  $^{129}\text{I}$ -Konzentration im Standardreferenzmaterial Boden NIST 2709 (San Joaquin soil) [NIS93] angegeben.

**Tabelle 30:** Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  mit AMS und IC im Standardreferenzmaterial NIST 2709 (San Joaquin Soil, Baseline trace elements)

Probenaufarbeitungsmethode	$^{129}\text{I}$ (µBq·kg <sup>-1</sup> )*	$^{127}\text{I}$ (mg·kg <sup>-1</sup> )*
Tracer-Absorptionslösungs-Veraschung	4,9 ± 1,3	5,0 ± 0,3
Tracer-Absorptionslösung-Veraschung	< 7	4,9 ± 0,3
Informationswert [NIS93]	-	(5)

\* Bezogen auf das getrocknete Probenmaterial.

Für keines der beiden untersuchten Standardreferenzmaterialien existiert ein zertifizierter  $^{127}\text{I}$ -Wert. Für das SRM Boden NIST 2709 (San Joaquin Soil) liegt aber ein Informationswert für  $^{127}\text{I}$  vor, der im gleichen Bereich liegt wie die mit der IC bestimmten Werte. Für das SRM Boden soil-375 der IAEA existiert ein Meßwert aus [Str93] und RNAA-Daten des ZSR. Auch hier zeigt sich wieder eine gute Übereinstimmung.

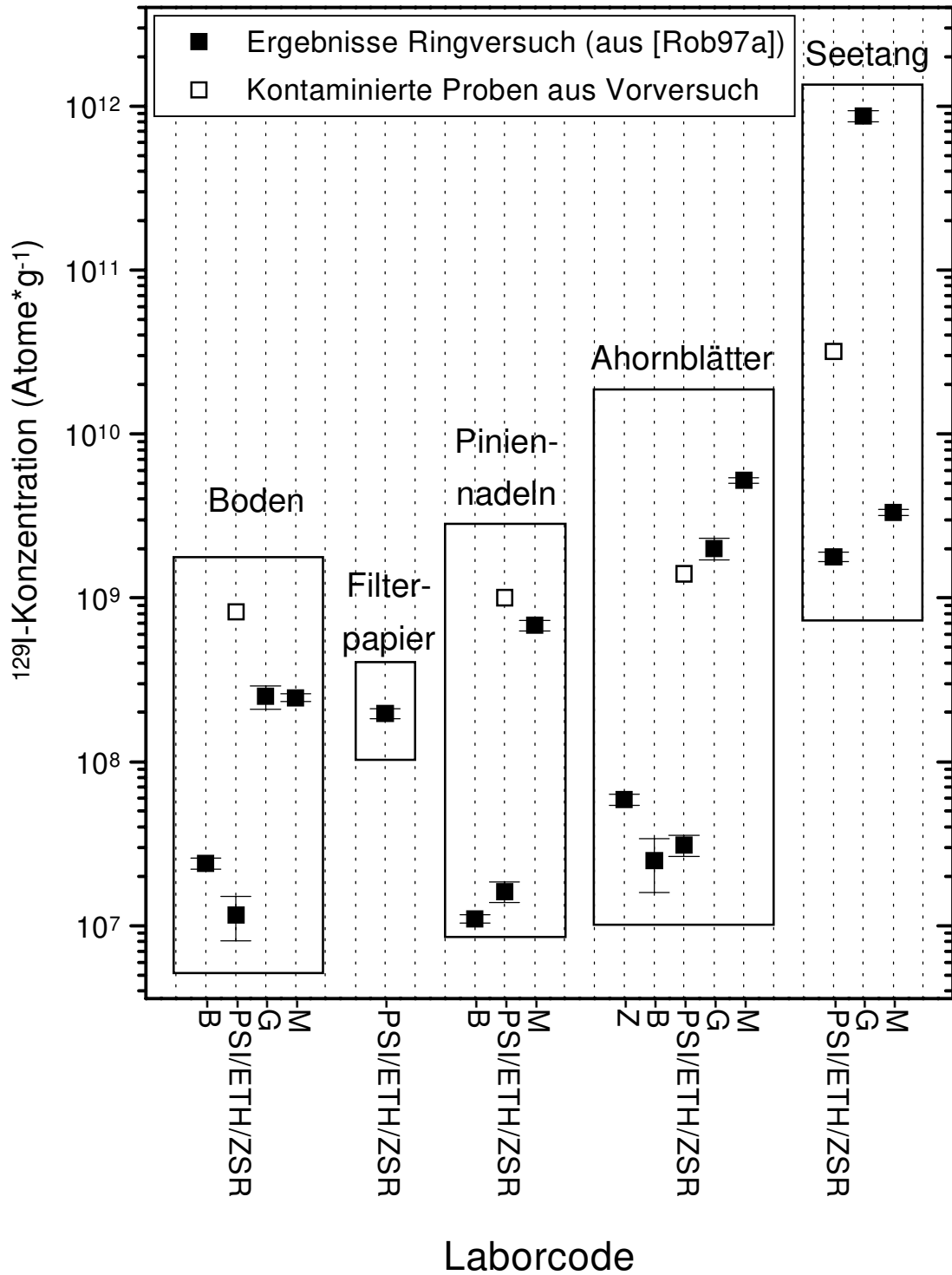
## 6.6 Ringversuch für low-level- $^{129}\text{I}$ -Proben

Obwohl die AMS vielfach zur Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  in der Umwelt eingesetzt wird, gab es bisher für den der RNAA nicht zugänglichen low-level-Bereich keine Untersuchungen zur Qualitätskontrolle der verschiedenen AMS-Laboratorien. Daher wurde 1995 von den Lawrence Livermore National Laboratories LLNL (USA) ein Ringversuch zur Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  im low-level-Bereich durchgeführt. Es beteiligten sich elf AMS-Laboratorien, unter anderem auch die PSI/ETH-Tandem-AMS-Einrichtung an der ETH Höggerberg in Zürich (Schweiz) (AMS-Messung) in Zusammenarbeit mit dem ZSR (Probenaufarbeitung). Im ersten Teil des Ringversuchs sollte einerseits in mehreren AgI-Proben, die aus  $^{129}\text{I}$ -Standardlösung und Träger-Iod hergestellt worden waren, das Verhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  bestimmt werden, andererseits war in vier Umweltmaterialien mit unbekannter  $^{129}\text{I}$ -Konzentration und unbekanntem Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  sowie in einem Laborfilterpapier die  $^{129}\text{I}$ -Konzentration zu bestimmen. Die Umweltproben und das Filterpapier wurden am ZSR anhand der Träger-Veraschungsmethode aufgearbeitet.

Die  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen, die in den Umweltproben und im Filterpapier von den einzelnen Laboratorien bestimmt wurden, sind in Abb. 37 dargestellt. Es ist evident, daß bei mehreren der beteiligten Laboratorien ein schwerer systematischer Fehler aufgetreten sein muß, da sich die Ergebnisse der verschiedenen Laboratorien zum Teil um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Die am ZSR aufgearbeiteten und an der PSI/ETH-AMS-Anlage gemessenen Werte lagen dabei zusammen mit denen der Laboratorien B und Z stets deutlich niedriger als die Ergebnisse der Laboratorien G und M. Meßfehler der verschiedenen AMS-Anlagen lassen sich wahrscheinlich ausschließen, da bei den AgI-Proben, deren Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  nur den Organisatoren, nicht aber den teilnehmenden AMS-Laboratorien, bekannt war, die relativen Abweichungen der Laboratorien untereinander und zum Soll-Isotopenverhältnis durchweg kleiner als 13 % waren. Bei der Probe mit dem niedrigsten Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $5 \cdot 10^{-12}$  lag die relative Abweichung sogar bei nur 4 % [Rob97a]. Eine unvollständige Extraktion von Probeniod



# Ringversuch Teil I



**Abbildung 37:** Ergebnisse für Umweltproben und Filterpapier aus Teil I des Ringversuchs, im Vergleich die Ergebnisse von während der Probenaufarbeitung kontaminierten Ringversuchsproben aus einem Vorversuch am ZSR.

aus der Probe konnte zumindest für die Probenaufarbeitung am ZSR nach den Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, so daß noch zwei mögliche Erklärungen blieben:

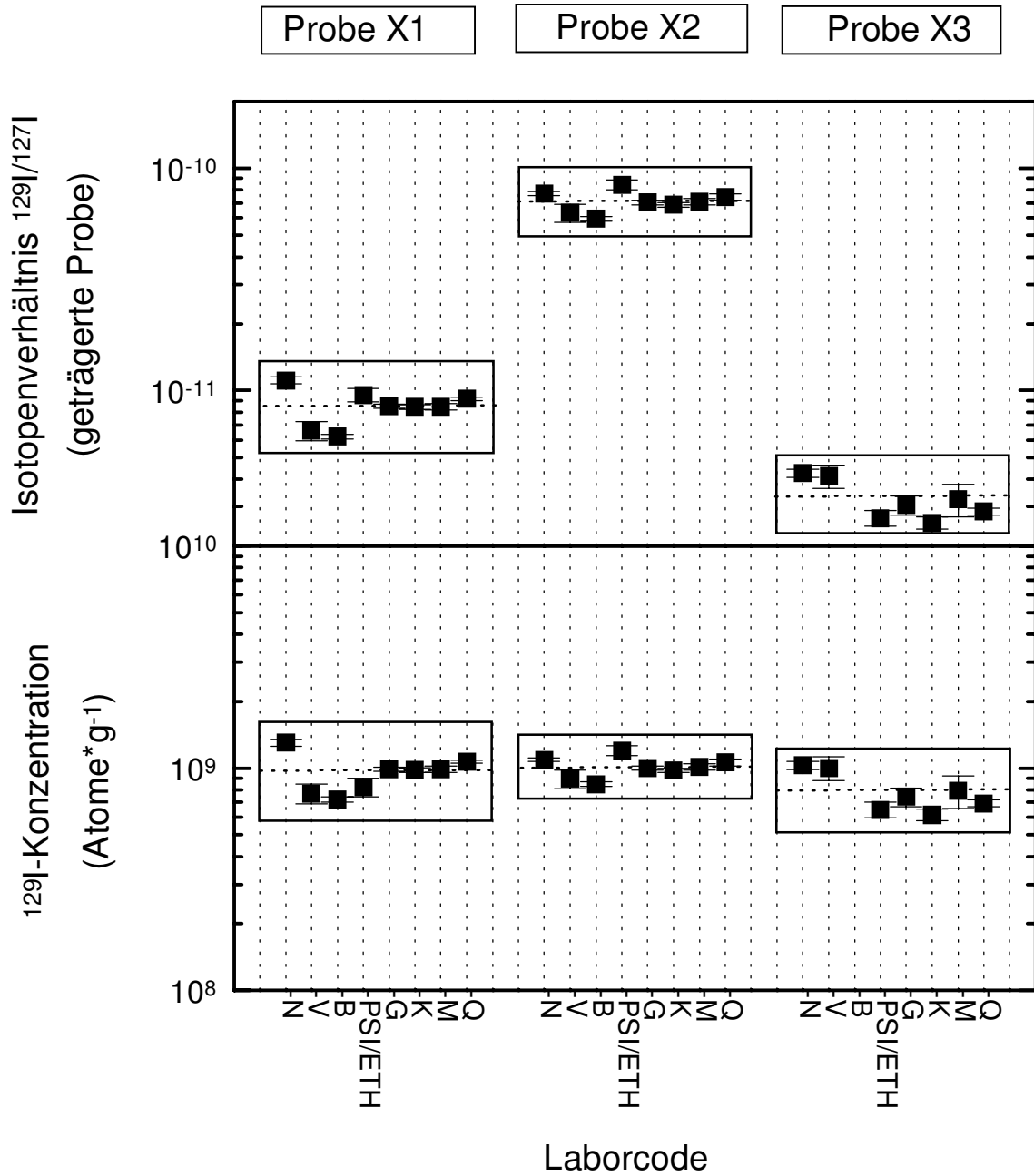
- Die hohen Werte der Laboratorien G und M kamen aufgrund einer Kontamination mit  $^{129}\text{I}$  während der Probenaufarbeitung zustande.
- Bei der Probenaufarbeitung des ZSR und des Labors B wird ein die AMS-Messung störender Bestandteil der Proben abgetrennt, der bei der Probenaufarbeitung der Laboratorien G und M nicht abgetrennt wurde.

Zur Demonstration, wie stark sich zum Beispiel eine  $^{129}\text{I}$ -Kontamination während der Probenaufarbeitung auswirken kann, wurden in Abb. 37 zusätzlich zum Ringversuchsergebnis noch Werte angegeben, die am ZSR in einem Vorversuch an einigen Ringversuchsmaterialien bestimmt worden waren.

Bei der Probenaufarbeitung für die kontaminierten Proben des Vorversuchs waren aufgrund vorangegangener Untersuchungen mit höheren  $^{129}\text{I}$ -Mengen im gleichen Labor trotz der Verwendung neuer Geräte und Verbrauchsmaterialien größere Mengen  $^{129}\text{I}$  in die Proben gelangt. Die Ringversuchsproben selbst wurden später in einem anderen Labor ohne  $^{129}\text{I}$ -Vergangenheit aufgearbeitet (siehe auch Kap. 6.2).

Um die möglichen Ursachen der stark differierenden Ergebnisse in Teil I des Ringversuchs zu überprüfen, wurde ein zweiter Teil des Ringversuchs durchgeführt, in dem drei Laboratorien, unter anderem das ZSR, mit ihren (jeweils verschiedenen) Aufarbeitungsmethoden vorgegebene Proben aufarbeiten sollten. Dabei sollte jeweils soviel AgI hergestellt werden, daß es zur Messung an alle teilnehmenden AMS-Laboratorien verteilt werden konnte. Als Probenmaterial wurde zum einen das SRM Boden soil-375 der IAEA (mit zertifizierter  $^{129}\text{I}$ -Konzentration) gewählt, um die Zuverlässigkeit der drei Probenaufarbeitungsmethoden zu überprüfen, und zum anderen das Material Ahornblätter, das bereits in Teil I des Ringversuchs untersucht worden war. Das Träger-Iod wurde vom LLNL zur Verfügung gestellt und an die Probenaufarbeitungslabors verteilt, um Fehler durch unterschiedliche Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Träger-Iod ausschließen zu können. Die eingesetzten Proben- und Trägermengen der sechs resultierenden Proben (drei Laboratorien arbeiteten jeweils zwei Proben auf) sind in Tab. 31 aufgeführt. Bei den Proben X2 und X5

## Ringversuch Teil II: Boden SRM Soil-375



**Abbildung 38:** Ergebnisse des Teils II des Ringversuchs für SRM Boden soil-375 der IAEA (aus [Rob97b]).  
(..... arithmetischer Mittelwert)

**Tabelle 31:** Eingesetzte Material- und Trägermengen zur Herstellung der Proben für Teil II des Ringversuchs (aus [Rob97b]).

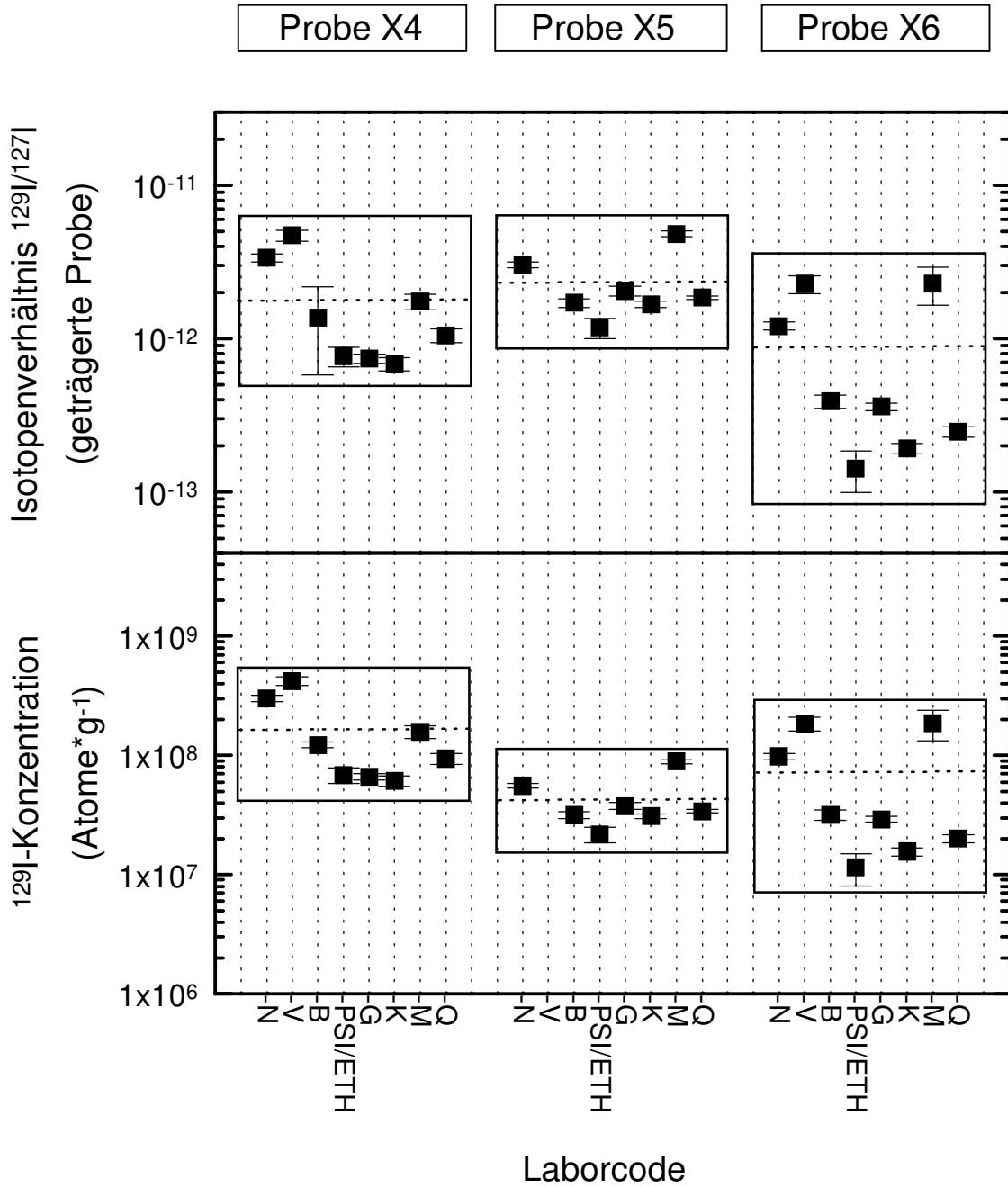
Probenmaterial	Probenbezeichnung	Eingesetzte Materialmasse (g)	Eingesetzte Trägeriodmasse (mg)
Standardreferenzmaterial soil-375	X1	2,84	69,7
	X2	9,98	29,89
	X3	1,20	61,5
Ahornblätter	X4	5,30	100
	X5	5,87	22,76
	X6	3,60	61,5

handelt es sich um die vom ZSR aufgearbeiteten Proben. Abb. 38 zeigt die Ergebnisse des zweiten Teils des Ringversuchs für das SRM Boden soil-375 der IAEA (aus [Rob97b]). Dabei ist im oberen Teil das gemessene Isotopenverhältnis dargestellt, das sich aus der eingesetzten Probenmenge und dem zugesetzten Träger ergibt. Man erkennt, daß das gemessene Isotopenverhältnis bei Probe X2 am höchsten und bei Probe X3 am niedrigsten ist, was man aufgrund der eingesetzten Träger- und Probenmengen (Tab. 31) auch erwartet. Im unteren Teil der Abb. 38 finden sich dann die auf  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen in der Probe umgerechneten Daten. Die  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen der Proben aller drei Aufarbeitungs-Laboratorien stimmen im Mittel sehr gut überein. Das bedeutet, daß keine dieser Aufarbeitungsmethoden zu dem in Teil I des Ringversuchs beobachteten großen Unterschied zwischen den verschiedenen Laboratorien führen kann.

Die Abb. 39 zeigt im oberen Teil die gemessenen Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  und im unteren Teil die daraus berechneten  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen der in Teil II des Ringversuchs gemessenen Ahornblätter. Beim Vergleich der  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen, die in Teil I und Teil II des Ringversuchs für das Material Ahornblätter angegeben wurden, stellt man zunächst fest, daß die Ergebnisse des Teils II allesamt um mehr als eine Größenordnung niedriger liegen als die Ergebnisse der Laboratorien G und M bei Teil I (siehe Abb. 37). Es ist daher wahrscheinlich, daß die letzteren Werte mit einem systematischen Fehler behaftet sind. Die Ergebnisse der Laboratorien B, Z und PSI/ETH/ZSR konnten dagegen mit den Proben X5 und X6 gut und mit der Probe X4 zumindest größenordnungsgemäß reproduziert werden.

Die in Teil II für die Ahornblätter gemessenen Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  unterscheiden sich für die drei Proben X4, X5 und X6 im Mittel kaum, die Streuung der einzelnen Meßwerte ist aber bei

## Ringversuch Teil II: Ahornblätter



**Abbildung 39:** Ergebnisse Teil II des Ringversuchs für Ahornblätter (aus [Rob97b]).  
(..... arithmetischer Mittelwert)

den Proben X4 und X6 sehr groß. Es fällt auf, daß die Laboratorien M, N und V bei den Proben X4 und X6 stets deutlich höhere Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  als die anderen Laboratorien messen. In Teil I des Ringversuchs wurde nur die Übereinstimmung der AMS-Messungen der verschiedenen Laboratorien bis hinab zu einem Isotopenverhältnissen von  $5 \cdot 10^{-12}$  gezeigt. Über den Bereich, in dem hier gemessen wurde ( $1 \cdot 10^{-13}$  bis  $2 \cdot 10^{-12}$ ), gibt es aber bislang keinen Laboratoriumsvergleich anhand von Proben mit bekanntem Isotopenverhältnis. Schließt man die Laboratorien M, N und V aus der Auswertung aus, so erhält man für die übrigen Laboratorien dicht zusammen liegende Werte. In Tab. 32 sind die arithmetischen Mittelwerte für die Messungen an den Proben X4, X5 und X6 (ohne Laboratorien M, N und V) aufgeführt. Daneben sind auch die Massenverhältnisse von eingesetzter Probe zu Träger (aus Tab. 31) angegeben.

**Tabelle 32:** Arithmetische Mittelwerte des gemessenen Isotopenverhältnisses der Proben X4, X5 und X6 (Ahornblätter) aus Teil II des Ringversuchs, im Vergleich mit den Verhältnissen von Probenmasse zu Trägeriodmasse, die bei der Aufarbeitung der Proben eingesetzt wurden.

Probe	<u>Spalte A</u> Mittelwert des gemessenen Isotopenverhältnisses $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (ohne Laboratorien M, N, V)	<u>Spalte B</u> Verhältnis Materialmasse / Trägeriodmasse (g/g)	<u>Verhältnis</u> <u>Spalte A / Spalte B</u> (* $1 \cdot 10^{-15}$ )
X4	$9,2 \cdot 10^{-13}$	53	17
X5	$1,69 \cdot 10^{-12}$	258	6,6
X6	$2,66 \cdot 10^{-13}$	58	4,6

Da aufgrund des niedrigen Isotopenverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Trägeriod von  $< 2 \cdot 10^{-14}$  [Rob97b] und der geringen  $^{127}\text{I}$ -Konzentration in Pflanzen praktisch die gesamte  $^{129}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe aus dem Probenmaterial und praktisch die gesamte  $^{127}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe aus dem Träger kommt, sollte das Verhältnis von gemessenem Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  zum Massenverhältnis Probenmaterial/Trägeriod für alle Proben etwa gleich sein. Wie die letzte Spalte von Tab. 32 zeigt, trifft dies aber nur für die Proben X5 und X6 zu. Die Probe X4 weist im Vergleich zum Massenverhältnis Probenmaterial/Trägeriod ein zu hohes gemessenes Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  auf. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in einem relativ hohen  $^{129}\text{I}$ -Blindwert bei der Probenaufarbeitung für Probe X4. Da von den Ringversuchsteilnehmern nämlich keine Blanks für die komplette chemische Analyse angefertigt werden sollten, wurde auch keine Blindwertkorrektur durchgeführt.

Als mögliche Interpretation der Ergebnisse von Teil I und II des Ringversuchs wird zusammenfassend folgende These aufgestellt: Die hohen Werte der Laboratorien G und M in Teil I des Ringversuchs sind auf  $^{129}\text{I}$ -Kontaminationen zurückzuführen. Dafür spricht, daß die in Teil I des Ringversuchs ermittelten Werte der Laboratorien B, Z und PSI/ETH/ZSR gut reproduziert werden konnten, die Werte der Labors G und M jedoch nicht. Die Meßwerte des Isotopenverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  der Laboratorien M, N und V für die Proben X4, X5 und X6 wiesen kaum Unterschiede auf, obwohl sie sich aufgrund der sehr unterschiedlichen Massenverhältnisse Probenmaterial/Trägeriod deutlich unterscheiden sollten. Berücksichtigt man die Werte der Laboratorien M, N und V nicht, so sind die Ergebnisse für die Proben X5 und X6 konsistent mit den Massenverhältnissen Probenmaterial/Trägeriod. Bei der Probe X4 macht sich ein hoher, nicht berücksichtigter  $^{129}\text{I}$ -Blindwert bemerkbar. Um diese Thesen zu überprüfen, müßte einerseits eine Vergleichsmessung der verschiedenen AMS-Anlagen für Isotopenverhältnisse im Bereich  $1 \cdot 10^{-13}$  bis  $1 \cdot 10^{-12}$  durchgeführt werden, und andererseits jeweils Blanks für das gesamte Probenaufbereitungsverfahren der drei Probenaufarbeitungslabors angefertigt werden.

## 7 Anthropogenes $^{129}\text{I}$ im Boden

In Rahmen dieser Arbeit wurden die  $^{129}\text{I}$ -Konzentrations-Profile in vier Bodensäulen von unterschiedlichen Standorten gemessen. Zwei der untersuchten Bodensäulen wurden in Moskau entnommen (Moskau VI und Moskau VII), die anderen beiden stammen aus der Nordukraine aus Gebieten, die eine Gesamtdepositionsdicke von mehr als  $185 \text{ kBq/m}^2$  (Nemirowka II) bzw. mehr als  $555 \text{ kBq/m}^2$  (Nosdrischtsche II) an  $^{137}\text{Cs}$  durch Fallout aus dem zerstörten Kernreaktor in Tschernobyl aufweisen. Die genaue Beschreibung der Probenahmestellen und der angewandten Probenahmemethode findet sich in Kap. 5.1.1. Neben der spezifischen  $^{129}\text{I}$ -Aktivität wurden stabiles Iod, pH und organischer Kohlenstoff bestimmt. Um den  $^{129}\text{I}$ -Eintrag aus dem Tschernobyl-Unfall von der Gesamtdepositionsdicke aus dem globalen Fallout unterscheiden zu können, wurden außerdem noch  $^{137}\text{Cs}$ - und  $^{134}\text{Cs}$ -Daten, die von einer anderen Arbeitsgruppe des ZSR gemessen worden sind, in die Auswertung miteinbezogen. In Anhang E ist eine Übersicht über alle Bodendaten zusammengestellt. Die Auswertung erfolgte unter zwei Aspekten:

- Für die Rekonstruktion von  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten in der Umgebung von Tschernobyl ist der Einsatz von  $^{137}\text{Cs}$  oder  $^{129}\text{I}$  als Tracer möglich.  $^{137}\text{Cs}$  kann zwar wesentlich einfacher und kostengünstiger gemessen werden als  $^{129}\text{I}$ , es ist aber fraglich, ob es das Emissions-, Migrations- und Depositionsverhalten von Iodisotopen in der näheren Umgebung von Tschernobyl gut genug wiedergibt, um zuverlässig als Tracer für Iodisotope eingesetzt zu werden. Zur Klärung dieser Frage wurde zunächst der Anteil des Tschernobyl-Fallouts an der Gesamtdepositionsdicke an  $^{129}\text{I}$  und  $^{137}\text{Cs}$  in den untersuchten Böden bestimmt und durch Vergleich der Gesamtdepositionsdichteverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  die Eignung von  $^{137}\text{Cs}$  als Tracer für zurückliegende  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositions dichten überprüft. Da RNAA- und AMS-Messungen zeit- und kostenintensiv sind, wurden anhand der  $^{129}\text{I}$ -Profile Probenahmeparameter für Bodenproben ermittelt, die eine vollständige und zuverlässige Erfassung von  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositions dichten aus globalem Fallout und aus dem Tschernobyl-Fallout zulassen, dabei aber mit einer möglichst geringen Anzahl von Messungen auskommen.
- In den untersuchten Böden wurde die Verlagerungsgeschwindigkeit von  $^{129}\text{I}$  untersucht, da die langfristige Strahlenexposition des Menschen durch  $^{129}\text{I}$  entscheidend von dieser Größe abhängt. Dazu wurden zunächst die Depositionsgeschichten der Böden rekonstruiert, um einen zeitlichen Zusammenhang zwischen Deposition und gemessenem  $^{129}\text{I}$ -Profil herstellen zu können. Dann konnten anhand eines linearen Kompartimentmodells



die für die Verlagerungsgeschwindigkeit charakteristischen Größen Halbwertstiefe, tiefenabhängige Transferfaktoren und mittlere Aufenthaltszeiten für  $^{129}\text{I}$  bestimmt werden. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff stellt einen der wichtigsten Faktoren für die Iodrückhaltung im Boden dar. Zur Überprüfung des Modells wurden daher für die untersuchten Böden die mittleren Aufenthaltszeiten in verschiedenen Schichten der Bodensäule mit dem Gehalt der entsprechenden Schichten an organischem Kohlenstoff verglichen und auf Korrelation überprüft.

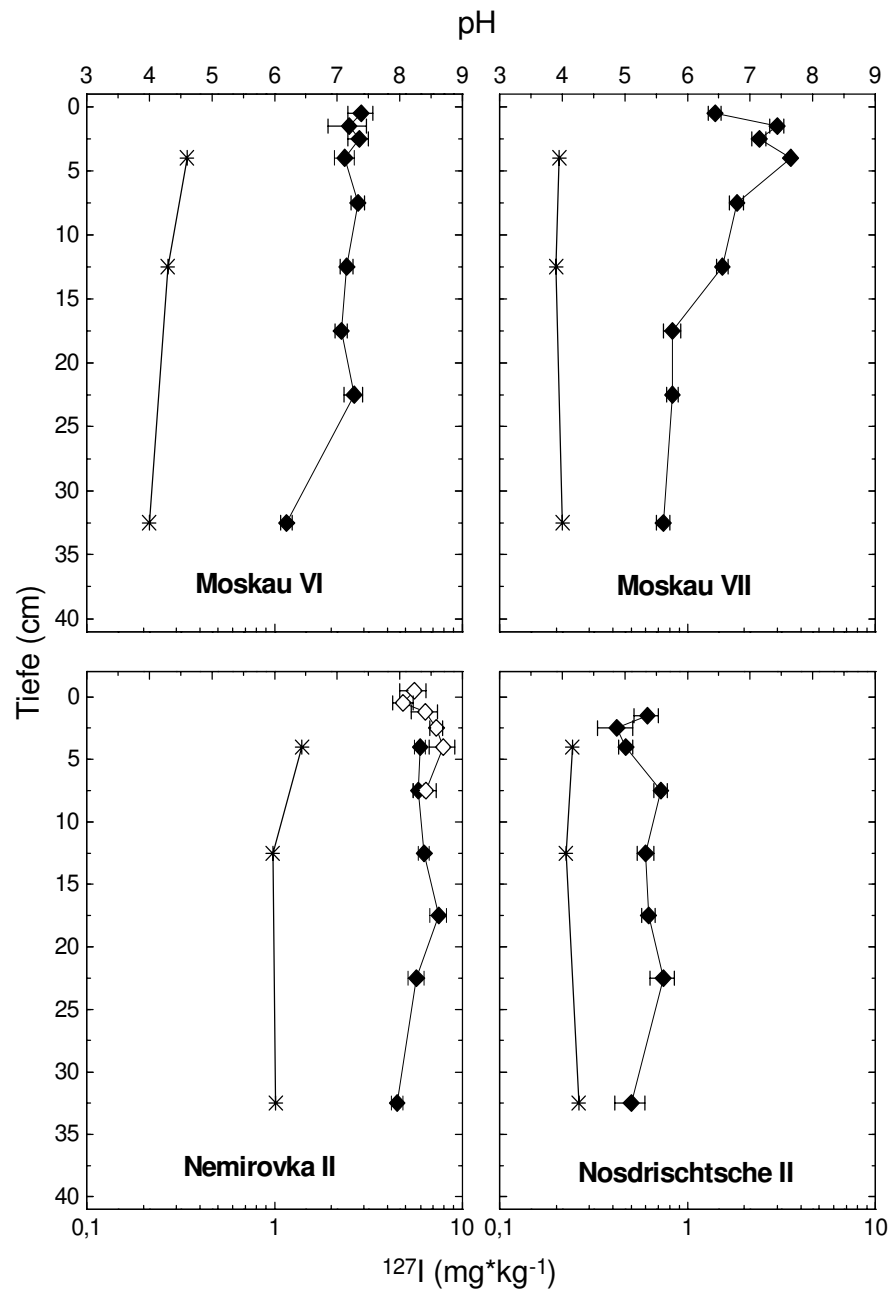
Bei sämtlichen Abbildungen von Tiefenprofilen in diesem Kapitel wurde die bodenkundliche Auftragungsweise gewählt wurde, bei der die unabhängige Achse, die die Tiefe in der Bodensäule angibt, als Ordinate dargestellt wird.

## **7.1 $^{127}\text{I}$ -Konzentration und pH der untersuchten Böden**

Der Boden Moskau VI ist, im Gegensatz zu Moskau VII, bereits bearbeitet worden und ist erst seit etwa 1905 wieder ungestört. Diese unterschiedliche Geschichte der Böden Moskau VI und Moskau VII ist möglicherweise die Ursache für die unterschiedlichen Verläufe der  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen und der pH-Werte im Profil (Abb. 40).

Während die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration in Moskau VI bis in etwa 25 cm Tiefe einen flachen Verlauf zeigt und erst in der untersten Schicht stark abfällt, ist bei Moskau VII ein schmales Maximum bei 2 bis 5 cm Tiefe und darunter ein kontinuierlicher Abfall zu sehen. Der pH-Wert in dem ungestörten Profil Moskau VII liegt gleichmäßig bei knapp unterhalb von pH 4,0. Dieser Wert ist typisch für Fahlerden [Sef92]. Bei Moskau VI ist der pH-Wert im oberen Bereich mit pH 4,7 deutlich höher, fällt aber zu größeren Tiefen hin bis auf pH 4 ab. Die pH-Erhöhung im oberen Bereich ist bei Moskau VI vermutlich auf eine Düngung im Zuge der Bearbeitung zurückzuführen.

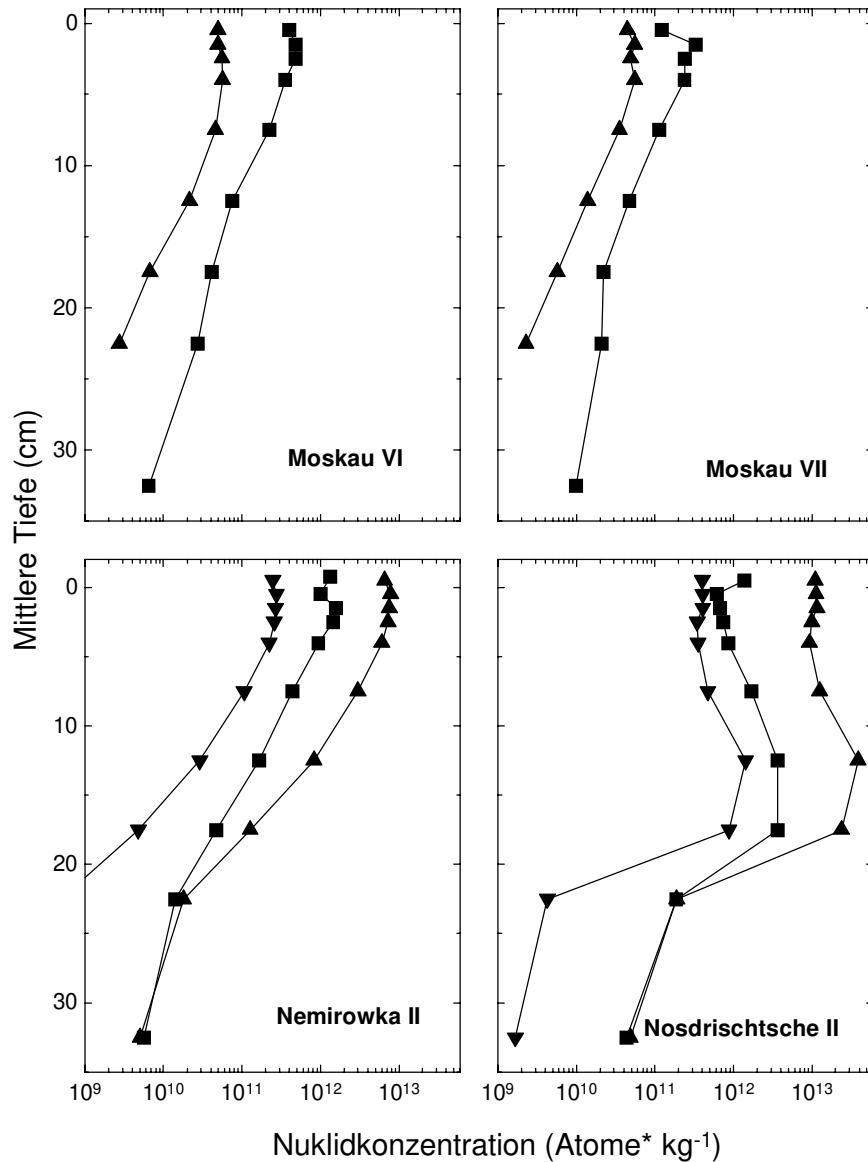
Während Nosdrischtsche II mit einem pH von etwa 4 und sehr geringen  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen (Abb. 40) Ähnlichkeiten zu den Moskauer Böden aufweist, handelt es sich bei Nemirowka II, der einen pH von 6 und etwa zehnmals höhere  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen als Nosdrischtsche II hat, wahrscheinlich um einen anderen Bodentyp. Eine genaue Typisierung der Böden kann allerdings nur durch Ansprache der Profile vor Ort und durch weitergehende bodenkundliche Untersuchungen vorgenommen werden.



**Abbildung 40:**  $^{127}\text{I}$ -Konzentration mit IC (—◆—) bzw. RNAA (—◇—) und pH-Wert (—\*—) in den Böden Moskau VI und VII, Nemirowka II und Nosdrischtsche II.

## 7.2 Tiefenprofile für $^{129}\text{I}$ , $^{137}\text{Cs}$ und $^{134}\text{Cs}$

Abb. 41 zeigt die  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ - und  $^{134}\text{Cs}$ -Konzentrationsprofile der untersuchten Böden. Da die Fehler in der Regel unter 10 % lagen, wurden sie aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit angegeben. Eine Zusammenstellung der Daten mit detaillierteren Abbildungen der  $^{129}\text{I}$ -Profile

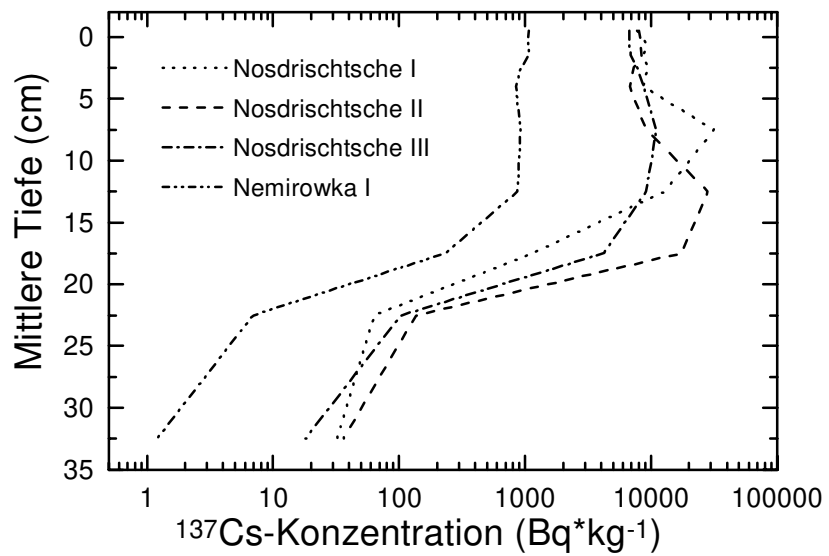
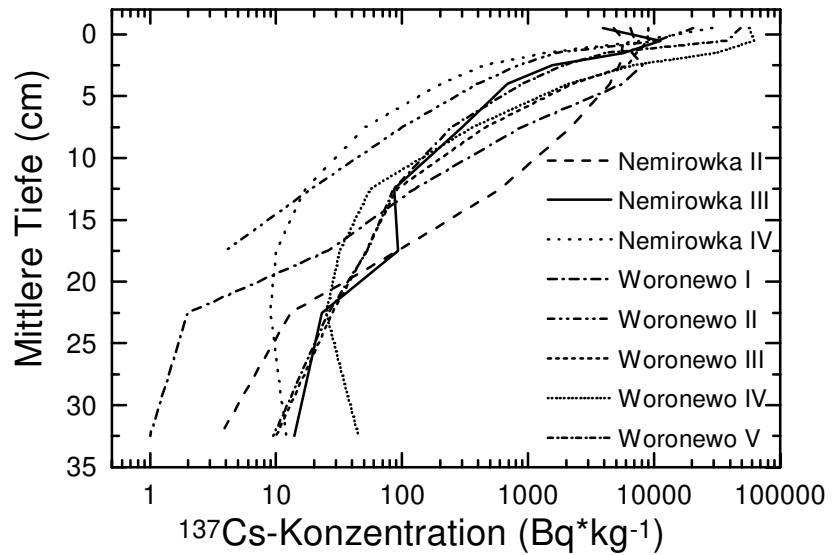


**Abbildung 41:** Verlauf der Profile von  $^{129}\text{I}$  (—■—),  $^{137}\text{Cs}$  (—▲—) und  $^{134}\text{Cs}$  (—▼—) in den Böden Moskau VI und VII, Nemirowka II und Nosdrischtsche II (die  $^{134}\text{Cs}$ -Konzentration in den Moskauer Böden lag unterhalb der Nachweisgrenze nach DIN 25482 Teil 5)

findet sich in Anhang E. Da die Aktivitätskonzentrationen von  $^{129}\text{I}$  um mehrere Größenordnungen unter denen von  $^{137,134}\text{Cs}$  liegen, wurde die Nuklidkonzentration nicht in Einheiten der Aktivität sondern in Einheiten der Stoffmenge angegeben, um die Darstellungen übersichtlich zu gestalten. Für die beiden Moskauer Böden erhält man erwartungsgemäß jeweils sehr ähnliche Profilformen. Obwohl der Boden Nemirowka II ganz andere Eigenschaften besitzt, gleichen die Profile denen des jeweiligen Nuklids in den Moskauer Böden mit einem schmalen Maximum in 2 bis 3 cm Tiefe und danach einem langsamen Konzentrationsabfall bis in 40 cm Tiefe. Bei Nosdrischtsche II dagegen zeigt sich für alle betrachteten Nuklide ein völlig anderer Verlauf: Nach einem langsamen Anstieg der Nuklidkonzentration bis in etwa 12 cm Tiefe folgt ein breites Maximum, bevor die Konzentration unterhalb von 17 cm Tiefe steil abfällt.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich hier um das Resultat eines anthropogenen Eingriffs handelt; ein Unterpflügen des kontaminierten Oberbodens beispielsweise würde eine Umkehrung des Verlaufs der Nuklidkonzentration in den oberen 20 cm (Pflugschartiefe) bewirken, wie man sie bei Nosdrischtsche II findet. In allen vier Böden ist zu erkennen, daß die  $^{129}\text{I}$ -Konzentration langsamer mit der Tiefe abnimmt als die  $^{137,134}\text{Cs}$ -Konzentration. Das bedeutet, daß  $^{129}\text{I}$  schneller in größere Tiefen verlagert wird als  $^{137,134}\text{Cs}$ . Diese Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit für Cäsium und Iod wurden auch von anderen Arbeitsgruppen gefunden [Lit87] (siehe auch Kap. 2.5). Wenn die Nuklidprofile in Nosdrischtsche II durch ungestörte Verlagerung entstanden wären, würde man daher das Maximum des  $^{129}\text{I}$  in größerer Tiefe erwarten als das Maximum der  $^{137,134}\text{Cs}$ -Konzentration. Tatsächlich befinden sich die Maxima der Konzentrationsprofile für  $^{129}\text{I}$  und  $^{137,134}\text{Cs}$  aber in der gleichen Tiefe.

Bei der Betrachtung der  $^{137}\text{Cs}$ -Profile in den anderen Böden aus der Nordukraine zeigte sich, daß sich die Profile nach ihrem Verlauf in zwei Gruppen teilen lassen: Während die meisten Profile eine ähnliche Form wie Moskau VI, VII und Nemirowka II haben (Abb. 42, oberes Bild), zeigen Nosdrischtsche I, II und III sowie Nemirowka I den gleichen ungewöhnlichen Verlauf wie Nosdrischtsche II (Abb. 42, unteres Bild). Von allen gemessenen Profilen konnte nur Tschernjanka II nicht eindeutig einer der beiden Gruppen zugeordnet werden. Es ist besonders interessant, daß Nemirowka I (Abb. 42, unteres Bild) ähnlich verläuft wie die Nosdrischtsche-Profile, während die anderen Nemirowka-Profile (Abb. 42, oberes Bild) keine Auffälligkeiten gegenüber den übrigen Böden zeigen. Da die Probenahmestellen bei einer Ortschaft nur wenige Kilometer voneinander entfernt sind, ist dieser Effekt vermutlich nicht auf Unterschiede in den Bodeneigenschaften zurückzuführen. Vielmehr weist der Verlauf der  $^{137,134}\text{Cs}$ - und  $^{129}\text{I}$ -Profile in den Nosdrischtsche-Profilen und in Nemirowka I auf eine anthropogene Störung hin.



**Abbildung 42:**  $^{137}\text{Cs}$ -Profile in ukrainischen Böden (oben: typischer Verlauf von  $^{137}\text{Cs}$ -Profilen in ungestörten Böden, beispielhaft gezeigt anhand einer Auswahl von 8 aus insgesamt 23 Profilen; unten:  $^{137}\text{Cs}$ -Profile in Böden, die vermutlich umgepflügt wurden)

## 7.3 Rekonstruktion von $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten für die retrospektive Dosimetrie

### 7.3.1 Ermittlung des Tschernobyl-Anteils an der Gesamtdepositionsichte von $^{129}\text{I}$ und $^{137}\text{Cs}$

Um die Eignung der Nuklide  $^{129}\text{I}$  und  $^{137}\text{Cs}$  als Tracer für zurückliegende  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten beurteilen zu können, muß zunächst der Anteil des Tschernobyl-Fallouts an der gesamten Gesamtdepositionsichte des jeweiligen Nuklids in den untersuchten Bodensäulen bestimmt werden. Während für die  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsichte aus dem globalen Fallout Literaturdaten existieren, ist man bei  $^{129}\text{I}$  auf eigene Messungen angewiesen. Man benötigt dafür Hintergrundböden, d.h. Bodensäulen, die nicht oder nur sehr wenig vom Tschernobyl-Fallout betroffen sind, in denen die Gesamtdepositionsichte aus dem globalen Fallout aber ähnlich der in den ukrainischen Böden ist. Ideal geeignet wären hier Böden aus der Umgebung von Tschernobyl, die vor dem Reaktorunfall entnommen wurden. Da solche nicht zur Verfügung standen, wurden die Bodensäulen aus Moskau nach einer Überprüfung des Tschernobyl-Anteils an der gesamten  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte als Hintergrundböden für den globalen Fallout verwendet. Dabei ist es nicht von Bedeutung, daß die Moskauer Böden ohne Humusschicht entnommen wurden, da die Nuklide aus dem globalen Fallout sich bereits in größere Tiefen verlagert haben [Bun89]. In Tab. 33 sind zunächst die gemessenen, unkorrigierten Ausgangsdaten für die Gesamtdepositionsichten von  $^{129}\text{I}$  und  $^{137}\text{Cs}$  in den untersuchten Böden aus Moskau und aus der Ukraine aufgeführt.

**Tabelle 33:** Gemessene Gesamtdepositionsichten an  $^{129}\text{I}$  und  $^{137}\text{Cs}$  in den vier untersuchten Böden.

Bodensäule	$^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte ( $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsichte* ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )
Moskau VI	$53 \pm 2$	$4,6 \pm 0,1$
Moskau VII	$31 \pm 1$	$3,6 \pm 0,1$
Nemirowka II	$155 \pm 7$	$492 \pm 44$
Nosdrischtsche II	$1186 \pm 48$	$5229 \pm 327$

\* Bezogen auf den 26.4.1986.

Die  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsichte durch den globalen Fallout kann anhand des Aktivitätsverhältnisses  $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$  von 1,7 im globalen Fallout [UNS82] aus Breitengradabhängigen Depositionsdaten für  $^{90}\text{Sr}$  [UNS82] berechnet werden. Für die geographische Breitenlage der Nordukraine

(50° bis 52° nördliche Breite) ergibt sich, nach Extrapolation für den 1. 1. 1995 [Mon96], im Mittel eine  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke von  $2530 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-2}$  aus dem globalen Fallout. Dieser Wert wird von der gemessenen  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke abgezogen. Da  $^{134}\text{Cs}$  aus dem globalen Fallout aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit im Boden nicht mehr nachweisbar ist, kann man davon ausgehen, daß heute noch nachweisbares  $^{134}\text{Cs}$  in den untersuchten Bodensäulen aus dem Tschernobyl-Fallout stammt. Anhand des Aktivitätsverhältnisses  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  im Tschernobyl-Fallout, das zwischen 0,4 und 0,6 (bezogen auf den 26.4.1986) [UNS88] liegt, können die korrigierten  $^{137}\text{Cs}$ -Werte überprüft werden. In Tab. 34 sind die korrigierten Gesamtdepositionsdichten für  $^{137}\text{Cs}$ , die gemessenen  $^{134}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdichten und die sich ergebenden Aktivitätsverhältnisse  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  aufgeführt.

Der Mittelwert des  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätsverhältnisses in den beiden ukrainischen Bodensäulen beträgt  $0,53 \pm 0,14$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit den  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätsverhältnissen von 0,4 bis 0,6 aus der Literatur [UNS88] überein. Die  $^{137}\text{Cs}$ -Anteile aus dem globalen Fallout betragen für die ukrainischen Böden weniger als 1 % (Nemirowka II) bzw. weniger als 0,1% (Nosdrischtsche II) der insgesamt in der jeweiligen Bodensäule deponierten Menge. Da dies kleiner ist als die Standardabweichung der Messung der insgesamt deponierten Menge in der Bodensäule ist eine Korrektur für die Böden Nemirowka II und Nosdrischtsche II nicht sinnvoll.

**Tabelle 34:**  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke nach Abzug der mittleren Gesamtdepositionsdicke aus dem globalen Fallout, außerdem  $^{134}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke und  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätsverhältnis.

Bodensäule	$^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke* aus Tschernobyl-Fallout ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$^{134}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke* ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Aktivitätsverhältnis $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ im Tschernobyl-Fallout
Moskau VI	2,1	< 4,0**	< 1,9**
Moskau VII	1,1	< 4,0**	< 3,6**
Nemirowka II	492***	257	0,52
Nosdrischtsche II	5229***	2814	0,54

\* Bezogen auf den 26.4.1986.

\*\*  $^{134}\text{Cs}$ -Konzentrationen lagen unter der Nachweisgrenze (DIN 25482 Teil 5).

\*\*\* Nicht korrigiert, da Korrekturwert kleiner als Standardabweichung der insgesamt in der Bodensäule deponierten Nuklidmenge.

Da Depositionen oft einer logarithmischen Normalverteilung unterliegen [Gil87], können besonders zu höheren Gesamtdepositionsdichten hin stark abweichende Einzelwerte auftreten. Bei den Moskauer Böden ist aufgrund der niedrigen  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke die durchgeführte

Korrektur, bei der der Mittelwert einer logarithmisch-normalen Verteilung subtrahiert wird, mit großen Unsicherheiten behaftet. Es ist daher durchaus wahrscheinlich, daß der Anteil des Tschernobyl-Fallouts an der  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke in den Profilen Moskau VI und VII kleiner ist als in Tab. 34 berechnet. Andererseits wird für die Moskauer Region eine  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke aus dem Tschernobyl-Fallout von  $2800 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-2}$  ausgewiesen [UNS88]. Aufgrund derselben Überlegungen bezüglich der Unsicherheit eines Mittelwertes einer logarithmischen Normalverteilung könnte daher der Tschernobyl-Anteil an der  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke auch größer sein als in Tab. 34 berechnet. Die Tatsache, daß kein  $^{134}\text{Cs}$  in den Moskauer Böden mehr nachweisbar ist, bedeutet nicht, daß hier nicht mit Cäsium aus dem Tschernobyl-Fallout zu rechnen ist. Man muß nämlich berücksichtigen, daß zum Zeitpunkt der Messung bereits über 97 % des  $^{134}\text{Cs}$  aus dem Reaktorunfall zerfallen waren. Die  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätsverhältnisse, die sich für eine  $^{134}\text{Cs}$ -Konzentration an der Nachweisgrenze der verwendeten Untersuchungsmethode für die Moskauer Böden ergeben, liegen um den Faktor 4 bis 6 höher als im Tschernobyl-Fallout zu erwarten ist. Das bedeutet, daß  $^{134}\text{Cs}$  selbst dann unter der Nachweisgrenze liegen würde, wenn die gesamte gemessene  $^{137}\text{Cs}$ -Menge in Moskau VI und VII aus dem Tschernobyl-Fallout stammen würde.

Um eine Abschätzung für den maximalen Anteil des Tschernobyl-Anteils an der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke zu erhalten, nimmt man den sehr ungünstigen Fall an, daß das Doppelte der korrigierten  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdicke aus Tab. 34 in den Moskauer Böden durch Tschernobyl-Fallout verursacht wurde, und rechnet anhand des  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisses im Tschernobyl-Fallout auf den entsprechenden Tschernobyl-Anteil an der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke in den Moskauer Böden um. Es gibt in der Literatur zwar keine Daten zum  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnis im Tschernobyl-Fallout, dafür sind in [UNS88]  $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse in Depositionen aus Tschernobyl-Fallout in vielen Ländern aufgeführt. Für die Region Moskau liegt das  $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätsverhältnis bei 7,2 und damit im gleichen Bereich wie in anderen europäischen Staaten. Dieses Aktivitätsverhältnis  $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  wird nun anhand des Atomverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$  von  $12 \pm 3$  im Tschernobyl-Fallout [Str96] (siehe Tab. 7 auf S. 33) auf Aktivitätsverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  umgerechnet. Die auf diese Weise berechneten maximalen  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten aus dem Tschernobyl-Fallout in den Böden Moskau VI und VII sind in Tab. 35 aufgeführt. Es zeigt sich, daß weniger als 1 % der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke in den Moskauer Böden aus Tschernobyl-Fallout stammt. Damit ist gezeigt, daß die  $^{129}\text{I}$ -Menge aus Tschernobyl-Fallout in den Moskauer Böden vernachlässigbar gering ist und die gemessenen  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten zur Korrektur der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten in den ukrainischen Böden verwendet werden können.



**Tabelle 35:** Bestimmung des Anteils des Tschernobyl-Fallouts an der gesamten <sup>129</sup>I-Gesamtdepositionsdicke in den Moskauer Böden.

Bodensäule	Maximale <sup>137</sup> Cs-Gesamtdepositionsdicke aus dem Tschernobyl-Fallout (kBq·m <sup>-2</sup> )*	Maximale <sup>129</sup> I-Gesamtdepositionsdicke aus dem Tschernobyl-Fallout (mBq·m <sup>-2</sup> )****	Anteil des Tschernobyl-Fallouts an der <sup>129</sup> I-Gesamtdepositionsdicke (%)
Moskau VI	4,20	0,504	0,96
Moskau VII	2,14	0,281	0,91

\* Bezogen auf den 26.4.1986.

\*\* Aus dem Tschernobyl-Anteil der <sup>137</sup>Cs-Gesamtdepositionsdicke berechnet für ein <sup>129</sup>I/<sup>137</sup>Cs Aktivitätsverhältnis von  $1,2 \cdot 10^{-7}$  im Tschernobyl-Fallout (aus [UNS88] und [Str96], Berechnung siehe Text).

Nun muß noch die unterschiedliche Deposition für Nuklide aus dem globalen Fallout für Moskau und die Nordukraine berücksichtigt werden. Dazu werden wiederum breitengradabhängige Depositionsdaten für <sup>90</sup>Sr aus [UNS82] verwendet, die für einen Ort auf der geographischen Breite der Nordukraine (50° bis 52° n.B.) eine um etwa 10 % höhere Gesamtdepositionsdicke aus globalem Fallout als für einen Ort auf der geographischen Breite von Moskau (55° bis 56° n.B.) ergeben. Dieses Korrekturverfahren ist allerdings speziell für <sup>129</sup>I-Gesamtdepositionsdicke aus dem globalen Fallout möglicherweise mit großen Fehlern behaftet. Das liegt vor allem daran, daß die oberirdischen Atomwaffentests, die die Hauptemissionsquelle für Nuklide wie <sup>90</sup>Sr und <sup>137</sup>Cs darstellen, wahrscheinlich nur in geringem Ausmaß an der weltweiten Verteilung von anthropogenem <sup>129</sup>I beteiligt sind. Vielmehr werden die Emissionen aus Wiederaufarbeitungsanlagen als wichtigste Quelle für <sup>129</sup>I angesehen (siehe Kap. 2.1). Während die bei den oberirdischen Atomwaffentests freigesetzten Radionuklide bis zu 10 km hoch in die Stratosphäre gelangt sind und sich von dort unabhängig vom lokalen Wettergeschehen gleichmäßig über die jeweilige Hemisphäre verteilen konnten, werden Emissionen aus Wiederaufarbeitungsanlagen bodennah abgegeben. Dadurch wirken völlig unterschiedliche Ausbreitungsmechanismen und es kann sich eine ganz andere Abhängigkeit der Gesamtdepositionsdicke von der geographischen Höhe und Breite ergeben als für den globalen Fallout aus oberirdischen Kernwaffentests. Wie schon in der Einführung erläutert, stehen aber im Moment zuwenig Daten zur <sup>129</sup>I-Gesamtdepositionsdicke in Hintergrundgebieten zur Verfügung, um eine bessere Korrektur vornehmen zu können. Für die Breitenlage der Nordukraine ergibt sich damit aus dem Mittelwert der <sup>129</sup>I-Gesamtdepositionsdicke in den Bodensäulen Moskau VI und VII für den Juli 1996 eine <sup>129</sup>I-Gesamtdepositionsdicke aus dem globalen Fallout von  $4,59 \cdot 10^{-2}$  Bq·m<sup>-2</sup>. Es wird davon ausgegangen, daß sich die Gesamtdepositionsdicke an <sup>129</sup>I aus globalem Fallout in der Zeit zwischen der Entnahme der ukrainischen Böden und der Entnahme der Moskauer Böden nicht signifikant erhöht hat, so daß der aus den Moskauer Bodensäulen berechnete Wert für die <sup>129</sup>I-Gesamtdepo-

sitionsdichte aus globalem Fallout direkt zur Korrektur der ukrainischen Böden verwendet werden kann. In Tab. 36 sind die sich ergebenden  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten aus dem Tschernobyl-Fallout in den ukrainischen Böden aufgeführt.

**Tabelle 36:**  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte in den ukrainischen Böden nach Abzug des Anteils aus dem globalen Fallout von  $4,59 \cdot 10^{-2} \text{ Bq/m}^2$  (Berechnung aus den  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten der Moskauer Böden siehe Text).

Bodensäule	$^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte aus dem Tschernobyl-Fallout ( $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Anteil des Tschernobyl-Fallouts an der gesamten $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte (%)
Nemirowka II	$0,109 \pm 0,005$	70,4
Nosdrischtsche II	$1,14 \pm 0,048$	96,1

### 7.3.2 Vergleich von $^{129}\text{I}$ und $^{137}\text{Cs}$ als Tracer für die Rekonstruktion von $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten

Eines der beiden entscheidenden Kriterien für die Eignung von  $^{129}\text{I}$  und  $^{137}\text{Cs}$  als Tracer für die Rekonstruktion von  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten ist das Verhältnis von Gesamtdepositionsichte aus Tschernobyl zur Gesamtdepositionsichte aus dem globalen Fallout.

Betrachtet man die  $^{137}\text{Cs}$ - und die  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten aus dem Tschernobyl-Fallout, die im letzten Abschnitt bestimmt wurden, und vergleicht sie mit den Untergrundwerten für den globalen Fallout, so stellt man fest, daß für  $^{129}\text{I}$  der abzuziehende Untergrundwert mit fast 5 % der deposition für hochkontaminierte ( $> 555 \text{ kBq} \cdot \text{m}^{-2} \text{ }^{137}\text{Cs}$ ) Gebiete bzw. mit fast 30 % der gesamten Gesamtdepositionsichte für mittelkontaminierte ( $> 185 \text{ kBq} \cdot \text{m}^{-2} \text{ }^{137}\text{Cs}$ ) Gebiete sehr hoch ist. Bei  $^{137}\text{Cs}$  liegen die Verhältnisse viel günstiger, da der globale Fallout weniger als 1 % bzw. weniger als 0,1 % der gesamten Gesamtdepositionsichte ausmacht. Dies spricht zunächst für den Einsatz von  $^{137}\text{Cs}$ . Dafür muß aber gewährleistet sein, daß bei Emission, Transport und Deposition keine Fraktionierung zwischen  $^{137}\text{Cs}$  und Radioiod stattgefunden hat. Um dies zu überprüfen, wurden  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse in mittel- und hochkontaminierten Gebieten in der Umgebung von Tschernobyl verglichen. Um eine größere Datenbasis zur Verfügung zu haben, wurden auch Daten aus [Str96] in die Diskussion mit einbezogen. In Tab. 37 sind die in dieser Arbeit und in [Str96] ermittelten  $^{129}\text{I}$ - und  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsichten und  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Atomverhältnisse aus dem Tschernobyl-Fallout in Bodensäulen aus mittel- und hochkontaminierten Gebieten aufgeführt. Außerdem sind alle verfügbaren  $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse aus [UNS88] anhand

des  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Atomverhältnisses im Tschernobyl-Fallout aus [Str96] in  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Atomverhältnisse umgerechnet worden und zum Vergleich in die Tabelle mit aufgenommen worden.

**Tabelle 37:** Verhältnis von  $^{129}\text{I}$ - zu  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdichten in mittel- und hochkontaminierten Gebieten in der Ukraine und in Weißrußland sowie in verschiedenen Teilen Europas.

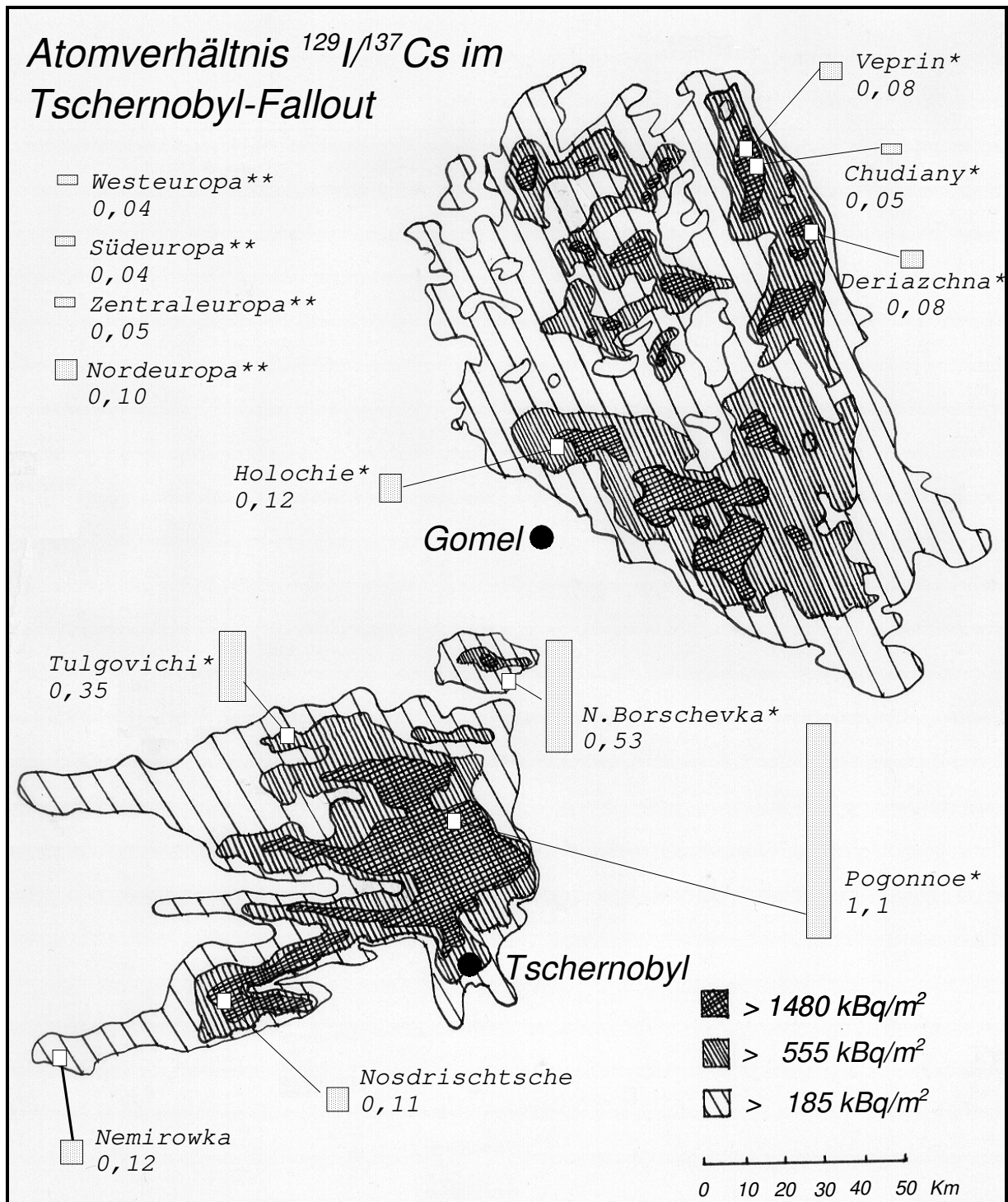
Land/ Gebiet	Probenbezeichnung	$^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositions- dichte ( $\cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ )	$^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositions- dichte ( $\cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ )**	Atomverhältnis $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ **	Referenz
Nordukraine	Nemirowka II	$0,078 \pm 0,032$	$0,67 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,04$	diese Arbeit
	Nosdrischtsche II	$0,81 \pm 0,03$	$7,1 \pm 0,3$	$0,11 \pm 0,01$	diese Arbeit
Südweißrußland	Pogonnoe I	$2,0 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$	[Str96]
	Tulgovichi I	$0,27 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,07$	[Str96]
	N. Borshevka II	$0,06 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,11$	[Str96]
Ostweißrußland	Veprin II	$0,21 \pm 0,04$	$2,6 \pm 0,1$	$0,08 \pm 0,02$	[Str96]
	Deriazchna III	$0,40 \pm 0,08$	$4,7 \pm 0,2$	$0,08 \pm 0,02$	[Str96]
	Chudiany I	$0,35 \pm 0,07$	$6,5 \pm 0,3$	$0,05 \pm 0,01$	[Str96]
	Holochie I	$0,25 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,03$	[Str96]
Nordeuropa				$0,10 \pm 0,05^*$	[UNS88]
Zentraleuropa				$0,05 \pm 0,01^*$	[UNS88]
Westeuropa				$0,04 \pm 0,01^*$	[UNS88]
Südeuropa				$0,04 \pm 0,02^*$	[UNS88]

\* Aus Ländermittelwerten des Aktivitätsverhältnisses  $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  im Tschernobyl-Fallout unter Annahme eines Atomverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$  von 12 [Str96] berechnet.

\*\* Bezogen auf den 26.4.1986.

Man sieht, daß die  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse in den mittel- und hochkontaminierten Bereichen sich mit zunehmender Entfernung von Tschernobyl einem konstanten Wert nähern. Für den näheren Bereich findet man jedoch Unterschiede bis zum Faktor 20 im  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnis. In der Karte in Abb. 43 sind die  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse in den hoch- und mittelkontaminierten Gebieten in der Ukraine und in Weißrußland den Probenahmestellen zugeordnet.

Es scheint, daß sich in unmittelbarer Nähe zum Reaktor in östlicher Richtung die höchsten  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse finden, während der Gomel-Spot und der westliche Bereich des Zentralspots an  $^{129}\text{I}$  abgereichert sind. Die starken Schwankungen des  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisses gerade in



**Abbildung 43:** Atomverhältnis  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$  im Tschernobyl-Fallout in der Ukraine und Weißrußland sowie in anderen Bereichen Europas (\*Daten aus Straume et al. 1996 [Str96]; \*\*Daten aus UNS 1988 [UNS88] und Straume et al. 1996 [Str96]).

den mittel- und hochkontaminierten Bereichen zeigt, daß  $^{137}\text{Cs}$  sich nicht als Tracer für  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichten eignet. Für eine zuverlässige Bestimmung der  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichte muß daher auf  $^{129}\text{I}$ -Messungen zurückgegriffen werden. Voraussetzung dafür ist, daß geeignete Probenahmeverfahren angewendet werden, die die Bestimmung von zuverlässigen, repräsentativen Werte für  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichten sowohl in Hintergrundgebieten als auch in kontaminierten Gebieten erlauben.

Aus den  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichten, die für die Bodenprofile Nosdrischtsche II und Nemirovka II bestimmt wurden, lassen sich mit Hilfe des Atomverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$  im Tschernobyl-Fallout von  $(12 \pm 3)$  ([Str96], siehe auch Tab.7 auf S. 33) die entsprechenden  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichten berechnen. Für Nosdrischtsche II ergibt sich eine  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichte von  $6,8 \cdot 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2}$ , für Nemirovka II eine Gesamtdepositions-dichte von  $6,5 \cdot 10^6 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2}$ . Der Wert in Nosdrischtsche II liegt in der gleichen Größenordnung wie die von Buglova et al. 1996 [Bug96] angegebenen Höchstwerte der  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichten von mehr als  $3,7 \cdot 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2}$  in Weißrußland in der direkten Umgebung des Kernkraftwerks Tschernobyl, und der Wert in Nemirovka II entspricht dem für die weitere Umgebung des Kraftwerks angegebenen Wert von  $1,2 \cdot 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2}$ . Dies zeigt, daß das für die Berechnung verwendete  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Atomverhältnis tatsächlich einigermaßen realistisch ist.

### **7.3.3 Abschätzung von $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsendosen anhand von $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichten**

Aus den in den Profilen Nosdrischtsche II und Nemirovka II bestimmten  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositions-dichten läßt sich anhand von Nutzungsfaktoren und anhand des  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Atomverhältnisses im Tschernobyl-Fallout nach Formel 2 auf S. 36 die  $^{131}\text{I}$ -Dosis von Personen berechnen, die nach dem Unfall in den betreffenden Gebieten lebten. In Tab. 38 sind die entsprechenden Daten angegeben.

Die verwendeten Nutzungsfaktoren wurden aus der Allgemeinen Berechnungsgrundlage (Daten zu Nahrungsketten) [GMB79] und den Störfallberechnungsgrundlagen (Methodik) abgeleitet [GMB77]. Wegen vereinfachender Annahmen ist mit ihnen nur eine grobe Abschätzung der Dosis möglich. Die Dosen nach dem Tschernobyl-Unfall werden mit diesen Nutzungsfaktoren im Mittel um das 3-fache bzw. das 10-fache (Schilddrüse) überschätzt [KWU86]. Vergleicht man die berechneten Schilddrüsendosen von 8,4 bzw. 88 Sv für Kleinkinder (1 a) und 1,4 bzw. 14,8 Sv

für Erwachsene mit den aus  $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsenmessungen bestimmten Schilddrüsendosen (in Kap. 3.1 auf S. 31), und berücksichtigt man die hohe Konservativität der verwendeten Nutzungsfaktoren, so scheinen die aus der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke berechneten Schilddrüsendosen durchaus konsistent mit den aus  $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsenmessungen bestimmten Schilddrüsendosen zu sein.

**Tabelle 38:** Berechnung von  $^{131}\text{I}$ -Dosen aus  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten in den Bodensäulen Nosdrischtsche II und Nemirowka II anhand von  $^{131}\text{I}$ -Nutzungsfaktoren aus [KWU86].

	$^{131}\text{I}$ -Nutzungsfaktor ( $\text{mSv}\cdot\text{kBq}^{-1}\text{m}^{-2}$ )	Aktivitätsverhältnis $^{131}\text{I}/^{129}\text{I}$	Untergrundkorr. Gesamtdepositionsdicke $^{129}\text{I}$ ( $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}$ )		Dosis (Sv)	
			Nemirowka II	Nosdrischtsche II	Nemirowka II	Nosdrischtsche II
			Kleinkind (1a)			
Schilddrüse	1,3	$5,9\cdot 10^7$	0,11	1,14	8,4	88
effektive Dosis	0,035	$5,9\cdot 10^7$	0,11	1,14	0,23	2,3
Erwachsener						
Schilddrüse	0,22	$5,9\cdot 10^7$	0,11	1,14	1,4	14,8
effektive Dosis	0,0006	$5,9\cdot 10^7$	0,11	1,14	0,004	0,04

Diese Annahme wird auch gestützt durch die Ergebnisse einer Untersuchung, die von Robl et al. [Ro197] in kontaminierten Gebieten in Weißrußland durchgeführt wurde. Dabei wurden unter anderem  $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsendosen, die aus  $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsenmessungen berechnet worden waren, mit  $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsendosen verglichen, die aus der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke im Wohnort der entsprechenden Personen bestimmt worden waren. Für die Umrechnung von  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten auf  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten wurden dieselben  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnisse angenommen wie in dieser Arbeit. Die Umrechnung von  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke auf  $^{131}\text{I}$ -Dosis wurde anhand des für die speziellen Bedingungen in der Ukraine modifizierten ECOSYS-87-Modells vorgenommen. Die  $^{131}\text{I}$ -Schilddrüsendosen, die auf diese Art für die untersuchten Orte in Weißrußland aus  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten berechnet wurden, variierten von 0,1 bis 300 Sv. Für ein zum Zeitpunkt des Unfalls fünfjähriges Kind, das in einem Ort mit einer  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke von  $1,19\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-2}$  bzw. einer  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke von  $6,53\cdot 10^4\text{ kBq}\cdot\text{m}^{-2}$  lebte, ergab sich bei ausschließlich nasser Deposition eine Schilddrüsendosis von 38 Sv und bei ausschließlich trockener Deposition eine Schilddrüsendosis 5,9 Sv. Das entspricht  $^{131}\text{I}$ -Nutzungs-

faktoren von  $0,58 \text{ mSv} \cdot \text{kBq}^{-1} \text{ m}^{-2}$  (trockene Deposition) bzw.  $0,09 \text{ mSv} \cdot \text{kBq}^{-1} \text{ m}^{-2}$  (nasse Deposition). Die durch Direktmessung des  $^{131}\text{I}$  in der Schilddrüse bestimmte Schilddrüsendosis für das betreffende Kind lag bei 3,2 Sv, d.h. die anhand der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke berechneten Dosen sind zwar höher, liegen aber in der gleichen Größenordnung wie die durch Direktmessung bestimmte Dosis. Der Vergleich der in [RoI97] verwendeten  $^{131}\text{I}$ -Nutzungsfaktoren mit den  $^{131}\text{I}$ -Nutzungsfaktoren der AVV in Tab. 38 zeigt, daß die Werte der AVV keine allzu große Konservativität im Vergleich zu den realitätsnäheren Werten aufweisen, die mit der modifizierten ECOSYS-87 bestimmt wurden. Man sieht außerdem, daß die Art der Deposition (naß oder trocken) Unterschiede von etwa einer Größenordnung im  $^{131}\text{I}$ -Nutzungsfaktor hervorrufen kann. Eine weitergehende Diskussion dieser Problematik würde aber den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. Da bestimmte Depositionsmuster charakteristische Cs/I-Gesamtdepositionsdickeverhältnisse bewirken, sollte es jedoch möglich sein, die Art der Deposition durch Messung der  $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse im Tschernobylfallout zu bestimmen.

Die  $^{131}\text{I}$ -Dosen, die sich aus den  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten der Bodensäulen Nosdrischtsche II und Nemirovka II ergeben, sind nur als erste Schätzungen zu sehen. Die hier untersuchten Bodensäulen, die für die Ermittlung der Tiefenverlagerung und der Aktivitätskonzentrationen von  $^{129}\text{I}$  entnommen wurden, sind nicht repräsentativ für die gesamte umgebende Bodenfläche, da auf einer zu untersuchenden Fläche nur jeweils eine einzige Bodensäule mit einer Grundfläche von  $400 \text{ cm}^2$  entnommen wurde. Böden als natürliches System sind aber extrem inhomogen, so daß sich die Gesamtdepositionsdichten sogar in direkt benachbarten Bodensäulen leicht um 100 % unterscheiden können. Die Gesamtdepositionsdichten in den Moskauer Bodensäulen beispielsweise variieren um mehr als einen Faktor 1,5. Zur Herstellung repräsentativer Bodenproben sollten daher Entnahmetechniken wie die Normalmethode, die Beprobung einer Festparzelle, eines Querstreifens oder einer Diagonalen angewendet werden [Swe92].

#### **7.3.4 Probenahmeparameter für die Bestimmung von $^{129}\text{I}$ im Boden zur Rekonstruktion von $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten**

Da  $^{129}\text{I}$ -Messungen mit AMS oder RNAA zeit- und kostenintensiv sind, da aber andererseits  $^{137}\text{Cs}$  als Tracer für die Rekonstruktion von  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten in der Umgebung von Tschernobyl nicht geeignet ist, müssen die Probenahmeverfahren für Bodensäulen dahingehend optimiert werden, daß mit möglichst wenigen  $^{129}\text{I}$ -Messungen ein möglichst umfassendes Bild der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten in den kontaminierten Gebieten und in Hintergrundgebieten erstellt werden kann. Dies setzt repräsentative Probenahmetechniken mit möglichst vollständiger Erfas-

sung der gesamten  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichte sowohl für Hintergrundstandorte als auch für die kontaminierten Gebiete voraus. Es ist außerdem wünschenswert, daß für die Messungen sowohl die AMS als auch die RNAA eingesetzt werden können.

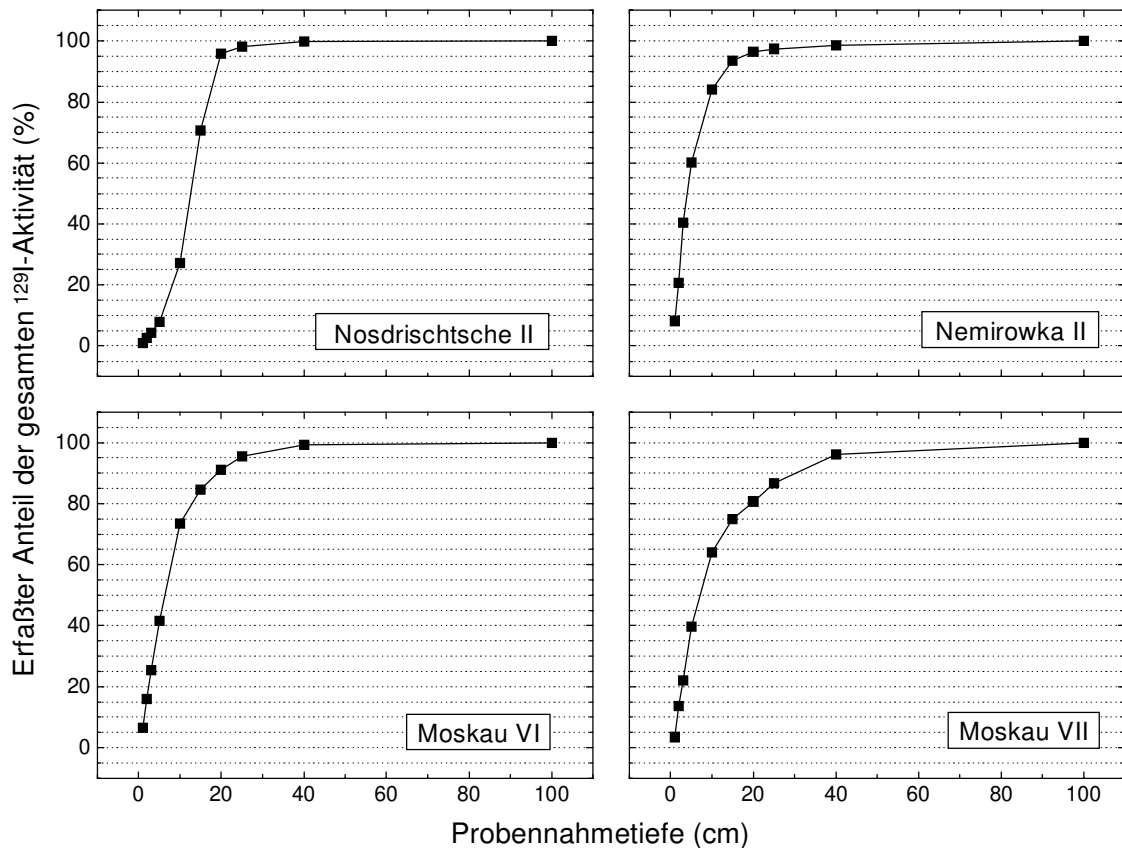
Um Probenahmeparameter festzulegen, die diese Bedingungen erfüllen, wird zunächst die Probenahmetiefe ermittelt, bei der mit hoher Wahrscheinlichkeit mehr als 95 % der insgesamt in einer Bodensäule deponierten  $^{129}\text{I}$ -Menge erfaßt werden. Da die untersuchten Bodensäulen nur 40 cm tief sind, wird anhand der gemessenen Werte auf die  $^{129}\text{I}$ -Mengen in größeren Tiefen extrapoliert. Dazu wird eine Exponentialfunktion entsprechend Formel 29 an die gemessenen volumenbezogenen Aktivitäten in den unteren untersuchten Bodenschichten gefittet und die Gesamtdepositionsdichte im Tiefenintervall von 40 bis 100 cm Tiefe durch Integration der Fit-Funktion berechnet. (Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise für die einzelnen Bodenprofile findet sich in Anhang F). Die Aktivität in 40 bis 100 cm Tiefe beträgt weniger als 2 % (ukrainische Böden) bzw. weniger als 5 % (Moskauer Böden) der in den oberen 100 cm deponierten Aktivität. Die Gesamtdepositionsdichte  $Dep_{129}$  ergibt sich dann nach Formel 28:

$$Dep_{129} = \sum_{i=1}^n D_{129}(i) + V_{129}(0) \cdot \int_{40\text{cm}}^{100\text{cm}} e^{\left(-\frac{\ln 2}{d_{1/2}} x\right)} dx \quad (28)$$

- mit  $Dep_{129}$ :  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichte (=  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte an der Bodenoberfläche)  
 $D_{129}(i)$ : Differentielle  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte der Schicht  $n$  (bezogen auf Schichtoberkante)  
 $V_{129}(0)$ : Extrapolierte volumenbezogene Aktivität an der Bodenoberfläche  
 $d_{1/2}$ : Halbwertstiefe  $^{129}\text{I}$   
 $x$ : Tiefe im Boden  
 $n$ : Untersuchte Bodenschicht

In Abb. 44 sind die prozentualen Anteile an der gesamten  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichte in den ukrainischen Profilen (oben) und in den Moskauer Profilen (unten) gezeigt, die in Bodensäulen einer bestimmten Tiefe enthalten sind. Man sieht, daß bei einer Probenahme bis in eine Tiefe von 40 cm selbst bei einem gestörten Profil wie Nosdrischtsche II über 98 % der gesamten  $^{129}\text{I}$ -Menge erfaßt werden. Auch in den Moskauer Profilen, bei denen ein größerer Anteil des  $^{129}\text{I}$  bereits in tiefere Schichten verlagert wurde, werden über 95 % der Gesamtaktivität erfaßt. Bei den hier untersuchten ukrainischen Böden ist es auch möglich, nur 30 cm tiefe Bodensäulen zu entnehmen. Das Probenahmeverfahren soll aber auch dann zuverlässige Ergebnisse liefern, wenn geringe  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten aus Tschernobyl-Fallout vorliegen. In einem solchen Fall muß gewährleistet sein, daß sowohl  $^{129}\text{I}$  aus Tschernobyl-Fallout als auch aus globalem Fallout zu





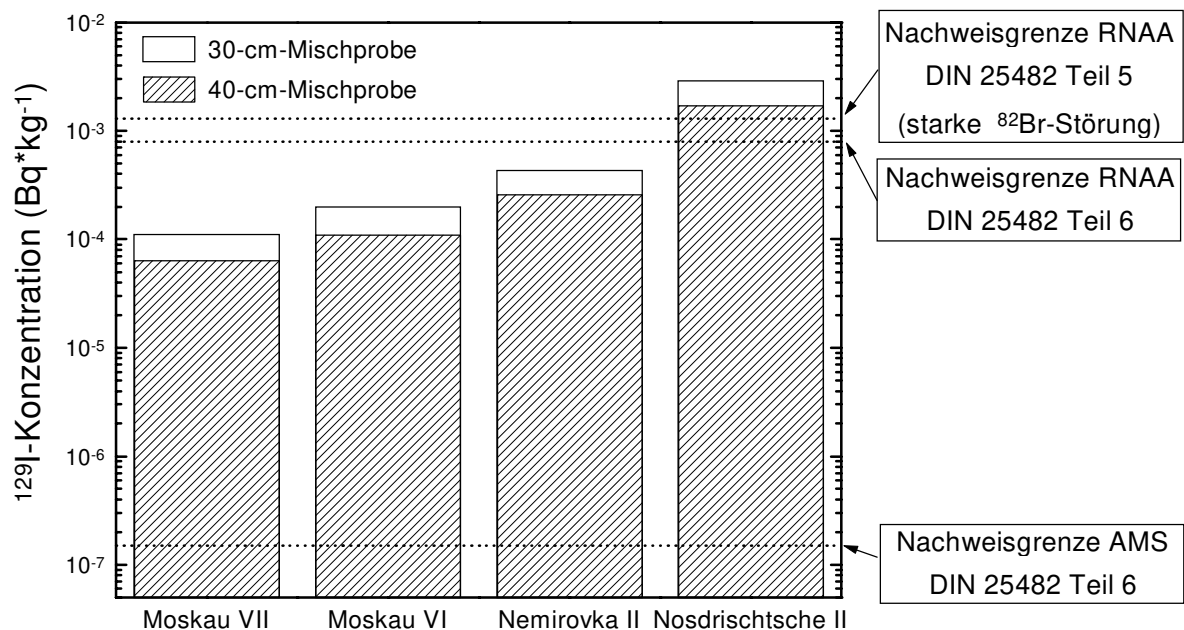
**Abbildung 44:** Anteil der gesamten  $^{129}\text{I}$ -Menge im Profil, die bei Entnahme einer Bodensäule erfaßt wird, in Abhängigkeit von der Tiefe der entnommenen Bodensäule.

mehr als 95 % erfaßt werden, und das läßt sich nur mit der größeren Probenahmetiefe von 40 cm erreichen. Für die Minimierung der Probenanzahl ist es günstig, aus einer Bodensäule durch gründliches Homogenisieren jeweils eine einzige Mischprobe herzustellen. In Tab. 39 sind die  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen aufgeführt, die in entsprechenden Mischproben für die vier untersuchten Böden zu finden wären.

**Tabelle 39:**  $^{129}\text{I}$ -Konzentration in Mischproben aus 40 cm und 30 cm tiefen Bodensäulen der untersuchten Böden.

Probenbezeichnung	$^{129}\text{I}$ -Konzentration bei Mischprobe aus Bodensäule bis 40 cm ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{129}\text{I}$ -Konzentration bei Mischprobe aus Bodensäule bis 30 cm ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Moskau VI	$1,1\cdot 10^{-4}$	$2,0\cdot 10^{-4}$
Moskau VII	$6,4\cdot 10^{-5}$	$1,1\cdot 10^{-4}$
Nemirowka II	$2,6\cdot 10^{-4}$	$4,3\cdot 10^{-4}$
Nosdrischtsche II	$1,7\cdot 10^{-3}$	$2,9\cdot 10^{-3}$

Die berechnete  $^{129}\text{I}$ -Konzentration in 30-cm-Mischproben des Bodens Nosdrischtsche II lassen sich noch gut mit der RNAA nachweisen, während die  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen in 40-cm-Mischproben des Bodens Nosdrischtsche bereits an der Nachweisgrenze der RNAA liegen, wenn eine starke  $^{82}\text{Br}$ -Störung vorliegt (Abb. 45). In allen anderen Böden ist die  $^{129}\text{I}$ -Konzentration in Mischproben zu gering, um noch mit der RNAA nachgewiesen werden zu können. Die  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen in diesen Proben liegen aber um etwa drei Größenordnungen über der Nachweisgrenze der AMS (Abb. 45), so daß es sich anbietet, die RNAA für hochkontaminierte Flächen und die AMS für mittel- bis niedrigkontaminierte Flächen und für Hintergrundgebiete einzusetzen. Da sich die Zahl der Messungen für eine Probenahmestelle bei Herstellung von Mischproben aus mehreren Bodensäulen nicht erhöht, können auch mehrere anstatt einer einzigen Bodensäule entnommen und durch gründliche Durchmischung eine repräsentative Probe hergestellt werden. Dabei muß allerdings eine gründliche Homogenisierung und anschließend eine repräsentative Aliquotierung gewährleistet sein.



**Abbildung 45:**  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen in Mischproben aus 30 cm und 40 cm tiefen Bodensäulen der untersuchten Böden in Relation zu den materialspezifischen Nachweisgrenzen (DIN 25482) von RNAA und AMS.

## 7.4 Verlagerung von $^{129}\text{I}$ im Boden

In diesem Abschnitt werden anhand der  $^{129}\text{I}$ -Profile zunächst die Halbwertstiefen in den untersuchten Böden bestimmt und mit Daten aus der Literatur verglichen. Da Halbwertstiefen sich aber mit der Zeit verändern, ist der Vergleich von Standorten mit verschiedener Depositionsgeschichte nur bedingt möglich. Mit Hilfe eines Modells zur  $^{129}\text{I}$ -Verlagerung im Boden werden daher nach Rekonstruktion der Depositionsgeschichten der untersuchten Böden Bodenparameter wie fraktionale Tranferraten und mittlere Verweilzeiten berechnet, die unabhängig von der Depositionsgeschichte den Boden bezüglich seiner Rückhalteeigenschaften für  $^{129}\text{I}$  charakterisieren. Der Boden Nosdrichtsche II wird bei den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt, da diese ungestörte Profile voraussetzen.

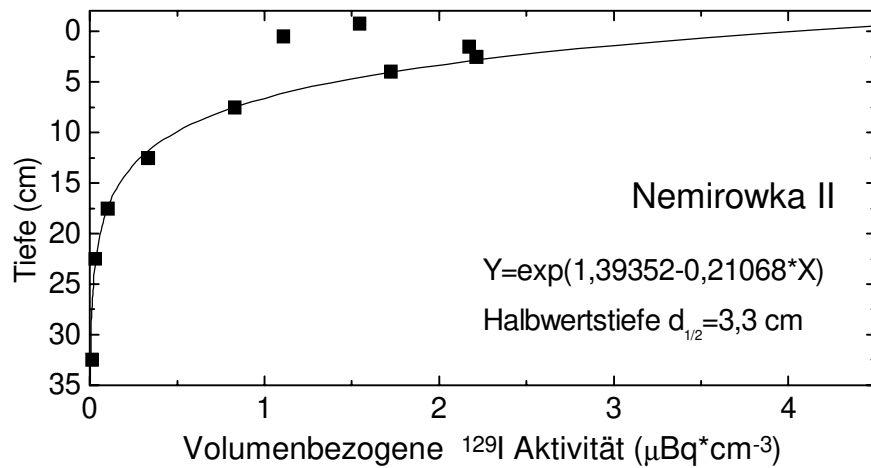
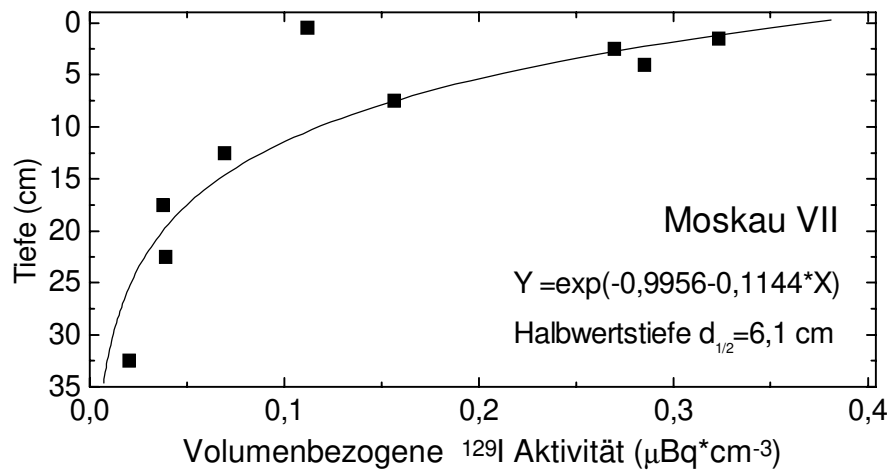
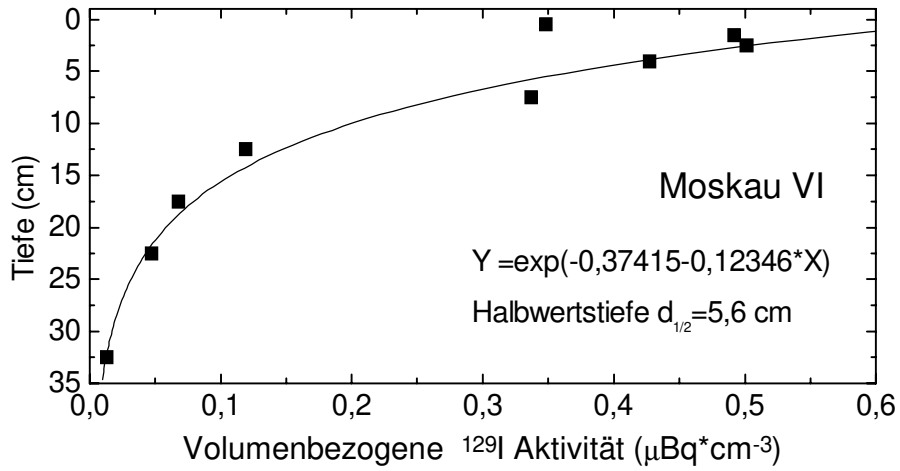
### 7.4.1 Halbwertstiefen

Der einfachste Ansatz zur Beschreibung der Verlagerung eines Nuklids in einem Boden ist die Bestimmung der Halbwertstiefe. Dabei geht man von einer exponentiellen Abnahme der Aktivitätskonzentration in der Bodensäule aus (Formel 29):

$$V_{129}(d) = V_{129}(0) \cdot e^{\left(-\frac{\ln 2}{d_{1/2}} \cdot d\right)} \quad (29)$$

- mit  $V_{129}(d)$ : Volumenbezogene Aktivität in der Tiefe  $d$   
 $V_{129}(0)$ : Extrapolierte volumenbezogene Aktivität an der Bodenoberfläche  
 $d_{1/2}$ : Halbwertstiefe  
 $d$ : Tiefe im Profil

Daraus kann durch Umformung die Halbwertstiefe  $d_{1/2}$  berechnet werden. In Abb. 46 sind die Aktivitätskonzentrationen der untersuchten Böden mit den gefitteten Exponentialfunktionen und den daraus berechneten Größen für die Halbwertstiefen zu sehen. Diese Halbwertstiefen werden in Tab. 40 mit Literaturdaten verglichen. Da die Halbwertstiefe eines Bodens sich mit der Zeit verändert und damit von der Depositionsgeschichte abhängt, ist auch die Depositionsgeschichte des jeweiligen Standorts beschrieben.



**Abbildung 46:** Exponentieller Fit an die volumenbezogene Aktivität und daraus berechnete Halbwertstiefen für die Bodensäulen Moskau VI und VII und Nemirowka II.

**Tabelle 40:** Vergleich der in dieser Arbeit berechneten Halbwertstiefen für  $^{129}\text{I}$  in Bodensäulen mit Literaturwerten.

Standort	Halbwertstiefen		Hauptdepositionszeitraum (Jahre vor Probenahme)	Art der Deposition	Referenz
	Mittelwert (cm)	Spannweite (cm)			
Moskau (Rußland)	5,9	5,6 bis 6,1	25 - 0	globaler Fallout	diese Arbeit
Nemirowka (Ukraine)	3,3	-	10 - 10	Tschernobyl	diese Arbeit
Karlsruhe	7,6	4,2 bis 10,9	13 - 10	WAA	[Roe89]
Aiken (USA)	7	3,8 bis 9,9	16 - 13	WAA	[Kan81]

Die Mittelwerte der Halbwertstiefen, die an den verschiedenen Standorten bestimmt wurden, unterschieden sich aufgrund der großen Spannweite der Werte nicht signifikant voneinander. Das ist überraschend, weil die Böden unterschiedliche Depositionsgeschichten haben und verschiedenen klimatischen Bedingungen ausgesetzt sind. In den nächsten Abschnitten werden mit Hilfe eines Kompartimentmodells Bodenparameter bestimmt, die unabhängig von der Depositionsgeschichte die Rückhaltefähigkeit für  $^{129}\text{I}$  beschreiben. Erst mit diesen Werten können dann weitere Aussagen gemacht werden.

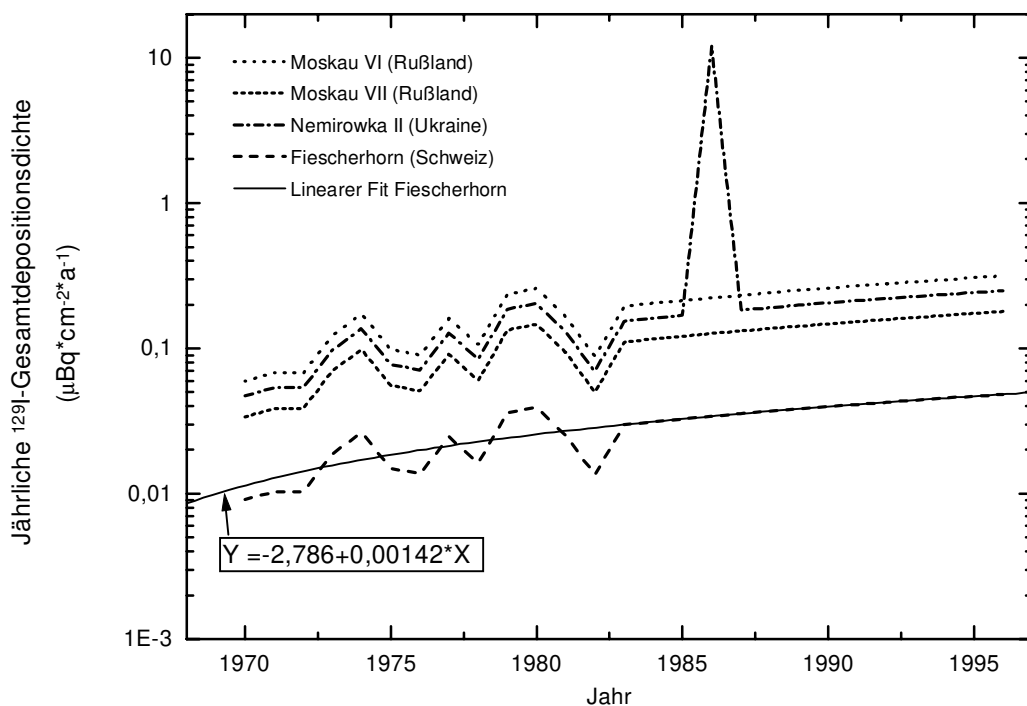
#### 7.4.2 Rekonstruktion des Depositionsverlaufs des globalen Fallouts

Die Berechnung von fraktionalem Transferraten und mittleren Verweilzeiten kann nur vorgenommen werden, wenn der zeitliche Verlauf der Depositionen bekannt ist. Für den Eintrag durch Tschernobyl-Fallout kann in guter Näherung angenommen werden, daß die gesamte Deposition im Unfalljahr stattfand. Bei Nemirowka II beträgt der Anteil des  $^{129}\text{I}$ -Eintrags durch globalen Fallout allerdings fast 30 %, und bei den Moskauböden sogar mehr als 99 % der gesamten  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte. Für die Bestimmung von standortunabhängigen Bodenparametern für  $^{129}\text{I}$  muß daher zunächst der Depositionsverlauf des globalen Fallouts rekonstruiert werden.

Die einzigen detaillierten Daten, die es zum Verlauf der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte aus globalem Fallout gibt, sind die Messungen von jährlichen  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichten in einem Eisbohrkern aus dem Fiescherhornletscher in den Berner Alpen [Wag95] (siehe Abb. 4, S. 25). Für die Rekonstruktion der Depositionsgeschichte von  $^{129}\text{I}$  aus dem globalen Fallout wird der Teil der Kurve von 1970 bis 1982 verwendet, der hauptsächlich die Emissionen aus Wiederauf-

arbeitungsanlagen wiedergibt, aber mit hoher Wahrscheinlichkeit noch keinen Eintrag aus Tschernobyl-Fallout zeigt. Mit einer Fit-Gerade wird bis zum Jahr 1996 extrapoliert. Da der Verlauf der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdicke am Fiescherhorn sehr gut mit dem  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationsverlauf in Baumringen in der Nähe von Karlsruhe übereinstimmt [Hau85, Wag95], und da sonst keine weiteren Vergleichsdaten existieren, wird auch für die untersuchten Böden der gleiche Depositionsverlauf angenommen und auf den Gesamteintrags des jeweiligen Standorts normiert.

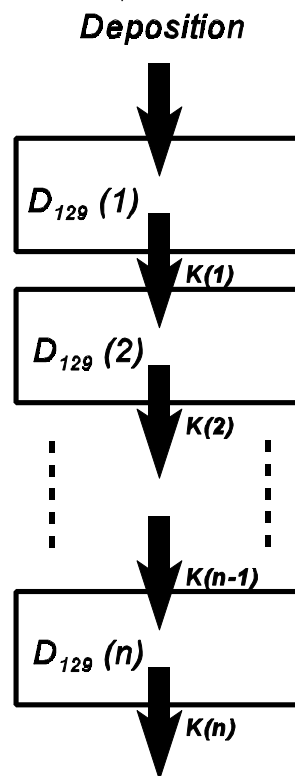
Bei Nemirowka II wird für das Jahr 1986 noch der Tschernobyl-Eintrag addiert (die Depositionsbeiträge aus globalem Fallout bzw. aus Tschernobyl-Fallout in den untersuchten Bodensäulen wurden in Kap. 7.3.1 bestimmt). Die jährlichen  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten am Fiescherhorn-gletscher mit der Fit-Geraden für die Extrapolation bis 1996 sowie die berechneten Depositionskurven für die drei untersuchten Böden sind in Abb. 47 gezeigt.



**Abbildung 47:** Depositionskurven für verschiedene Standorte, berechnet aus den jährlichen Gesamtdepositionsdichten am Fieschhorn-gletscher [Wag95] und extrapoliert bis 1996.

### 7.4.3 Ermittlung von standortunabhängigen Bodenparametern für die $^{129}\text{I}$ -Rückhaltung

Kennt man für einen Boden die Depositionsdaten und den tiefenabhängigen Verlauf der Aktivitätskonzentration, so lassen sich mit Hilfe von Modellen die Rückhalteeigenschaften des Bodens für  $^{129}\text{I}$  bestimmen. Für die Beschreibungen der hier untersuchten Böden wird ein lineares, unidirektionales Kompartimentmodell nach Boone et al. 1985 [Boo85] verwendet. Dabei wird der Boden durch mehrere übereinander angeordnete Kompartimente beschrieben, die als vollständig durchmischt angenommen werden. Wegen der langen Halbwertszeit von  $^{129}\text{I}$  kann die Aktivitätsabnahme durch radioaktiven Zerfall vernachlässigt werden. Der Eintrag in die Kompartimente kann jeweils nur von oben erfolgen, die Abgabe entsprechend nur nach unten (Abb. 48).



**Abbildung 48:** Lineares, unidirektionales Kompartimentmodell für Bodensäulen nach [Boo85] mit differentiellen Depositionsdichten  $D_{129}(n)$  und fraktionalen Transferraten  $K(n)$ .

Zur Berechnung der fraktionalen Transferraten  $K(n)$  kann für eine einzelne Deposition ein Gleichungssystem aufgestellt werden, wobei angenommen wird, daß sich die Verlagerungsgeschwindigkeit mit der Zeit nach der Deposition nicht ändert:

$$\begin{aligned}
 \frac{dD_{129}(1)}{dt} &= -K(1) \cdot D_{129}(1) \\
 \frac{dD_{129}(2)}{dt} &= K(1) \cdot D_{129}(1) - K(2) \cdot D_{129}(2) \\
 &\quad \cdot \\
 &\quad \cdot \\
 &\quad \cdot \\
 \frac{dD_{129}(n)}{dt} &= K(n-1) \cdot D_{129}(n-1) - K(n) \cdot D_{129}(n)
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

mit  $n$ : Zahl der Kompartimente

$D_{129}(n)$ : Differentielle  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte der Schicht  $n$  (bezogen auf die Schichtoberkante)

$K(n)$ : Fraktionale Transferrate von Schicht  $n$  nach Schicht  $n + 1$

Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems ergibt:

$$D_{129}(n) = Dep_{129} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\prod_{j=1}^{n-1} K(j)}{\prod_{j=1}^n (K(j) - K(i))} \cdot e^{-K(i) \cdot t_a} \quad (\text{mit } j \neq i) \tag{31}$$

mit  $Dep_{129}$ :  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichte (=  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte an der Bodenoberfläche)

$D_{129}(n)$ : Differentielle  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte der Schicht  $n$  (bezogen auf die Schichtoberkante)

$K$ : Fraktionale Transferrate

$t_a$ : Von der Deposition bis zur Probenahme vergangene Zeit in Jahren



Eine kontinuierliche Deposition kann nun als Summe einzelner Depositionen beschrieben werden:

$$D_{129}(n) = \sum_{m=1}^N \cdot Dep_{129}(m) \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\prod_{j=1}^{n-1} K(j)}{\prod_{j=1}^n (K(j) - K(i))} \cdot e^{-K(i) \cdot t(m)} \quad (\text{mit } j \neq i) \quad (32)$$

- mit  $Dep_{129}(m)$ :  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsichte im Jahr  $m$   
 $D_{129}(n)$ : Differentielle  $^{129}\text{I}$ -Depositionsichte der Schicht  $n$  (bezogen auf die Schichtoberkante)  
 $K$ : Fraktionale Transferrate  
 $t(m)$ : Von der Deposition im Jahr  $m$  bis zur Probenahme vergangene Zeit in Jahren (=  $N - m + 0,5$ )  
 $N$ : Gesamtzahl der einzelnen Depositionen

Die fraktionalen Transferraten können nach Formel 32 sukzessive berechnet werden, wobei mit  $K(1)$  begonnen wird. Da der Rechenaufwand besonders für die tieferliegenden Kompartimente sehr groß wird, wurde das Programm MATHEMATICA [Mat] für diese Berechnungen eingesetzt.

Mit der Kenntnis der fraktionalen Transferraten kann nun ein Zusammenhang angegeben werden für die Verlagerung von Aktivität in den einzelnen Kompartimenten nach Beendigung der Deposition (Formel 33).

$$D_{129}(n) = \sum_{i=1}^n \sum_{m=1}^i R(m) \cdot \frac{\prod_{j=m}^{n-1} K(j)}{\prod_{j=m}^n (K(j) - K(i))} \cdot e^{-K(i) \cdot t_e} \quad (\text{mit } j \neq i) \quad (33)$$

- mit  $t_e$ : Zeit nach dem Ende der Deposition  
 $R(m)$ : Restaktivität im Kompartiment  $m$  zum Zeitpunkt  $t_e=0$   
 $D_{129}(n)$ : Differentielle  $^{129}\text{I}$ -Depositionsichte der Schicht  $n$  (bezogen auf die Schichtoberkante)  
 $K$ : Fraktionale Transferrate

Geht man zum Zeitpunkt  $t_e=0$  von einem einzelnen Depositionsereignis aus, und nimmt man weiterhin an, daß keine Restaktivität in der betrachteten Bodensäule vorhanden ist, so kann man anhand von Formel 33 die effektive mittlere Verweilzeit ausrechnen, d.h. die Zeit, nach der die Hälfte der zum Zeitpunkt  $t_e=0$  deponierten Aktivität den interessierenden Bereich wieder verlassen hat.

Aus der fraktionalen Transferrate  $K(n)$  einer Schicht  $n$  läßt sich nach Formel 34 die mittlere Verweilzeit  $t_M$  in der Schicht  $n$  berechnen:

$$t_M = \frac{\ln 2}{K(n)} \quad (34)$$

Sowohl die fraktionalen Transferraten als auch die mittleren Verweilzeiten beziehen sich nur auf ein Kompartiment, unabhängig von der Schichtdicke dieses Kompartiments. Diese kann berücksichtigt werden, indem man mittlere Wanderungsgeschwindigkeiten  $v_M$  angibt:

$$v_M = \frac{a}{t_M} \quad (35)$$

mit  $a$ : Dicke des Kompartiments  $n$

Prinzipiell ist es möglich, die Einteilung der Kompartimente entsprechend den bei der Probenahme gewählten Schichtdicken vorzunehmen und die direkt gemessenen flächenbezogenen Aktivitäten einzusetzen. Allerdings muß man berücksichtigen, daß das oben beschriebene Modell die Realität umso schlechter beschreibt, je dicker die Kompartimente gewählt werden. Das liegt daran, daß man vollständig durchmischte Schichten annimmt. Dadurch ist bei einer sehr dicken Schicht der Transport nach unten stark beschleunigt, da durch die Durchmischung das  $^{129}\text{I}$  direkt nach dem Eintritt in das Kompartiment bis an die untere Kante der Schicht gelangen und ins nächste Kompartiment weiterverlagert werden kann. Um ein gemessenes Profil mit einem aus dicken Kompartimenten bestehenden Modell zu beschreiben, muß daher eine sehr starke Rückhaltung und damit eine sehr kleine fraktionale Transferrate in den einzelnen Kompartimenten angenommen werden. Die Überschätzung der fraktionalen Transferraten für dicke Schichten ist so groß, daß eine Normierung durch Berechnung von mittleren Wanderungsgeschwindigkeiten nicht zu vergleichbaren Ergebnissen führt, wenn für eine bestimmte Bodensäule mit verschiedenen dicken Kompartimenten gerechnet wurde. Es ist daher wichtig, daß nur mittlere Verweilzeiten

miteinander verglichen werden, die mit der gleichen Kompartimentdicke ermittelt wurden. Außerdem ist es wünschenswert, möglichst dünne Kompartimente für die Berechnungen zu verwenden. Diese Forderungen lassen sich erfüllen, wenn man anstelle der direkt gemessenen flächenbezogenen Aktivitäten eine Exponentialfunktion an die gemessenen Volumenkonzentration im oberen Teil des Profils fittet (siehe Anhang F). Durch abschnittsweise Integration dieser Funktion kann nun die flächenbezogene Aktivität in beliebig dünnen Schichten berechnet werden. Die Restaktivität in 40 - 100 cm Tiefe wird durch eine entsprechende Exponentialfunktion an die gemessenen Aktivitätskonzentrationen in den tieferen Schichten ermittelt. Als Gesamtdepositionsdicke wird die Summe der flächenbezogenen Aktivitäten in allen Kompartimenten von der Bodenoberfläche bis in 100 cm Tiefe bezeichnet.

#### **7.4.4 Effektive mittlere Verweilzeiten von $^{129}\text{I}$ in den oberen 30 cm von Bodensäulen**

Anhand des oben beschriebenen Kompartimentmodells werden nun für die Böden Moskau VI und VII sowie Nemirowka II die fraktionalen Transferraten (Formel 32) und daraus wiederum die effektiven mittleren Verweilzeiten (Formel 34) für  $^{129}\text{I}$  in den oberen 30 cm bestimmt. Diese Werte sollen mit entsprechenden Daten in [Roe89] und [Boo85] verglichen werden, die mit Hilfe des gleichen Modells berechnet wurden. Da die Ergebnisse dieses Modells aber, wie oben schon erläutert, von der Dicke der Kompartimente abhängen, wurden für die hier berechneten Werte dieselben Kompartimentdicken gewählt wie in der Literatur: 0 - 5 cm, 5 - 10 cm, 10 - 15 cm, 15 - 20 cm und 20 - 30 cm. In Tab. 41 sind die effektiven mittleren Verweilzeiten in den oberen 30 cm für die in dieser Arbeit untersuchten Böden und für Böden an anderen Standorten angegeben.

Die effektiven mittleren Verweilzeiten liegen alle in der gleichen Größenordnung, wobei die Mittelwerte für Karlsruhe und Aiken fast identisch sind und auch ähnliche Spannweiten haben. Die in dieser Arbeit bestimmten Werte liegen zwar alle über den Literaturwerten, aufgrund der geringen Probenzahlen für die russischen und ukrainischen Böden läßt sich allerdings nicht ausschließen, daß es sich um zufällig nach oben abweichende Werte handelt.

Die effektiven mittleren Verweilzeiten und damit die Verlagerungsgeschwindigkeiten hängen vor allem von den klimatischen Gegebenheiten und den Eigenschaften von Böden und Bewuchs an einem Standort ab. Betrachtet man die Klimadaten der untersuchten Orte in Tab. 41, so sieht man, daß es an den Probenahmeorten in Rußland und der Ukraine weniger als an den anderen Orten regnet. Zusätzlich herrschen dort im Winter sehr niedrige Temperaturen, so daß lange

**Tabelle 41:** Effektive mittlere Verweilzeiten von  $^{129}\text{I}$  in den oberen 30 cm von Bodensäulen an verschiedenen Standorten.

Standort	Effektive mittlere Verweilzeit 0 - 30 cm (Jahre)		Zahl der unter- suchten Profile	Niederschlag (mm / Jahr)	Tempera- turmittel Januar / Juli (°C)	Referenz
	Mittelwert	Spannweite				
Moskau (Rußland)	41,0 ± 2,8	39,1 bis 43,0	2	500-750*	-11/18*	diese Arbeit
Nemirowka (Ukraine)	57,3	-	1	500-750*	-3/18*	diese Arbeit
Karlsruhe	28,4 ± 7,7	19,8 bis 44,4	8	700-1000***	0/20**	[Roe89]
Aiken (USA)	29,5 ± 5,6	21,3 bis 36,1	10	810-1200***	13/30***	[Boo85]

\* Daten aus [UNE70].

\*\* Daten aus [DFG78].

\*\*\* Daten aus [USD70].

Bodenfrostperioden auftreten. Diese Faktoren tragen zu einer langsameren Verlagerung im Boden bei. An den Standorten Karlsruhe und Aiken dagegen herrschen jeweils Bedingungen, die eine Verlagerung begünstigen: In Karlsruhe sind die Niederschlagsmengen und die mittleren Januartemperaturen etwas höher als in Rußland und in der Ukraine, so daß die Auswaschung stärker und die Immobilisierung durch Bodenrost geringer ausfällt. In Aiken liegen die Niederschlagsraten zwar viel höher als an den europäischen Standorten, dafür ist es aber dort so warm, daß ein großer Teil der Niederschläge verdunstet und damit nicht zur Auswaschung im Boden beitragen kann. Insgesamt ist es aufgrund der klimatischen Daten durchaus wahrscheinlich, daß die Verlagerungsgeschwindigkeit in Karlsruhe und Aiken in etwa gleich groß ist. Auch eine geringere Verlagerungsgeschwindigkeit in Rußland und der Ukraine ließe sich anhand der klimatischen Gegebenheiten erklären. Wegen der schon erwähnten niedrigen untersuchten Probenzahlen für Rußland und die Ukraine bedarf es allerdings weiterer Untersuchungen, um einen eindeutigen Zusammenhang von effektiven mittleren Verweilzeiten und klimatischen Bedingungen nachzuweisen.

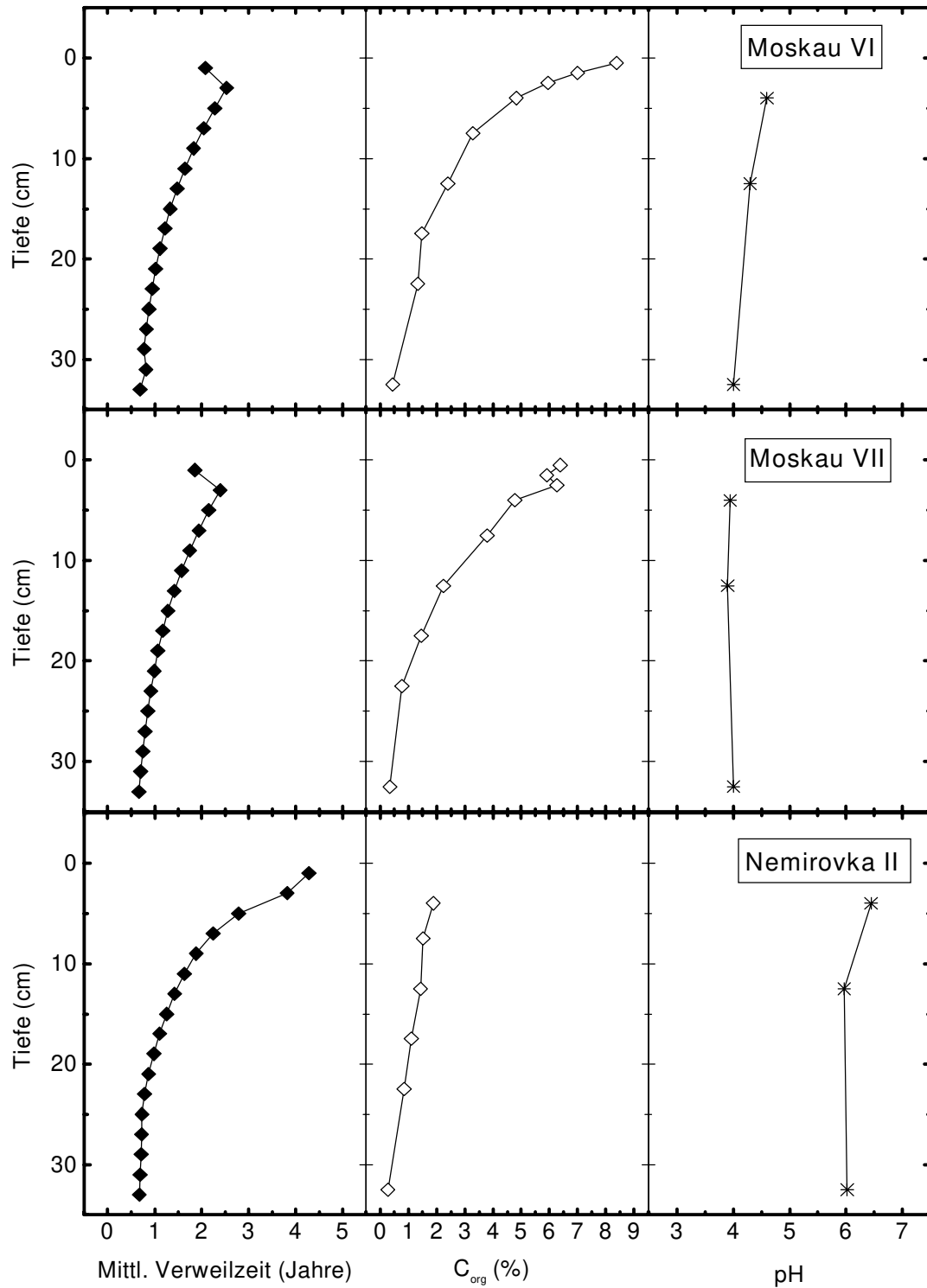
Sollten sich die Tendenzen der effektiven mittleren Verweilzeiten in Rußland und der Ukraine bestätigen, so lassen sich die Unterschiede nicht mit den klimatischen Bedingungen erklären. In Rußland, wo es längere Frostperioden und damit eine stärkere Immobilisierung durch Bodenrost gibt, sollten die Verweilzeiten höher sein. Tatsächlich beobachtet man aber das Gegenteil. Dieser Unterschied könnte beispielsweise durch die unterschiedlichen Bewuchsformen an den beiden

Standorten erklärt werden. Während es sich bei den Moskauer Böden um Waldstandorte handelt, wurde die ukrainische Probe auf einer Wiese entnommen. In der Regel ist bei dieser Bewuchsform die Durchwurzelung und damit auch die Rückhaltung von  $^{129}\text{I}$  im oberflächennahen Bereich höher. Derartige Beobachtungen wurden beispielsweise von Boone et al. [Boo85] gemacht. Eine andere mögliche Erklärung wäre das Vorliegen von Böden mit unterschiedlichen Eigenschaften. Dieses Thema wird im nächsten Abschnitt näher behandelt.

#### **7.4.5 Korrelation von mittleren Verweilzeiten mit Gehalt an organischem Kohlenstoff**

Durch den Vergleich von mittleren Verweilzeiten mit zwei für die Iodrückhaltung relevanten Bodeneigenschaften (Humusgehalt bzw. organischer Kohlenstoffgehalt  $C_{\text{org}}$  und pH-Wert) kann die Bedeutung dieser Parameter für die Iodrückhaltung im Boden überprüft werden. Dafür wurde jeweils in allen beprobten Schichten einer Bodensäule der Gehalt an organischem Kohlenstoff bestimmt und jeweils in drei repräsentativen Schichten der pH-Wert. Da die Fehler, die das lineare Kompartimentmodell bei der Beschreibung der Realität macht, für unterschiedlich dicke Kompartimente verschieden groß sind, ist ein Vergleich von mittleren Verweilzeiten, die anhand dieses Modells berechnet wurden, mit den gemessenen Bodenparametern nur dann möglich, wenn alle Kompartimente die gleiche Dicke haben. Außerdem sollten diese Kompartimente möglichst klein sein, um auch im oberflächennahen Bereich, wo die beprobten Schichten nur 1 cm dick sind, einen fein abgestuften Vergleich zu ermöglichen. Es zeigte sich, daß für Kompartimentdicken kleiner 2 cm durch die vielen einzurechnenden Depositionsereignisse der Rechenaufwand für MATHEMATICA so hoch ist, so daß oft keine Lösung mehr gefunden wird. Die mittleren Verweilzeiten werden daher für Kompartimente von jeweils 2 cm Dicke berechnet. In Abb. 49 sind die mittleren Verweilzeiten, die organischen Kohlenstoffgehalte sowie die pH-Werte der drei untersuchten Bodensäulen dargestellt.

Zunächst fällt auf, daß die mittlere Verweilzeit im Oberschicht-Kompartiment im Vergleich zu den nachfolgenden Kompartimenten relativ klein ist. Bei Moskau VI und VII liegt die mittlere Verweilzeit für dieses Kompartiment sogar niedriger als bei dem darunterliegenden Kompartiment. Das liegt daran, daß die spezifische  $^{129}\text{I}$ -Aktivität nicht von der Bodenoberfläche an abnimmt, sondern ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum in der 2-3cm Schicht aufweist (Daten und Abbildungen in Anhang E). Da das lineare Kompartimentmodell alle Effekte durch unterschiedliche fraktionale Transferraten (bzw. abgeleitete Größen wie mittlere Verweilzeit oder mittlere Wanderungsgeschwindigkeit) erklärt, liefert es für ein gegenüber den tieferen Kom-



**Abbildung 49:** Mittlere Verweilzeiten von  $^{129}\text{I}$  (—◆—) (jeweils für 2-cm-Schichten), organischer Kohlenstoffgehalt (—◇—) und pH (—\*—) in den Bodensäulen Moskau VI und VII und Nemirovka II

partimenten an  $^{129}\text{I}$  verarmtes Oberschicht-Kompartiment eine kleinere mittlere Verweilzeit als für das darunterliegende Kompartiment. Es ist auch tatsächlich möglich, daß die Bodenoberschicht eine schlechtere Rückhaltefähigkeit für  $^{129}\text{I}$  aufweist, wenn beispielsweise die organische Substanz hauptsächlich in Form von wenig zersetzter Streu vorliegt, die nur wenig zur Iodbindung beiträgt. Der hauptsächlich wirksame Effekt dürfte aber die Verdünnung sein, die im Oberboden durch Eintrag von unkontaminiertem Staub und Flugsand oder von niedrigbelasteter Streu auftritt.

Unterhalb des Maximums in 2 - 3 cm Tiefe weisen  $C_{\text{org}}$  und mittlere Verweilzeit bei allen drei Bodensäulen das gleiche Vorzeichen der Steigung auf. Allerdings ist die mittlere Verweilzeit bei den Moskauer Böden in den obersten 10 cm deutlich geringer als bei Nemirowka II, während der  $C_{\text{org}}$ -Gehalt von Moskau VI und VII gerade in diesem Bereich wesentlich höher als im Profil Nemirowka II ist. Dieser Befund zeigt, daß  $C_{\text{org}}$  nicht allein der für die Iodrückhaltung verantwortliche Parameter sein kann. Nach [Tik80] hat vielmehr auch der pH-Wert eines Bodens einen entschiedenen Einfluß auf das Ausmaß der Iodverlagerung. Da in sauren Böden der Anteil der Fulvosäuren an den Huminstoffen höher ist als in basischen Böden [Sef92], und da die Iodretention bei Erhöhung des Fulvosäureanteils in einem Boden abnimmt [Jak93], ist die Verlagerungsgeschwindigkeit von Iod in sauren Böden größer als in basischen [Bun84, Saz70, Wht84]. Die Korrelation von hohem pH-Wert mit langer mittlerer Verweilzeit bei Nemirowka II bzw. von niedrigem pH-Wert mit kleiner mittlerer Verweilzeit in den Moskauer Profilen steht im Einklang mit diesen Überlegungen. Da keine weiteren für die Iodrückhaltung potentiell wichtigen Parameter wie Redoxpotential, Gehalt an Tonmineralen sowie an Eisen- und Aluminiumoxiden bestimmt worden sind, kann das Ergebnis der Bodenuntersuchungen in dieser Arbeit allerdings nicht als Nachweis für die dominante Rolle von  $C_{\text{org}}$  und pH für die Iodretention gewertet werden, sondern nur im dem Sinne, daß kein Widerspruch entsteht.

#### **7.4.6 Die effektive mittlere Verweilzeit von $^{129}\text{I}$ und das globale Kompartimentmodell**

In den vorherigen Abschnitten wurde schon mehrfach erwähnt, daß bei Verwendung des hier beschriebenen linearen Kompartimentmodells für die Verlagerung von  $^{129}\text{I}$  im Boden die fraktionalen Transferraten umso mehr unterschätzt werden, je dicker die betrachteten Kompartimente sind. Um die Größenordnung dieses Effektes zu demonstrieren, sind in Tab. 42 die mittleren Wanderungsgeschwindigkeiten sowie die effektiven mittleren Verweilzeiten aufgeführt, die mit Hilfe dieses Modells in den oberen 10 cm des Bodens Nemirowka II für verschieden feine

Kompartimenteinteilungen berechnet wurden. Um die Berechnungen zu vereinfachen, wurde angenommen, daß die gesamte deponierte  $^{129}\text{I}$ -Menge als Tschernobyl-Fallout in Form eines einzelnen Depositionsereignisses eingetragen wurde.

**Tabelle 42:** Mittlere Wanderungsgeschwindigkeit und effektive mittlere Verweilzeit von  $^{129}\text{I}$  in den oberen 10 cm der Bodensäule Nemirowka II (für einzelne Deposition gerechnet)

Aufteilung der oberen 10 cm der Bodensäule Nemirowka II	Kompartiment (cm)	Mittlere Wanderungsgeschwindigkeit ( $\text{cm}\cdot\text{Jahr}^{-1}$ )	Effektive mittlere Verweilzeit 0 - 10 cm (Jahre)
10 Kompartimente	0 - 1	0,35	16,2
	1 - 2	0,43	
	2 - 3	0,63	
	3 - 4	0,85	
	4 - 5	1,06	
	5 - 6	1,26	
	6 - 7	1,45	
	7 - 8	1,65	
	8 - 9	1,86	
	9 - 10	2,07	
2 Kompartimente	0 - 5	0,078	26,5
	5 - 10	0,108	
1 Kompartiment	0 - 10	0,02	45,2

Für die Abschätzung der langfristigen  $^{129}\text{I}$ -Exposition des Menschen mit Hilfe eines globalen Kompartimentmodells muß die effektive mittlere Verweilzeit von  $^{129}\text{I}$  in den oberen 100 cm Boden bekannt sein, da dies die maximale Durchwurzelungstiefe der meisten für die Ernährung von Mensch und Tier relevanten Pflanzen ist. In [Roe89] sind drei Bodensäulen bis in 60 cm Tiefe auf  $^{129}\text{I}$  untersucht worden und effektive mittlere Verweilzeiten anhand des oben beschriebenen linearen Kompartimentmodells berechnet worden. Dabei wurden die unteren 30 cm als 10-cm-Kompartimente behandelt, was aufgrund des oben gesagten zu einer starken Überschätzung der mittleren Aufenthaltszeiten führt. Der Vergleich der effektiven mittleren Aufenthaltszeiten in den oberen 30 cm im Vergleich mit denen in den oberen 60 cm zeigt, daß sogar mit dieser Überschätzung die unteren 30 cm nur noch einen sehr kleinen Beitrag zur effektiven mittleren Aufenthaltszeit leisten (Tab. 43).



**Tabelle 43:** Effektive mittlere Verweilzeiten in 0 - 30 cm und in 0 - 60 cm tiefen Bodensäulen aus der Umgebung von Karlsruhe aus Robens et al. 1989 [Roe89]

Probenbezeichnung	Effektive mittlere Verweilzeit 0 - 30 cm (Jahre)	Effektive mittlere Verweilzeit 0 - 60 cm (Jahre)
3 200 ENE (1982)	17,7	22,2
3 200 ENE (1984)	14,8	18,6
3 200 ENE (1985)	19,6	22,2

Der Grund hierfür dürfte die geringe Rückhaltefähigkeit für  $^{129}\text{I}$  in tieferen Bodenschichten sein [Lit87], da diese weniger organische Substanz, weniger Bodenlebewesen und weniger Sauerstoff enthalten [Sef92]. Es ist anzunehmen, daß auch bei Untersuchung von anthropogenem  $^{129}\text{I}$  bis in 100 cm Tiefe keine wesentlich größeren effektiven mittleren Verweilzeiten gefunden werden als in den oberen 40 bzw. 60 cm. Im globalen Kompartimentmodell nach Kocher et al. [Koc81] hingegen wird eine mittlere Aufenthaltszeit im Bereich von mehreren tausend Jahren angenommen, ähnlich in [Smi83], wo die vermutete Aufenthaltszeit bei etwa 1000 Jahren liegt.

Diese Diskrepanz könnte auf eine Überschätzung der mittleren Verweilzeiten für  $^{129}\text{I}$  im Boden im globalen Kompartimentmodell nach [Koc81] oder [Smi83] hindeuten. Die Unsicherheit der anhand des globalen Kompartimentmodells berechneten mittleren Verweilzeit ist tatsächlich sehr hoch, da in die Berechnung das  $^{129}\text{I}$ -Inventar des Bodens geht, das nur geschätzt werden kann und auch anhand des globalen Kompartimentmodells selbst nicht überprüfbar ist (siehe 2.3).

In [Koc91] findet sich eine Wiederholungsanalyse der  $^{129}\text{I}$ -Daten aus Boone et al. [Boo85] mit einem anderen Modell für die Verlagerung von  $^{129}\text{I}$  im Boden. Dabei handelt es sich um ein Diffusionsmodell, bei dem Diffusion in einem halbinendlichen Raum mit Diffusionsbewegung in vertikaler Richtung angenommen wird. Bei diesem Modell erhält man eine effektive mittlere Verweilzeit von  $80 \pm 40$  Jahren für die oberen 30 cm, was etwa doppelt so hoch ist wie der mit dem linearen Kompartimentmodell berechnete Wert. Die effektive mittlere Verweilzeit in den oberen 100 cm ergibt sich mit diesem Modell zu  $900 \pm 400$  Jahren. Dieser Wert stimmt zwar gut mit den Werten überein, die sich aus den Annahmen im globalen Kompartimentmodell ergeben, aber das in [Koc91] verwendete Diffusionsmodell ist insbesondere für die tieferen Bodenschichten sehr unrealistisch, weil der Diffusionskoeffizient als unabhängig von der Tiefe angesehen wird. Tatsächlich kann aber die Iodrückhaltung in tiefen Bodenschichten um mehrere Größenordnungen geringer sein als in den oberflächennahen Bereichen [Lit87]. Diese Unzulänglichkeit des verwendeten Diffusionsmodells wird in [Koc91] als mögliche Erklärung für die schlechte

Übereinstimmung von gemessenen Daten und Fit-Kurve aus dem Diffusionsmodell diskutiert. Die gemessenen Werte werden nämlich im oberen Bereich des Profils über- und im tieferen Bereich unterschätzt, was bei Extrapolation auf größere Tiefen zwangsläufig zu einer Überschätzung der mittleren Verweilzeiten führen muß.

Alle bisher beschriebenen Modelle zur Beschreibung der  $^{129}\text{I}$ -Verlagerung im Boden weisen schließlich eine möglicherweise unzulässige Vereinfachung auf, indem sie eine gleichbleibende Verlagerungsgeschwindigkeit von  $^{129}\text{I}$  annehmen. Es ist aber bekannt, daß nach dem Aufbringen einer  $^{129}\text{I}$ -Lösung auf einen Boden die Wanderungsgeschwindigkeit mit der Zeit abnimmt [Han90, Pro78]. Daß dieser Effekt im Verlauf von mehreren Jahren schwächer wird, zeigt sich daran, daß bei Untersuchungen eines  $^{129}\text{I}$ -Profils im Abstand von einigen Jahren [Roe89, Han90] keine Änderungen der Wanderungsgeschwindigkeit mehr festgestellt werden konnten. Es ist aber wahrscheinlich, daß die Verlangsamung der Verlagerung erst dann endet, wenn sich das anthropogene  $^{129}\text{I}$  mit dem natürlichen Iod ins Gleichgewicht gesetzt hat. Daß dies wahrscheinlich erst nach vielen Jahren der Fall ist, zeigt sich daran, daß anthropogenes  $^{129}\text{I}$  in Gebieten, die nicht direkt von Fallout aus Wiederaufarbeitungsanlagen beeinflusst sind, höhere Transferfaktoren Boden - Gras aufweist als das natürliche  $^{127}\text{I}$  [Smz94]. Da man Abschätzungen für Zeiträume von mehreren Jahrhunderten durchführen will, ist es wichtig, die Abhängigkeit der Verlagerungsgeschwindigkeit von der Zeit nach der Deposition zu klären.

## 8 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in prä nuklearen Proben aus Biosphäre und Atmosphäre

Die Messung von prä nuklearen Isotopenverhältnissen  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in Materialien aus den Kompartimenten des globalen Iodkreislaufmodells ist aus mehreren Gründen von Bedeutung:

- Die prä nuklearen Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in den verschiedenen Kompartimenten setzen sich aus dem geschätzten  $^{127}\text{I}$ -Inventar und dem im natürlichen Gleichgewicht berechneten  $^{129}\text{I}$ -Inventar des jeweiligen Kompartiments zusammen. Dieses  $^{129}\text{I}$ -Inventar wiederum hängt von den geschätzten Austauschraten zwischen den Kompartimenten und von den  $^{129}\text{I}$ -Produktionsraten ab, für die sowohl für Halbwertszeit und Spaltausbeute beim spontanen  $^{238}\text{U}$ -Zerfall als auch für die Wirkungsquerschnitte bei der Xe-Spallation nur sehr widersprüchliche oder gar keine gemessenen Daten vorliegen (siehe Einleitung). Zur Überprüfung der Plausibilität der geschätzten oder nur ungenau bekannten Größen im globalen Kompartimentmodell ist der Vergleich von gemessenen und berechneten prä nuklearen Isotopenverhältnissen  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  notwendig.
- Auch heute noch sind die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in einigen Hintergrundgebieten und in der Tiefsee sehr niedrig (siehe Einleitung). Um nun anhand dieser Daten die Transportraten von anthropogenem  $^{129}\text{I}$  im dynamischen globalen Modell richtig berechnen zu können, muß der prä nukleare Basiswert des Isotopenverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  bekannt sein.
- Anhand der Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  lassen sich beispielsweise Erdöllagerstätten, Grundwasser, Tiefseesedimente und geologische Iodvorkommen, die lange genug vom Gleichgewichtsreservoir getrennt waren, datieren. Die "radioaktive Uhr"  $^{129}\text{I}$  reicht von 3 bis etwa 80 Mio. Jahren in die Vergangenheit zurück [Gey90]. Voraussetzung für die Anwendung von  $^{129}\text{I}$  zur Datierung ist aber die genaue Kenntnis der prä nuklearen Gleichgewichts isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in den Kompartimenten, mit denen das untersuchte Material im Gleichgewicht war (z.B. Biosphäre für Erdöl, marine Hydrosphäre für marine Sedimente).

Bisher sind nur wenige Messungen von Isotopenverhältnissen  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in prä nuklearen Materialien durchgeführt worden (siehe Einleitung). Besonders für die Atmosphäre und die terrestrische Biosphäre sind die Daten sehr spärlich und außerdem widersprüchlich. Da die  $^{129}\text{I}$ -Gehalte in prä nuklearem Material meist an oder unter der Nachweisgrenze der RNAA liegen, wurde bei den

hier vorgestellten Untersuchungen von terrestrischem, biosphärischem und atmosphärischem Material der pränuklearen Ära nur mit der AMS gearbeitet. Die hohe Nachweisstärke dieser Methode erlaubt nicht nur die Untersuchung von Proben mit sehr hoher Gesamtiodkonzentration wie z.B. Schilddrüsen, sondern auch von Materialien wie limnischen Sedimenten, Boden, Holz, Eisproben etc., deren Gesamtiodkonzentration um mehrere Größenordnungen geringer ist.

Am einfachsten zu untersuchen ist Schilddrüsenmaterial, da dieses wegen seiner hohen Iodkonzentration weniger kontaminationsanfällig ist und geringere Materialmengen für eine Untersuchung benötigt werden. Hier ist man allerdings bei der Probenbeschaffung auf Museen oder Sammlungen angewiesen, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, daß die pränuklearen Proben während der letzten 50 Jahre mit anthropogenem  $^{129}\text{I}$  in Kontakt gekommen sind. Andere pränukleare biosphärische und atmosphärische Materialien wie Sediment, Holz, Eiskerne etc. können zwar mit geeigneten Methoden auch heute noch entnommen werden, so daß man Probenahme und Lagerung kontrollieren kann, haben aber den Nachteil, daß ihre Iodkonzentration sehr gering ist. Um  $^{129}\text{I}$  bei geringer Iodkonzentration und Isotopenverhältnissen von  $1 \cdot 10^{-12}$ , wie sie für die pränukleare Hydrosphäre gemessen wurden, nachweisen zu können, muß daher genug Material vorhanden sein. Bei der Abschätzung der Bestimmbarkeit anhand der materialspezifischen Kenngrößen (Tab. 27 auf S. 119) muß man bedenken, daß die dort angegebenen Kenngrößen für die bei einer einzelnen Veraschung maximal einsetzbare Probenmenge gelten. Gelingt es, mehrere Veraschungen hintereinander durchzuführen, ohne daß sich der Blindwert sichtbar erhöht, so müssen die materialspezifischen Kenngrößen in Tab. 27 mit dem Faktor *(1/Zahl der Veraschungen)* multipliziert werden. Für alle pränuklearen Proben empfiehlt sich eine sorgfältige Blankkontrolle, da schon kleinste Kontaminationen bei Nichterkennen zu Fehlern von mehreren Größenordnungen führen können (Näheres hierzu siehe Kap. 6.2 und Kap. 6.6).

In den folgenden Abschnitten werden Ergebnisse von Untersuchungen des  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses in verschiedenen pränuklearen Materialien der Atmosphäre und der terrestrischen Biosphäre vorgestellt. Bei den biosphärischen Proben handelt es sich um ein Schilddrüsenpulver aus dem Jahr 1943, um zwei Schilddrüsen aus dem Jahr 1947, um zwei etwa 100 Jahre alte limnische Sedimente und um fünf weitere limnische Sedimente, die etwa 10 000 Jahre alt sind. Die atmosphärische Probe ist der untere Teil (30 bis 90 m) eines antarktischen Eisschmelzkerns aus einer Tiefbohrung, der repräsentativ für pränuklearen Niederschlag ist. Da in pränuklearen Materialien vor allem die Isotopenverhältnisse interessieren, wird in diesem Kapitel lediglich auf die Daten eingegangen, die zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse nötig sind. Die zur Beurteilung der Ergebnisse notwendige  $^{129}\text{I}$ -Menge im Blank und die Kenngrößen der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung sind für die jeweilige Probe ebenfalls aufgeführt. Alle weiteren Daten sind in Anhang zusammengefaßt.

Zum besseren Verständnis der Tabellen in den folgenden Abschnitten sollen hier kurz die Spaltenköpfe der Tabellen erläutert werden: Nach der Veraschung (Tracerverbrennung für AMS) wird die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration in der Absorptionslösung bestimmt. Dadurch kann die aus der Probe stammende  $^{127}\text{I}$ -Menge berechnet werden, die sich in dem für die Fällung der AMS-Probe verwendeten Volumen der Absorptionslösung befindet. Dieser Wert ist in der Spalte "Intrinsisches  $^{127}\text{I}$  in der AMS-Probe" aufgeführt. Die nicht-blindwertkorrigierte  $^{129}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe, die aus dem AMS-Meßergebnis und der Menge an eventuell zugesetztem Träger berechnet wird, ist in der Spalte " $^{129}\text{I}$  in der AMS-Probe uncorr." aufgeführt. Um den abzuziehenden Blindwert an  $^{129}\text{I}$  zu ermitteln, wird zunächst derjenige Gesamtblank betrachtet, der direkt vor der Probe hergestellt wurde. Liegt er im Bereich der anderen Gesamtblanks, so wird der Mittelwert der Gesamtblanks der jeweiligen AMS-Messung als Blindwert eingesetzt. Ist der zur Probe gehörende Blank ungewöhnlich hoch, wird der ungünstigste Fall angenommen und der gemessene Wert für die Blindwertkorrektur eingesetzt. Durch Abzug des Blankwertes (Spalte " $^{129}\text{I}$  im Blank") von der gesamten  $^{129}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe kann nun die  $^{129}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe berechnet werden, die tatsächlich aus der Probe stammt (Spalte "Intrinsische  $^{129}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe"). Die  $^{129}\text{I}$ -Menge aus der Probe muß nun mit den Kenngrößen verglichen werden, um beurteilen zu können, ob sie mit einer Wahrscheinlichkeit von mindestens 95 % kein Untergrundsignal darstellt. Bei der hier beschriebenen Auswertung werden keine materialspezifischen  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen betrachtet, sondern die  $^{129}\text{I}$ -Mengen in den AMS-Proben, die sich in den gemessenen AMS-Proben befinden. Daher müssen hier die absoluten Kenngrößen verwendet werden, weil diese die  $^{129}\text{I}$ -Menge angeben, die nach Durchlaufen aller Probenaufarbeitungsschritte in der AMS-Probe vorhanden sein müssen, um vom Untergrund unterschieden werden zu können. Da es sich hier um eine a-posteriori gestellte Frage handelt, d.h. nach dem Messen eines Signals muß eine Entscheidung über das Vorhandensein des gesuchten Bestandteils gefällt werden, müssen die gemessenen  $^{129}\text{I}$ -Mengen mit der absoluten Erkennungsgrenze (DIN 25482 Teil 6) für die AMS verglichen werden. Ist nun die intrinsische  $^{129}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe größer als die Erkennungsgrenze, so kann aus der intrinsischen  $^{127}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe und der intrinsischen  $^{129}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe das intrinsische Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Probenmaterial berechnet werden.

## 8.1 Schilddrüsen

Es wurden drei Schilddrüsenproben untersucht, die aus einer Sammlung von Prof. em. L. Van Middlesworth (University of Tennessee, Memphis) stammen. Eine der Proben wurde im Februar

1943 hergestellt; es ist ein Schilddrüsenpulver aus den USA (Parke, Davis & Company, Chargen-Nummer C547B), das als Standardreferenzmaterial für stabiles Iod diente. Die anderen beiden Proben stammen ebenfalls von Parke, Davis & Company (USA); es handelt sich um ein Schilddrüsenpulver aus Pferdeschilddrüsen, das am 27. Mai 1947 hergestellt wurde, und um ein Schilddrüsenpulver aus Schweineschilddrüsen, das am 22. Mai 1947 hergestellt wurde, und um ein Schilddrüsenpulver aus Pferdeschilddrüsen mit Herstellungsdatum 27. Mai 1947. Bei dem Pferdeschilddrüsenpulver [Oli82] und vermutlich auch bei dem Schweineschilddrüsenpulver handelt es sich um Mischproben aus den Schilddrüsen vieler Tiere, deren genaue geographische Herkunft nicht mehr nachzuvollziehen ist [Oli82]. Diese beiden Proben sind eigentlich nicht mehr als prä nuklear zu bezeichnen, da 1945 und 1946 fünf kleinere oberirdische Atomwaffentests (insgesamt 90 kt Sprengkraft [UNS82]) in den USA vorgenommen worden waren. Ein Aliquot des Pferdeschilddrüsenpulvers ist bereits von Oliver et al. (1982) [Oli82] untersucht worden.

Die AMS-Meßdaten und der Gang der Berechnung der Isotopenverhältnisse ist in Tab. 44 angegeben. Die Schilddrüsenproben wurden in der Reihenfolge gemessen, in der sie in der Tabelle aufgeführt sind. Die Schilddrüse von 1943 liegt klar über der Erkennungsgrenze und der Gesamtblank, der für diese Probe hergestellt wurde, zeigt keine Erhöhung gegenüber den anderen Blanks. Die Pferdeschilddrüse weist ein sehr hohes Isotopenverhältnis auf, das im Bereich moderner Hintergrundproben liegt. Da vor der Untersuchung der Schweineschilddrüse kein Blank hergestellt worden war, kann bei dieser Probe eine Kontamination durch die vorher bearbeitete Pferdeschilddrüse nicht ausgeschlossen werden. Da aus anderen Versuchen bekannt

**Tabelle 44:** Berechnung der intrinsischen Isotopenverhältnisse in Schilddrüsenpulver von Parke, Davis & Company (USA).

Probe	Intrinsisches $^{127}\text{I}$ in der AMS-Probe (mg)	$^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe unkorrt. (nBq)	$^{129}\text{I}$ im Blank (nBq)	Intrinsisches $^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe (nBq)	Erk.-grenze $^{129}\text{I}^*$ (nBq)	Intrinsisches Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-12}$ )
Schilddrüse (1943)	$1,37 \pm 0,11$	$69 \pm 12$	$6 \pm 3$	$63 \pm 12$	5,2	$7,0 \pm 1,5$
Pferdeschilddrüse (Mai 1947)	A $0,36 \pm 0,02$	$2594 \pm 240$	$6 \pm 3$	$2588 \pm 240$	5,2	$1089 \pm 118$
	B $0,97 \pm 0,04$	$8287 \pm 728$	$6 \pm 3$	$8281 \pm 728$	5,2	$1309 \pm 127$
Schweineschilddrüse (Mai 1947)	$3,0 \pm 0,2$	$1474 \pm 289$	$(345 \pm 345)$	$(1129 \pm 450)$	5,2	$(58 \pm 20)$

\* Absolute Erkennungsgrenze nach DIN 25482 Teil 6.

ist, daß nach gründlicher Reinigung der Arbeitsgeräte nicht mehr als 1 % der  $^{129}\text{I}$ -Menge von der vorigen Probe zurückbleiben (siehe Kap. 6.2), wurde als konservativer Blankwert 3 % des gesamten  $^{129}\text{I}$  in der vorher untersuchten Probe (Pferdeschilddrüsenpulver 27. Mai 1947) angenommen und ein Fehler von 100 % angesetzt. Der so abgeschätzte Blindwert stellt mit 23,0 % einen signifikanten Anteil des gesamten gemessenen  $^{129}\text{I}$  dar, so daß das durch Blankabzug berechnete intrinsische Isotopenverhältnis mit einer sehr großen Unsicherheit behaftet ist.

Von den drei untersuchten Proben weist das Schilddrüsenpulver von 1943 mit  $(7,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-12}$  das kleinste Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  auf. Aufgrund des sehr frühen Herstellungsdatums besteht bei diesem Material die Möglichkeit, daß es noch nicht anthropogen beeinflusst ist und damit repräsentativ für das prä nukleare Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  der terrestrischen Biosphäre ist. Die beiden anderen in dieser Arbeit untersuchten Schilddrüsen sind dagegen sehr wahrscheinlich bereits mit anthropogenem  $^{129}\text{I}$  kontaminiert und können daher nicht verwendet werden, um Informationen über das prä nukleare Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in der terrestrischen Biosphäre zu erhalten. Das Pferdeschilddrüsenpulver wurde zweimal untersucht, und die Isotopenverhältnisse in den beiden Aliquots stimmen im Rahmen der Fehler überein. Bei dieser Probe kann man aufgrund des sehr hohen intrinsischen Isotopenverhältnisses von  $(1,20 \pm 0,15) \cdot 10^{-9}$  mit Sicherheit davon ausgehen, daß sie entweder bereits vor der Probenahme oder aber in der Zeit zwischen Probenahme und Probenaufarbeitung mit anthropogenem Iod kontaminiert wurde. Auch das Schweineschilddrüsenpulver ist wahrscheinlich anthropogen beeinflusst.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Pferdeschilddrüsenpulver mit dem Wert aus [Oli82] zeigt eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Fehler (Tab. 45). Dies spricht dafür, daß die Kontamination mit anthropogenem  $^{129}\text{I}$  schon vor den Untersuchungen stattgefunden hat.

**Tabelle 45:** Vergleich des Literaturwertes mit dem in dieser Arbeit gemessenen Wert für das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in Pferdeschilddrüsenpulver, hergestellt 27. Mai 1947 bei Parke, Davis & Company (USA).

Probe	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )	Analysenmethode	Referenz
Pferdeschilddrüsenpulver (27. Mai 1947)	$12,0 \pm 1,5$	AMS	diese Arbeit
	$7,6 \pm 1,7$	RNAA-MS	[Oli82]

## 8.2 Limmische Sedimente

Es wurden Sedimente aus dem Trenntsee in Mecklenburg-Vorpommern und aus dem Hämelsee in Niedersachsen untersucht. Die Sedimente aus dem Hämelsee wurden von Dr. J. Merkt (Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover), zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um Bohrkern aus zwei Bohrstellen im heute etwa 4 m tiefen Hämelsee. Sie stammen aus einer laminierten Schicht unter einer 15 m dicken, unlaminierten Überschichtung. Die Datierung der laminierten Sedimente erfolgte durch Pollen- und Warvenanalysen [Mer85, Hom91]. Die Daten zu den einzelnen Proben sind in Tab. 46 zusammengestellt.

**Tabelle 46:** Daten zu Sedimenten aus dem Hämelsee in Niedersachsen (aus [Hom91, Mer85]).

Bohrkern	Rel. Tiefe im Sediment*	Alter	Geologische Formation
Hä9-1/9	100 - 72 cm	13 225 - 13 400 B.P.	Älteres Dryas
Hä9-1/9	72 - 34 cm	13 225 - 12 700 B.P.	Alleröd
Hä9-1/9	34 - 10 cm	12 700 - 12600 B.P.	Ält. Teil vom Jüngeren Dryas
Hä9-2/7	85 - 8,5 cm	13 200 - 12 800 B.P.	Alleröd
Hä7-1/4	80 - 10 cm	7 450 - 9 200 B.P.	Älteres Atlantikum

\* Bezieht sich auf die Tiefe innerhalb der laminierten Schicht, deren Oberkante 15 m unter dem heutigen Seegrund liegt.

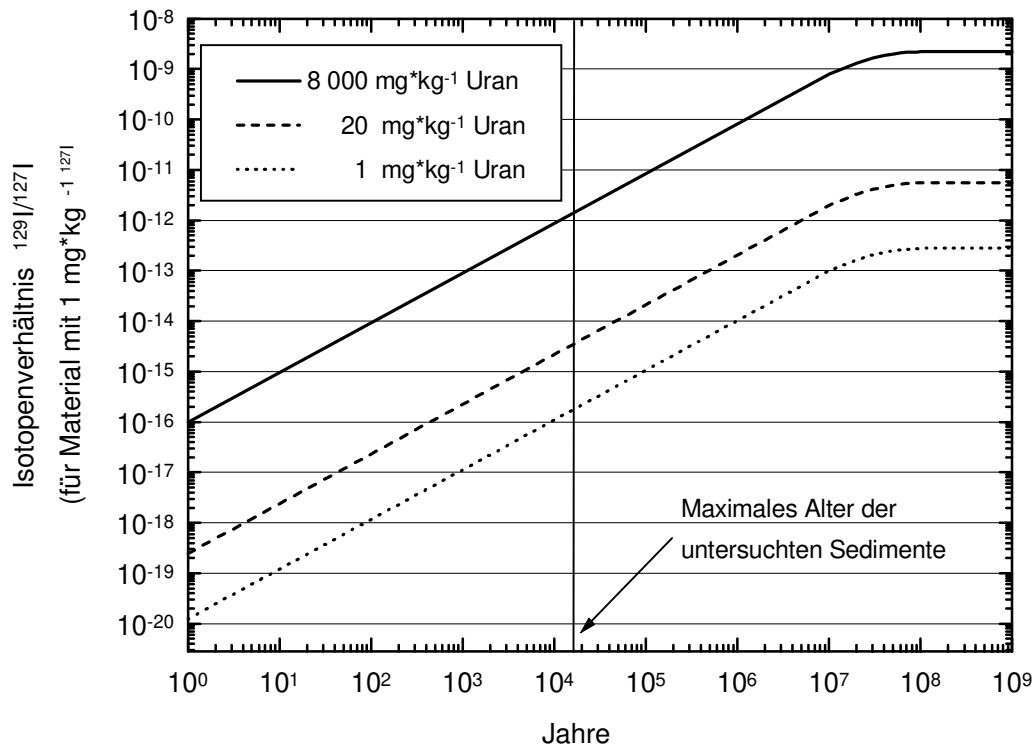
Von den aufgeführten Sedimenten wurden alle bis auf Hä9-2/7 in dieser Arbeit untersucht. Die beiden Sedimentproben aus dem heute etwa 5 m tiefen Trenntsee wurden von Dr. H.-E. Gäbler und Dr. A. Suckow (Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover) zur Verfügung gestellt. Sie sind im Gegensatz zu den Proben aus dem Hämelsee nicht laminiert und wurden anhand der  $^{210}\text{Pb}$ -Methode und zusätzlich durch Messung des  $^{137}\text{Cs}$ -Bombenpeaks datiert [Suc96]. Bei dieser Datierungsmethode macht man sich den typischen Verlauf der  $^{137}\text{Cs}$ -Deposition aus den oberirdischen Kernwaffentests mit einem Maximum im Jahr 1963 zunutze (siehe Abb. 4 auf S. 25) zunutze. Die Daten zu diesen Proben finden sich in Tab. 47.

**Tabelle 47:** Daten zu Sedimenten aus dem Trenntsee Mecklenburg-Vorpommern (aus [Suc96]).

Probenbezeichnung	Tiefe im Sediment (cm)	Alter ( $^{210}\text{Pb}$ -Datierung)	Alter ( $^{137}\text{Cs}$ -Bombenpeak)
100-2632	65,0 - 67,5	1906 - 1911 n.Chr.	1881 - 1886 n.Chr.
100-2631	62,5 - 65,0	1911 - 1916 n.Chr.	1886 - 1891 n.Chr.



Bei hoher Urankonzentration und langer Lagerzeit können durch die Produktion von  $^{129}\text{I}$  aus Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$  hohe Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  auftreten. Die hier untersuchten Sedimente haben eine Lagerzeit von weniger als 14 000 Jahren und eine Konzentration an stabilem Iod von mehr als  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (siehe Tab. 48). Um unter diesen Bedingungen ein Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $(1,5)\cdot 10^{-12}$  durch Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$  zu erhalten, müßte die Urankonzentration bei  $8\,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  liegen (siehe Abb. 50).



**Abbildung 50:** Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in Abhängigkeit von der Einstellung des säkularen Gleichgewichts  $^{238}\text{U} \xrightarrow{\text{sf}} ^{129}\text{I}$  für verschiedene Urankonzentrationen, berechnet für ein Material mit einer Konzentration an stabilem Iod von  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Dieser Wert ist aber höher als die Urankonzentrationen in Uranerzen oder in besonders uranreichen Kohlevorkommen [Per78]. Man kann davon ausgehen, daß die Urankonzentration von limnischen Sedimenten wesentlich niedriger ist, so daß eine lokale Erhöhung des Isotopenverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  durch Uran bei den hier untersuchten limnischen Sedimenten ausgeschlossen werden kann. Aus diesem Grund konnte auf eine Überprüfung der Urankonzentrationen der untersuchten Sedimente verzichtet werden.

**Tabelle 48:**  $^{127}\text{I}$ -Konzentration in Sedimentproben aus dem Trenntsee und aus dem Hämelsee.

Probe	$^{127}\text{I}$ -Konzentration ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )*
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 100 - 72 cm	$1,4 \pm 0,2$
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 72 - 34 cm	$2,1 \pm 0,4$
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 34 - 10 cm	$1,4 \pm 0,1$
Sediment Hämelsee Hä7-1/4 80 - 10 cm	$1,6 \pm 0,3$
Sediment Trentsee 100-2632	$8,6 \pm 0,8$
Sediment Trentsee 100-2631	$4,1 \pm 0,3$

\* Bezieht sich auf das Trockengewicht.

Die Meßergebnisse und Auswertungen für die Bestimmung des prä nuklearen Isotopenverhältnisses sind für den Hämelsee in Tab. 49 und für den Trenntsee in Tab. 50 aufgeführt.

**Tabelle 49:** Intrinsische Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in Sedimenten aus dem Hämelsee in Niedersachsen.

Probe	Intrinsisches $^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe (mg)	$^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe unkorr. (nBq)	$^{129}\text{I}$ im Blank (nBq)	Intrinsi- sches $^{129}\text{I}$ in der AMS- Probe (nBq)	Erk.- grenze $^{129}\text{I}$ (nBq)*	Isotopen- verhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )
Hä9-1/9 100 - 72 cm	$0,020 \pm 0,001$	$28 \pm 2$	$43 \pm 2$	-	6,2	***
Hä9-1/9 72 - 34 cm	$0,034 \pm 0,006$	$27 \pm 6$	$28 \pm 2$	-	6,2	***
Hä9-1/9 34 - 10cm	$0,028 \pm 0,003$	$14 \pm 2$	$8 \pm 4$	$6 \pm 4$	6,2	$< 0,33$
Hä7-1/4 80 - 10cm	$0,028 \pm 0,005$	$54 \pm 2$	$7 \pm 2$	$47 \pm 3$	6,2	$2,53 \pm 0,48$

\* Absolute Erkennungsgrenze nach DIN 25482 Teil 6.

\*\* Wegen des hohen Blindwertes keine Angabe möglich.

Der unterste Teil des Sedimentkerns Hä9-1/9 ist nicht auswertbar, da der Blank, der vor der ersten Messung hergestellt wurde, mehr  $^{129}\text{I}$  enthielt als die Probe. Die Ursache der hier aufgetretenen Kontamination lag vermutlich an einer kontaminierten Sauerstoffzuleitung für das Außenrohr der Apparatur (siehe Kap. 6.2). Da sowohl bei der Bearbeitung des unteren als auch des mittleren Teils von Hä9-1/9 mit dieser Zuleitung gearbeitet wurde und da zwischen der Bearbeitung der beiden Proben kein weiterer Blank angefertigt wurde, muß man beim mittleren Teil von Hä9-1/9 von einem Blindwert ausgehen, der der  $^{129}\text{I}$ -Menge in der davor gemessenen Probe

entspricht. Unter diesen Voraussetzungen ist auch der mittlere Teil von Hä9-1/9 nicht auswertbar. Beim obersten Teil von Hä9-1/9 liegt die  $^{129}\text{I}$ -Menge in der Probe knapp unter der Erkennungsgrenze. Die Untersuchung des Sedimentkerns Hä7-1/4 ergab dagegen einen deutlich vom Blindwert zu unterscheidenden, unerwartet hohen  $^{129}\text{I}$ -Wert. Es wird vermutet, daß der hohe  $^{129}\text{I}$ -Wert durch eine Störung im Sediment zustande kam. Dafür spricht auch, daß das Sediment Hä7-1/4 stark mit Sandkörnern durchsetzt war, während die Proben aus der Bohrung Hä9-1/9 nur aus feinem Material bestanden.

Da das Sediment Hä9-2/7 aus der gleichen Bohrung wie Hä9-1/9 stammt, bietet sich für die Zukunft eine Untersuchung dieser Probe mit sorgfältiger Blankkontrolle und mehreren hintereinander durchgeführten Veraschungen an. Da die Sedimente aus dem Hämelsee allerdings eine sehr niedrige Gesamtiodkonzentration von im Mittel nur  $1,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (bezogen auf das Trockengewicht) aufweisen, liegt das intrinsische Isotopenverhältnis an der Nachweisgrenze (DIN 25482 Teil 6) bei einer einmaligen Veraschung von 80 g trockenem Material immerhin noch bei  $1,4\cdot 10^{-11}$  (siehe Anhang D). Um eine Nachweisgrenze (DIN 25482 Teil 6) von  $2\cdot 10^{-12}$  zu erhalten, müßten 540 g Sediment bearbeitet werden. Das entspricht etwa 7 hintereinander ausgeführten Veraschungen.

**Tabelle 50:** Intrinsische Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in Sedimenten aus dem Trenntsee in Mecklenburg-Vorpommern.

Probe	Intrinsisches $^{127}\text{I}$ in der AMS-Probe (mg)	$^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe unkorrt. (nBq)	$^{129}\text{I}$ im Blank (nBq)	Intrinsisches $^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe (nBq)	Erk.-grenze $^{129}\text{I}$ (nBq)*	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )
100-2632	$0,073 \pm 0,005$	$81 \pm 5$	$6 \pm 2$	$75 \pm 5$	6,2	$2,93 \pm 0,32$
100-2531	$0,036 \pm 0,003$	$148 \pm 12$	$8 \pm 4$	$140 \pm 13$	6,2	$3,05 \pm 0,37$

\* Absolute Erkennungsgrenze nach DIN 25482 Teil 6.

Die  $^{129}\text{I}$ -Mengen in den Sedimenten aus dem Trenntsee liegen deutlich über der Erkennungsgrenze. Aufgrund der geringen Entnahmetiefe im Sediment von nur  $\sim 65 \text{ cm}$  ist eine Einwanderung von anthropogenem  $^{129}\text{I}$  aus den darüberliegenden Schichten wahrscheinlich. Dafür spricht auch, daß in den beiden untersuchten Sedimentproben noch geringe Mengen an  $^{137}\text{Cs}$  gemessen wurden [Suc96]. Für die Bestimmung von prä nuklearem Iod in Sedimenten muß daher die Probenahme aus wesentlich größeren Sedimenttiefen erfolgen.

### 8.3 Torf

Um die Eignung von Torf als Probenmaterial für die Ermittlung von prä nuklearen Isotopenverhältnissen zu überprüfen, wurde im Toten Moor, einem drainierten Moor bei Neustadt am Rübenberge in Niedersachsen, eine Probe aus der Seitenwand eines Entwässerungsgrabens in etwa 1 m Tiefe entnommen und untersucht. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. 51 und Tab. 52 aufgeführt.

**Tabelle 51:**  $^{127}\text{I}$ -Konzentration in Torf aus dem Toten Moor bei Neustadt am Rübenberge/Niedersachsen.

Probe	$^{127}\text{I}$ -Konzentration ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )*
Torf Totes Moor	$4,8 \pm 0,7$

\* Bezieht sich auf das Trockengewicht.

**Tabelle 52:** Intrinsisches Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in einer Torfprobe aus dem Toten Moor bei Neustadt am Rübenberge.

Probenbezeichnung	Intrinsisches $^{127}\text{I}$ in der AMS-Probe (mg)	$^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe unkorrt. (nBq)	$^{129}\text{I}$ im Blank (nBq)	Intrinsisches $^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe (nBq)	Erk.-grenze $^{129}\text{I}$ (nBq)*	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )
Torf Totes Moor	$0,025 \pm 0,004$	$109 \pm 17$	$6 \pm 2$	$103 \pm 17$	16	$6,21 \pm 1,43$

\* Absolute Erkennungsgrenze nach DIN 25482 Teil 6.

Im natürlichen Zustand sind Moore durch ständige Staunässe charakterisiert, die dazu führt, daß kein freier Sauerstoff für aerobe Bodenlebewesen zur Verfügung steht. Dementsprechend findet nur in sehr geringem Ausmaß eine Humifizierung von organischen Stoffen statt. Da der wichtigste Retentionsmechanismus für Iod aber der Einbau in humifiziertes organisches Material unter Mitwirkung von Bodenlebewesen zu sein scheint (siehe Kap. 2.5), sollte Iod im Moor kaum fixiert werden. Andererseits sind Moore aufgrund der nichtstattfindenen Humifizierung und des geringen Nährstoffeintrags aus Niederschlägen aber auch extrem nährstoffarme Standorte. Dies ließe erwarten, daß alle Stoffe, die eingetragen werden, in der obersten Schicht verbleiben.

Das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in der Moorprobe ist so hoch, daß mit Sicherheit eine Kontamination mit anthropogenem  $^{129}\text{I}$  vorliegt. Aufgrund der Drainage des Moores kann aber aus diesem Ergebnis noch nicht generell eine schlechte Iodrückhaltung in Mooren gefolgert werden. Die relativ hohe  $^{127}\text{I}$ -Konzentration von  $(4,8 \pm 0,7) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  in der untersuchten Probe weist vielmehr darauf hin, daß im Moor, dessen einzige Nährstoffquelle die Atmosphäre ist, das im Niederschlag enthaltene Iod effektiv angereichert wurde. Das beobachtete hohe Isotopenverhältnis kann außerdem auch durch eine Einwanderung von anthropogenem  $^{129}\text{I}$  durch die freigelegte Seitenwand, aus der die Probe genommen wurde, erklärt werden. Insgesamt läßt sich festhalten, daß Moor bzw. Torf sich aufgrund seiner recht hohen Iodkonzentration prinzipiell gut für die Ermittlung des prä nuklearen terrestrischen bzw. atmosphärischen Isotopenverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  eignet. Interessant wäre beispielsweise die Untersuchung von Torf aus ungestörten Mooren oder von Proben aus Torfmuseen oder Archiven. Um ein Isotopenverhältnis von  $2 \cdot 10^{-12}$  an der Erfassungsgrenze zu erhalten, müßten von dem hier untersuchten Torf 250 g trockenes Material eingesetzt werden, das bedeutet etwa 6 nacheinander durchgeführte Veraschungen.

#### **8.4 Eisschmelzkern aus einer Tiefbohrung in der Antarktis**

Es wurde ein Eisschmelzkern aus der Antarktis untersucht, der von Dr. G. Delisle (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover) zur Verfügung gestellt worden war. Das Eis stammt aus einem Gletscher am Mt. Billing, der im Küstengebirge des Ross-Meer (Antarktis), etwa 60 km landeinwärts, auf der dem Meer zugewandten Seite der Berge liegt, und wurde im Januar 1993 im Rahmen eines Projektes zum Testen von neuen Probenahmetechniken für Eiskerne entnommen [Zei94]. Der Bohrdurchmesser betrug 8 cm [Zei94], die untersuchten Proben stammen aus 30 bis 90 m Tiefe. Pro 10 m Tiefe stand eine Mischprobe von etwa 1 kg Masse zur Verfügung. Es wurden insgesamt drei Proben hergestellt. Zunächst wurde von 5 der 6 Eisblöcke der Außenbereich abgeschmolzen (jeweils etwa 1/10 der Gesamtmasse der jeweiligen Probe), vereinigt und zu einer AMS-Probe (Eis-1-Außen) verarbeitet. Anschließend wurden die verbleibenden inneren Teile der 5 Eisblöcke geschmolzen, vereinigt und zu einer weiteren AMS-Probe (Eis-1-Innen) verarbeitet. Obwohl für die Probe Eis-1-Innen mehr als 75 % der insgesamt vorhandenen Eismenge eingesetzt wurde, ist die  $^{129}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe sehr niedrig (Tab. 53), da die chemische Ausbeute, wahrscheinlich aufgrund von Kanalbildung während der Anreicherung auf dem Ionenaustauscher, extrem niedrig war. Schließlich wurde noch der bis dahin zurückgestellte letzte Eisblock verarbeitet (Eis-2).

**Tabelle 53:** AMS-Meßwerte und Berechnung der intrinsischen Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in einem Eisschmelzkern aus einer Tiefbohrung in der Antarktis.

Probe	Intrinsisches $^{127}\text{I}$ in der AMS-Probe ( $\mu\text{g}$ )	$^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe unkorrr. (nBq)	$^{129}\text{I}$ im Blank (nBq)	Intrinsisches $^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe (nBq)	Nachweisgrenze $^{129}\text{I}$ (nBq)*	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-12}$ )
Eis 1- Innen	(2,7 $\pm$ 1,4)**	6,7 $\pm$ 1,0	6,7 $\pm$ 2,0	-	5,2	< 281**
Eis-1-Außen	(2,8 $\pm$ 1,4)**	3,3 $\pm$ 0,6	6,7 $\pm$ 2,0	-	5,2	< 281**
Eis-2	3,3 $\pm$ 1,7	4,4 $\pm$ 0,4	5,4 $\pm$ 1,9	-	5,2	< 219

\* Vorläufige absolute Nachweisgrenze, berechnet aus Trägermenge und Nachweisgrenze für das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  (Schnellschätzung DIN 32645).

\*\* Berechnet unter Annahme eines  $^{127}\text{I}$ -Gehaltes im Eis von  $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (nur in der Probe Eis-2 gemessen).

In allen drei Proben lag die  $^{129}\text{I}$ -Menge unter der Nachweisgrenze (DIN 32645) (Tab. 53). Im Gegensatz zu Beobachtungen in [Boa94] konnte keine Kontamination des Außenbereichs der Eisblöcke festgestellt werden. Die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  an der Nachweisgrenze sind allerdings aufgrund der kleinen Probenmengen bzw. der geringen Ausbeute (bei Eis-1-Innen) sehr hoch. Selbst bei optimaler Ausbeute für die Probe Eis-1-Innen hätte die Nachweisgrenze für das Isotopenverhältnis (unter der Annahme einer  $^{127}\text{I}$ -Konzentration von  $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) immer noch bei  $4,2 \cdot 10^{-11}$  gelegen. Um in einer Eisprobe mit einer  $^{127}\text{I}$ -Konzentration von  $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ein Isotopenverhältnis von  $2 \cdot 10^{-12}$  an der Erfassungsgrenze (DIN 32645) zu erhalten, müßten etwa 266 Liter Eis zur Verfügung stehen.

## 8.5 Schlußfolgerungen für das prä nukleares Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in der terrestrischen Biosphäre

Die einzige der in dieser Arbeit untersuchten Proben, in der  $^{129}\text{I}$  nachgewiesen werden konnte, aber kein Hinweis auf eine Kontamination mit anthropogenem  $^{129}\text{I}$  vorlag, war das Schilddrüsenpulver, das im Februar 1943 hergestellt worden war. Auch bei den in der Vergangenheit gemessenen prä nuklearen terrestrischen Proben handelt es sich ausschließlich um Schilddrüsenmaterial. In Tab. 54 sind die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  aller bisher untersuchten prä nuklearen Schilddrüsen (d.h. Herstellung der Proben vor 1945) aufgeführt.

**Tabelle 54:** Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in prä nuklearen Schilddrüsen.

Referenz	Analysenmethode	Herstellungsjahr des Schilddrüsenpulvers	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-12}$ )
Keisch et al. 1965 [Kei65]	RNAA	vor 1945	$2500 \pm 900$
Keisch et al. 1965 [Kei65]	RNAA	vor 1945	$800 \pm 20$
Edwards et al. 1968 [Edw68]	RNAA	vor 1936	40
Brauer et al. 1973 [Bra73]	RNAA	vor 1936	< 40
diese Arbeit	AMS	1943	$7,0 \pm 1,5$

Man erkennt, daß das in dieser Arbeit untersuchte Schilddrüsenpulver von 1943 das kleinste Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  aufweist, das jemals in einem prä nuklearen terrestrischen Material gemessen wurde. Für die hohen Isotopenverhältnisse in den prä nuklearen Schilddrüsen, die von Keisch et al. [Kei65] und Edwards et al. [Edw68] gemessen wurden, gibt es zwei mögliche Erklärungen: Einerseits kann es sich um Kontaminationen handeln, auf der anderen Seite besteht die Möglichkeit, daß die  $^{129}\text{I}$ -Mengen in der untersuchten Schilddrüse unterhalb der Nachweisgrenze der RNAA lagen. Letzteres scheint besonders plausibel, wenn man den von Edwards et al. [Edw68] gemessenen Wert mit der von Brauer et al. [Bra73] angegebenen Nachweisgrenze vergleicht, die beide bei einem Isotopenverhältnis von  $4 \cdot 10^{-11}$  liegen. Betrachtet man das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $7,0 \cdot 10^{-12}$  der in dieser Arbeit untersuchten prä nuklearen Schilddrüse als repräsentativ für das Isotopenverhältnis in der prä nuklearen terrestrischen Biosphäre, so liegt dieser Wert ebenso wie das in marinen Sedimenten gemessene Isotopenverhältnis von  $1,5 \cdot 10^{-12}$  [Feh86] deutlich über den anhand des globalen  $^{129}\text{I}$ -Gleichgewichtskompartimentmodells berechneten Isotopenverhältnissen für das jeweilige Kompartiment (siehe Kap. 2.3). Mögliche Ursachen für diese Diskrepanzen können neben Kontamination der Proben auch fehlerhafte Annahmen für das globale  $^{129}\text{I}$ -Gleichgewichtskompartimentmodell sein, wie beispielsweise zu niedrige  $^{129}\text{I}$ -Produktionsraten, zu große Austauschraten zwischen den verschiedenen Ozeankompartimenten, zu niedrige  $^{129}\text{I}$ -Freisetzung durch Vulkanismus aus der Lithosphäre oder auch falsche Annahmen über die  $^{127}\text{I}$ -Inventare der Kompartimente.

## 9 Zusammenfassung

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zum Verständnis des Verhaltens von  $^{129}\text{I}$  in der Umwelt und zur Realisierung der retrospektiven Dosimetrie von  $^{131}\text{I}$ -Expositionen der Bevölkerung in Weißrußland, in der Ukraine und in Rußland nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl. Dazu wurden  $^{129}\text{I}$  und stabiles Iod in verschiedenen Umweltmaterialien mit der RNAA bzw. mit der AMS und mit der IC untersucht.

Um die AMS für die Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  in festen Umweltmaterialien einsetzen zu können, wurde mit der Veraschung im Sauerstoffstrom mit Iodadsorption in wässriger alkalischer Hydrogensulfidlösung eine vielseitige und zuverlässige Probenaufarbeitungsmethode etabliert. Die Veraschung mit wässriger alkalischer Hydrogensulfidlösung als Absorptionsmedium erwies sich von der Ausbeute und der Vielseitigkeit der einsetzbaren Materialien her als gleichwertig zu der für die RNAA eingesetzten Veraschung mit Aktivkohle als Adsorptionsmedium.

Bei der Überprüfung der  $^{129}\text{I}$ -Blindwerte für die Probenaufarbeitung im RNAA-Labor mit der AMS wurden  $^{129}\text{I}$ -Mengen gefunden, die zwar etwas unter der Erkennungsgrenze (DIN 25482 Teil 5) der RNAA lagen, aber um etwa 2 Größenordnungen höher waren als die Chemikalien-Blindwerte. In einem neueingerichteten Labor für die Probenaufarbeitung der AMS-Proben lag der Probenaufarbeitungsblindwert dagegen genauso hoch wie der Chemikalienblindwert.

Die Ermittlung der statistischen Kenngrößen für die Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  mit RNAA und AMS zeigte, daß das Nachweisvermögen der AMS für  $^{129}\text{I}$  um etwa drei Größenordnungen besser ist als das der RNAA. Es konnte aber auch gezeigt werden, daß dabei die Konzentration des Störnuklids  $^{82}\text{Br}$  in der radiochemisch gereinigten RNAA-Probe der limitierende Faktor für die Erkennungs- und Nachweisgrenze ist, und daß das Nachweisvermögen der RNAA besser wäre, wenn es gelänge, bei der radiochemischen Reinigung das Störnuklid  $^{82}\text{Br}$  effektiver abzutrennen. Die statistischen Kenngrößen der  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung waren für RNAA und IC etwa gleich groß, wobei sich bei der RNAA für hohe  $^{82}\text{Br}$ -Konzentrationen wiederum die Erkennungs- und Nachweisgrenzen verschlechterten.

Für die Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  mit RNAA bzw. mit AMS und IC wurden verschiedene Untersuchungen zur Qualitätskontrolle durchgeführt: Bei einem Methodenvergleich RNAA - AMS bzw. RNAA - IC anhand verschiedener Umweltmaterialien zeigten die Ergebnisse der verschiedenen Methoden keine signifikanten Unterschiede. Bei Untersuchung des Standardrefe-



renzmaterials soil-375 (IAEA) konnte der zertifizierte  $^{129}\text{I}$ -Wert mit sehr guter Reproduzierbarkeit bestätigt werden. Die  $^{127}\text{I}$ -Konzentration stimmte im Rahmen der Fehler mit dem in anderen Laboratorien gemessenen Wert überein. Der  $^{127}\text{I}$ -Informationswert des SRM 2709 (NIST, San Joaquin soil) konnte bestätigt werden. Dieses Standardreferenzmaterial erwies sich außerdem aufgrund seiner niedrigen  $^{129}\text{I}$ -Konzentration als vielversprechender Kandidat für ein (bisher nicht erhältliches) low-level-Standardreferenzmaterial für  $^{129}\text{I}$ . Neben den Analysenverfahren wurde auch die Aliquotierungsmethode für Bodenproben überprüft. Es zeigte sich, daß der Aliquotierungsfehler kleiner als 6,2 % ist und damit nicht signifikant zum Gesamtanalysenfehler beiträgt.

Der Vergleich von  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten mit  $^{137}\text{Cs}$ -Gesamtdepositionsdichten in ukrainischen Böden aus dieser Arbeit und aus Straume et al. [Str96] ergab, daß eine starke Fraktionierung zwischen diesen beiden Nukliden stattgefunden hat und  $^{137}\text{Cs}$  sich daher nicht als Tracer für die Rekonstruktion von  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten eignet. Es konnte gezeigt werden, daß  $^{129}\text{I}$  sich für diese Aufgabe eignet, da die  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichte aus Tschernobyl sich in Böden mit relevanten  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten von der  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichte in Hintergrundgebieten unterscheiden läßt. Außerdem wurden Probenahmeparameter bestimmt, die die Ermittlung der Gesamtdepositionsdichten bei minimaler Anzahl von  $^{129}\text{I}$ -Messungen gestatten.

Zur Untersuchung der Verlagerung von  $^{129}\text{I}$  im Boden im Hinblick auf langfristige Auswirkungen von  $^{129}\text{I}$ -Emissionen aus Wiederaufarbeitungsanlagen wurden anhand eines linearen Kompartimentmodells effektive mittlere Verweilzeiten von  $^{129}\text{I}$  in den einzelnen Kompartimenten ermittelt. Dabei nahm mit abnehmendem Gehalt an organischem Kohlenstoff die Verweilzeit ab, mit zunehmenden pH-Wert wurde sie größer. Es wurde dargelegt, daß für zukünftige Bestimmungen der Verweilzeit von  $^{129}\text{I}$  im Boden ein verfeinertes Modell angewendet werden sollte.

Zur Überprüfung der Annahmen im globalen Kompartimentmodell für  $^{129}\text{I}$  und stabiles Iod wurde erstmals das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in einer pränukearen Schilddrüse mit der AMS bestimmt. Im Vergleich mit älteren RNAA-Untersuchungen ergab sich ein deutlich niedrigeres Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $(7,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-12}$ . Trotzdem lag dieser Wert noch deutlich über dem theoretisch berechneten Wert für die pränukeare Biosphäre von  $6,5 \cdot 10^{-13}$  [Fab84].

Für die Untersuchung von  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  in Wässern wurde nach Umsetzung von oxidierten Iodspezies zu Iodid eine Anreicherung auf einem Anionenaustauscher vorgenommen. Die  $^{129}\text{I}$ -Blindwerte bei der Aufarbeitung der Wasserproben waren nicht von den Chemikalienblindwerten zu unterscheiden. Der  $^{129}\text{I}$ -Gehalt in der untersuchten Grundwasserprobe lag unter der Nachweisgrenze (DIN 25482 Teil 6) der AMS, die  $^{129}\text{I}$ -Gehalte der anderen Wässer lagen deutlich darüber.

## 10 Ausblick

Die Untersuchung von  $^{129}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten stellt derzeit die vielversprechendste Möglichkeit zur Rekonstruktion von  $^{131}\text{I}$ -Gesamtdepositionsdichten in der Umgebung von Tschernobyl dar. Für die dafür erforderliche Routineanalyse von Bodenproben bietet sich als Probenaufarbeitungsmethode die alkalische Veraschung [Bit92] an, da sie einen geringeren apparativen und personellen Einsatz erfordert als die trockene Veraschung im Sauerstoffstrom und außerdem die gleichzeitige Bearbeitung mehrerer Proben vereinfacht.

Zur Ermittlung der Verweilzeit von  $^{129}\text{I}$  in den oberen 100 cm eines Bodens ist es sinnvoll, die fraktionalen Transferraten in den unteren Schichten anhand von Adsorptionsversuchen zu bestimmen [Boo85]. Verwendet man für die Modellierung der Verweilzeit ein lineares Kompartimentmodell, so müssen die Schichtdicken der Kompartimente so dünn gewählt werden, daß keine Überschätzung der Verweilzeiten resultiert. Außerdem sollte ein Relaxationsfaktor eingeführt werden, der die zunehmende Fixierung von anthropogenem  $^{129}\text{I}$  im Boden wiedergibt.

Bei der Untersuchung von prä nuklearen biosphärischen und atmosphärischen Materialien lag bis auf eine Ausnahme bei allen Proben entweder der  $^{129}\text{I}$ -Gehalt unter der Nachweisgrenze (DIN 25482 Teil 6) der AMS oder aber es wurde eine Kontamination mit anthropogenem  $^{129}\text{I}$  festgestellt. Da auch bei der einzigen erfolgreich untersuchten Probe, einem Schilddrüsenpulver aus dem Jahr 1943, eine Kontamination mit anthropogenem  $^{129}\text{I}$  während der Lagerung nicht ausgeschlossen werden kann, sollten weitere prä nukleare Materialien der terrestrischen Biosphäre untersucht werden, um das in dieser Arbeit bestimmte Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  zu verifizieren. Als Probenaufarbeitungsmethode ist für derartige Untersuchungen die trockene Veraschung im Sauerstoffstrom mit Absorptionslösung aufgrund des günstigen Verhältnisses von Probenmenge zu Absorptionslösung, der Vielseitigkeit der einsetzbaren Materialien und der Möglichkeit, ohne weitere Aufarbeitungsschritte stabiles Iod ionenchromatographisch zu bestimmen, die am besten geeignete Probenaufarbeitungsmethode. Für die Qualitätskontrolle der AMS im low-level-Bereich sollten schließlich weitere Standardreferenzmaterialien auf ihre potentielle Eignung als low-level-Standardreferenzmaterial für die  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit der AMS untersucht werden.

Die Qualitätskontrolluntersuchungen für AMS, RNAA und IC haben gezeigt, daß die Analytik am ZSR in einigen Punkten noch verbessert werden kann. So ist es möglich, durch eine effektivere  $^{82}\text{Br}$ -Abtrennung bei der radiochemischen Reinigung das Nachweisvermögen der RNAA für  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  zu erhöhen.

## 11 Literatur

- [Aum81] D.C. Aumann, H. Faleschini, L. Friedmann; Determination of  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in natural levels by neutron activation analysis; *Radiochim. Acta* 29 (1981) 209-215
- [Bav96] K. Baverstock; Thyroid cancer in the regions contaminated after the Chernobyl accident; in: A. Bayer, A. Kaul, Chr. Reiners (Hrsg.): *Zehn Jahre nach Tschernobyl, eine Bilanz*, Verlag Gustav Fischer, Stuttgart (1996) 367-382
- [Bit92] U.I. Bittner; Über radiometrische und nicht-radiometrische Bestimmungsverfahren für die umweltrelevanten Radionuklide  $^{129}\text{I}$  und  $^{90}\text{Sr}$ ; Thesis, Technische Universität München (1992)
- [Boa90] E. Boaretto, D. Berkovits, G. Hollos, M. Paul; Measurements of natural concentrations of  $^{129}\text{I}$  in uranium ores by AMS; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 50 (1990) 280-285
- [Boa94] E. Boaretto, D. Berkovits, R. Delmas, R.R. Johnson, A. Kaufmann, M. Magaritz, M. Paul, M. Pourchet; Measurements of anthropogenic radionuclides in environmental samples; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 92 (1994) 350-356
- [Boo85] F.W. Boone, M.V. Kantelo, P.G. Mayer, J.M. Palms; Residence half-times of  $^{129}\text{I}$  in undisturbed surface soils based on measured soil concentration profiles; *Health Phys.* 48 (1985) 401-413
- [Bow76] H.J.M. Bowen; *Trace elements in biochemistry*; 3. Aufl., Academic Press, London (1976)
- [Bra73] F.P. Brauer, J.K. Soldat, H. Tenny, R.S. Strebin, Jr.; Natural iodine and  $^{129}\text{I}$  in mammalian thyroids and environmental samples taken from sites in the USA, IAEA-SM-180/34, Vienna: International Atomic Energy Agency (1973)
- [Bra89] F.P. Brauer; Measurement methods for low-level  $^{129}\text{I}$  determinations; PNL-SA-16788 Pacific Northwest Laboratory, Richland (1989)

- [Bry69] P.M. Bryant; Data for assessments concerning controlled and accidental releases of  $^{131}\text{I}$  and  $^{137}\text{Cs}$  to atmosphere; Health Phys. 17 (1969) 51-57
- [Bug96] E.E. Buglova, J.E. Kenigsberg, N.V. Segeeva; Cancer risk estimation in belarussian children due to thyroid irradiation as a consequence of the Chernobyl nuclear accident; Health Phys. 71 (1996) 45-49
- [Bun84] K. Bunzl, H. Bachuber, W. Schimmack; Distribution coefficients of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{131}\text{I}$  and  $^{95\text{m}}\text{Tc}$  in the various horizons of cultivated soils; RIZA Vol. 2, Proc. of the Intern. Symp. München, Oktober 1984
- [Bun89] K. Bunzl, W. Schimmack, K. Kreutzer, R. Schierl; The migration of fallout  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{106}\text{Ru}$  from Chernobyl and of  $^{137}\text{Cs}$  from weapons testing in a forest soil; Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 152 (1989) 39-44
- [Cha91] A.C. Chamberlain; Radioactive Aerosols; Cambridge University Press (1991)
- [Chn96] L.A. Chant, H.R. Andrews, R.J. Cornett, V. Koslowsky, J.C.D Milton, G.J. Van Den Berg, T.G. Verburg, H.Th. Wolterbeek;  $^{129}\text{I}$  and  $^{36}\text{Cl}$  concentrations in lichen collected in 1990 from three regions around Chernobyl; Apl. Radiat. Isot. 47 (1996) 933-937
- [Cho96] J.-H. Chao, C.-L. Tseng;  $^{129}\text{I}$  concentrations of mammalian thyroids in Taiwan; Sci. Tot. Env. 193 (1996) 111 - 119
- [Cox92] R.J. Cox, C.J. Pickert; Determination of  $^{129}\text{I}$  in vegetable samples by inductively coupled plasma spectrometry; J. Anal. Atom. Spectrom. 7 (1992) 635-640
- [Cur68] L.A. Currie; Limits for qualitative detection and quantitative determination; Anal. Chem. 40 (1968) 586-593
- [Dea63] G.A. Dean; The iodine content of some New Zealand drinking waters with a note on the contribution from sea spray to the iodine in rain; N. Z. J. Sci, 6 (1963) 208-214

- [Dec82] H.G. DeCarvalho, J.B. Martins, E.L. Medeiros, O.A.P. Tavares; Decay constant for the spontaneous-fission process in  $^{238}\text{U}$ ; Nucl. Instr. Meth. 197 (1982) 417-426
- [Deg83] T. Degushi, A. Tanaka, I. Sanemasa, H. Nagai; Flow injection analysis of trace amounts of iodide ion using a catalytic method; Bunseki Kagaku 32 (1983) 23-28
- [DFG78] Deutsche Forschungs-Gemeinschaft; Hydrologischer Atlas; Harald Boldt Verlag Boppard (1978)
- [Doe84] K. Doerffel; Statistik in der analytischen Chemie; 3. Aufl., Verlag Chemie (1984)
- [Edw68] R.R. Edwards, P. Rey; Terrestrial occurrence and distribution of  $^{129}\text{I}$ ; NYO-3624-3, Pittsburgh, Pennsylvania (1968)
- [Elm80] D. Elmore, H.E. Gove, R. Ferraro, L.R. Kilius, H.W. Lee, K.H. Chang, R.P. Beukens, A.E. Litherland, C.J. Russo, K.H. Purser, M.T. Murrell, R.C. Finkel; Determination of  $^{129}\text{I}$  using tandem accelerator mass spectrometry; Nature 286 (1980) 138-140
- [Eng94] T.R. England, B.F. Rider; Evaluation and compilation of fission product yields; Rep. LA-UR-94-3106 (1994)
- [Erm93] A.P. Ermilov, I.I. Makarenkova, Yu. A. Melekhin; Research of neutron activation measurements of iodine in biological samples applying to the problem of the Chernobyl iodine reconstruction; Mendeleev, Moscow Oblast: All-Russian Scientific Research Institute of Physical-Technical and Radiotechnical Measurements, in Russian (1993)
- [Fab84] J.-T. Fabryka-Martin; Natural  $^{129}\text{I}$  as a ground-water tracer; M. DS. thesis, Arizona (1984)
- [Fab85] J. Fabryka-Martin, H. Bentley, D. Elmore, P.L. Airey; Natural  $^{129}\text{I}$  as an environmental tracer; Geochim. Cosmochim. Acta 49 (1985) 337-347

- [Fab87] J.T. Fabryka-Martin, S.N. Davis; Applications of  $^{129}\text{I}$  and  $^{36}\text{Cl}$  in hydrology; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B29 (1987) 361-371
- [Fas88] J.D. Fassett, R.J. Walker, J.C. Travis, F.C. Ruegg; Measurement of low abundance isotopes by laser resonance ionization mass spectrometry (RIMS); Anal. Instr. 17 (1988) 69-86
- [Feh86] U. Fehn, G.R. Holdren; Determination of natural and anthropogenic  $^{129}\text{I}$  in marine sediments; Geophys. Res. Lett. 13 (1986) 137-139
- [Feh87] U. Fehn, S. Tullai, R.T.D. Teng, D. Elmore, P.W. Kubik; Determination of  $^{129}\text{I}$  in heavy residues of two crude oils; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B29 (1987) 380-382
- [Fle71] J.F. Fletcher, W.L. Dotson; A digital computer code for estimating regional radiological effects from the nuclear power industry; USAEC Rept HEDL-TME-71-168, Hanford Engineering Laboratory, Richland (1971)
- [Fon94] J.-C. Fontes, J.-N. Andrews; Accelerator mass spectrometry in hydrology; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 92 (1994) 367-375
- [Fou92] V. Fournier-Bidoz, P. Foster, J.M. Quinault; Détermination de l'iodie inorganique dans les eaux de pluie; Analusis 20 (1992) 627-631
- [Gen51] L.E. Gendenin, R.P. Metcalf; Radiochemical studies: The fission products; National nuclear series, book 3, MacGraw Hill, New York (1951)
- [Gey90] M. Gey, H. Schleicher; Absolute age determination; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1990)
- [Gil87] R.O. Gilbert; Statistical methods for environmental pollution monitoring; Van Nostrand Reinhold Company, New York (1987)
- [GMB77] Rahmenempfehlungen für den Katastrophenschutz in der Umgebung kerntechnischer Anlagen vom 17. Oktober 1977; GMBI (1977)

- [GMB79] Allgemeine Berechnungsgrundlage für die Bestimmung der Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässer (Richtlinie zu § 45 StrSchV); GMBI. (1979)
- [Gva80] L. Gvardjancic, L. Kosta, M. Dermelj; Determination of Iodine in reference materials by Activation Analysis; J. Radioanal. Chem. 58 (1980) 359-365
- [Han86] J. Handl, A. Pfau; Long-term transfer of  $^{129}\text{I}$  into the food chain; Sci. Tot. Environ. 85 (1989) 245-252
- [Han90] J. Handl, A. Pfau, F.W. Huth; Measurements of  $^{129}\text{I}$  in human and bovine thyroids in Europe - transfer of  $^{129}\text{I}$  into the food chain; Health Phys. 58 (1990) 609-618
- [Han95] J. Handl; Private Mitteilung (1995)
- [Han96] J. Handl; Concentrations of  $^{129}\text{I}$  in the biosphere; Radiochim. Acta 72 (1996) 33-38
- [Hau85] J. Hauschild, D.C. Aumann;  $^{129}\text{I}$  and natural iodine in tree rings from the vicinity of a small nuclear fuel reprocessing plant; Naturwissenschaften 72 (1985) 270-271
- [Hen85] K. Henrichs, U. Elsasser, C. Schotola, A. Kaul; Dosisfaktoren für Inhalation oder Ingestion von Radionuklidverbindungen; Institut für Strahlenhygiene, ISH-Hefte 78, 79, 81 (1985)
- [Hoe96] J. Holetzeck; Aufbau und Erprobung eines neuen Emissionsüberwachungssystems für das Isotopenlabor des ZSR; Diplomarbeit, Hannover (1996)
- [Hol81] N.E. Holden; The uranium half-lives: A critical review; Information Analysis Center Report, National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, BNL-NCS-51320 (1981)
- [Hom91] M. Homann, J. Merkt; Hochauflösende Zeitreihen aus jahreszeitlich geschichteten Seesedimenten; Abschlußbericht des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung Nr. 108658 (1991)

- [Hub94] W. Huber; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; aus: Analytikertaschenbuch Bd. 12, S. 21-34; Hrsgb. H. Günzler, R. Borsdorf, K Danzer, W. Fresenius, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg, H. Wisser; Springer-Verlag (1994)
- [IAE91a] The International Chernobyl Project: Surface Contamination Maps; International Atomic Energy Agency, Vienna (1991)
- [IAE91b] International Atomic Energy Agency; Reference sheet IAEA-375, Th, U and radionuclides in soil; Vienna (1991)
- [IAE94] International Atomic Energy Agency; Thyroid cancer in children exposed to radioactive fallout from Chernobyl; IAEA-Report 1994, Annex III, D65, Vienna (1994)
- [ICR60] Recommendations of the International Commission on Radiological Protection; Report of Committee II on Permissible Dose for Internal Radiation; ICRP Publication 2, Pergamon Press, London (1960)
- [ICR83] International Commission on Radiological Protection; Radionuclide transformations, Energy and intensity of emissions; ICRP Publication 30, Pergamon Press (1983)
- [Jak93] D. Jakob, J. Bors, G. Pätzold, R. Sachse; Microbial Effects on Radioiodine behaviour in soils: IV. Investigations on the role of humic substances; UIR-Workshop on: "Microbial Aspects in Radioecological Research", Udine, Italy (1993)
- [Kan81] M.V. Kantelo, B. Tiffany, T.J. Anderson; <sup>129</sup>I distribution in the terrestrial environment surrounding a nuclear fuel reprocessing plant after 25 years of operation; aus: Environmental Migration of Long-Lived Radionuclides, IAEA-SM-257/53P (1981)
- [Kau96] A. Kaul, H. Landferman, M. Thieme; One decade after Chernobyl: Summing up the consequences; Health Phys. 71 (1996) 634-640
- [Kay68] S.V. Kaye, D.J. Nelson; Analysis of specific-activity concept as related to environmental concentration of radionuclides; Nucl. Saf. 9 (1968) 53-58



- [Kaz92] V.S. Kazakov, E.P. Demidchik, L.N. Astakhova; Thyroid cancer after Chernobyl; *Nature* 359 (1992) 21-22
- [Kaz93] V.S. Kazakov, L.N. Astakhova, E.P. Demidchik, V.A. Matyukin, Y.M. Kenigsberg, Y.I. Gavrilin, V.F. Minenko, V.M. Drozd, S.I. Tochitskaya, O.N. Polynskaya, I.M. Khmara, S.M. Zelenko, E.V. Davydova, I.V. Dardynskaya, S.V. Markova, A.M. Dubovtsov; Characteristics of a developing thyroid pathology in children exposed to effects of radionuclides in connection with the accident in the nuclear power plant Chernobyl; Workshop "Radiation Epidemiology after the Chernobyl accident", Gesellschaft für Strahlen und Umweltschutz Neuherberg, 23.-25. Oktober 1991, BFS-Schriften 9/93, Hrsg. B. Grosche, W. Burkart, München (1993) 129-146
- [Kei65] B. Keisch, R.C. Koch, A.S. Levine; Determination of biospheric  $^{129}\text{I}$  by neutron activation analysis; in: *Modern trends in activation analysis*, College station, TX: Texas A&M University, (1965) 284-290
- [Kel96] A.M. Kellerer; Erwartete und gesundheitliche Effekte in der GUS; in: A. Bayer, A. Kaul, Chr. Reiners (Hrsg.): *Zehn Jahre nach Tschernobyl, eine Bilanz*, Verlag Gustav Fischer, Stuttgart (1996) 413-426
- [Kil92] L.R. Kilius, A.E. Litherland, J.C. Rucklidge, N. Baba; Accelerator mass-spectrometry measurements of heavy long-lived isotopes; *Appl. Radiat. Isot.* 43 (1992) 279-287
- [Kil94] L.R. Kilius, J.C. Rucklidge, C. Soto; The dispersal of  $^{129}\text{I}$  from the Columbia River estuary; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*92 (1994) 393
- [Koc81] D.C. Kocher; A dynamic model of the global iodine cycle and estimation of doses to the world population from releases of  $^{129}\text{I}$  to the environment; *Environ. Int.* 5 (1981) 15-31
- [Koc91] D.C. Kocher; A validation test of a model for long-term retention of  $^{129}\text{I}$  in surface soils; *Health Physics* 60 (1991) 523-531

- [Koh66] T.P. Kohman, R.R. Edwards;  $^{129}\text{I}$  as a geochemical and ecological tracer; Rep. Energy Commission, NYO-3624-3 (1968)
- [Kor89] J. Korkisch; Handbook of ion exchange resins, Vol IV; CRC-Press (1989)
- [Krü96] F.W. Krüger, L. Albrecht, E. Spoden, W. Weiss; Der Ablauf des Reaktorunfalls Tschernobyl 4 und die weiträumige Verfrachtung des freigesetzten Materials: Neuere Erkenntnisse und ihre Bewertung; in: A. Bayer, A. Kaul, Chr. Reiners (Hrsg.): Zehn Jahre nach Tschernobyl, eine Bilanz, Verlag Gustav Fischer, Stuttgart (1996) 7-20
- [Kut88] W. Kutschera, D. Fink, M. Paul, G. Hollos, A. Kaufman; Measurement of  $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$  ratio in the Chernobyl fallout; Physica Scripta 37 (1988) 310-313
- [KWU86] KWU-Argumente Nr. 57, September 1986
- [Lie91] K.H. Lieser; Einführung in die Kernchemie; VCH, 3. Aufl. (1991)
- [Lik93] I.A. Likhtarev, N.K. Shandala, G.M. Gulko, I.A. Kairo, N.I. Chepurny; Ukrainian thyroid doses after the Chernobyl accident; Health Phys. 64 (1993) 594-599
- [Lik95a] I.A. Likhtarev, G.M. Grulko, B.G. Sobolev, I.A. Kairo, G. Pröhl, P. Roth, K. Henrichs; Evaluation of the  $^{131}\text{I}$  thyroid-monitoring measurements performed in Ukraine during may and june 1986; Health Phys. 69 (1995) 6-15
- [Lik95b] I.A. Likhtarev, B.G. Sobolev, I.A. Kairo, N.D. Tronko, T.I. Bogdanova, V.A. Oleinic, E.V. Epshtein; Thyroid cancer in the Ukraine; Nature 375 (1995) 365
- [Lik96] I.A. Likhtarev, H.G. Paretzke; Exposure of different population groups of Ukraine after the Chernobyl accident and main health risk assessments; in: A. Bayer, A. Kaul, Chr. Reiners (Hrsg.): Zehn Jahre nach Tschernobyl, eine Bilanz, Verlag Gustav Fischer, Stuttgart (1996) 69-85
- [Lit87] N. Litz, B. Tietz; Das Verhalten von natürlichen und künstlichen Radionukliden im Boden als Teil von Ökosystemen; aus: Landschaftsentwicklung und Umwelt

forschung, Schriftenreihe des Fachbereichs Landschaftsentwicklung der TU Berlin, Nr. 46 (1987)

- [Lut78] J.B. Lutten, J.R.W. Woittiez, H.A. Das, C.L. DeLigny; The determination of iodate in rain water; J. Radioanal. Chem. 43 (1978) 175-185
- [Mac50] J. Macnamara, H.G. Thode; The isotopes of xenon and krypton in pitchblende and the spontaneous fission of  $^{238}\text{U}$ ; Phys. Rev. 80 (1953) 471-472
- [Mag72] P.J. Magno, T.C. Reavey, J.D. Apitianakis;  $^{129}\text{I}$  in the environment around a nuclear fuel reprocessing plant; U.S. Environmental Protection Agency, ORP/SID 72-5 (1972)
- [Mar83] O.D. Markham, T.E. Hakonson, F.W. Whicker;  $^{129}\text{I}$  in mule deer thyroids in the rocky mountain west; Health Phys. 45 (1983) 31-37
- [Mat54] H.C. Martin, R.F. Taschek; The  $(n,\gamma)$  and  $(n,2n)$  reactions in iodine; Phys. Rev. 89 (1954) 1302-1303
- [Mat] MATHEMATICA<sup>®</sup> 3.0; Wolfram research
- [Mer85] J. Merkt; Untersuchungen zur seeinternen Ursache erhöhter Schwermetallkonzentrationen in Seeablagerungen; Schlußbericht des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung Nr. 98428 (1985)
- [Mil84] J.C. Miller, J.N. Miller; Statistics for analytical chemistry; John Wiley & Sons (1984)
- [Miy63] Y. Miyake, S. Tsunogai; Evaporation of iodine from the ocean; J. Geophys. Res. 68 (1963) 3989-3993
- [Mon96] M. A. Monetti; Worldwide deposition of  $^{90}\text{Sr}$  through 1990; Environmental Measurements Laboratory, US Department of Energy; USDOE-Report EML-579, New York (1996)

- [Mor95] J.E. Moran, U. Fehn, J.S. Hanor; Determination of source ages and migration patterns of brines from the U.S. Gulf coast basin using  $^{129}\text{I}$ ; *Geochim. Kosmochim. Acta* 59 (1995) 5055-5069
- [Mül93] H. Müller, G. Pröhl; ECOSYS-87: A dynamic model for assessing radiological consequences of nuclear accidents; *Health Phys.* 64 (1993) 232-252
- [Mur86] Y. Muramatsu, Y. Ohmomo;  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in environmental samples collected from Tokaimura/Ibaraki, Japan; *Sci. Tot. Environ.* 48 (1986) 33-43
- [Mur87] Y. Muramatsu, Y. Ohmomo, M. Sumiya; Determination of  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in environmental samples collected in Japan; submitted to the International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry, Kona, Hawaii, 5.-10. April 1987
- [Mur88] Y. Muramatsu, Y. Ohmomo; Tracer experiments for the determination of chemical forms of radioiodine in water samples; *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* 124 (1988) 123-134
- [Mur95] Y. Muramatsu, S. Yoshida; Determination of  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in environmental samples by Neutron Activation Analysis (NAA) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS); *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 197 (1995) 149-159
- [NEA95] Nuclear Energy Agency; Chernobyl - ten years, On radiological and health impact; An Assessment by the NEA Committee on Radiation Protection and Public Health, November 1995
- [NIS93] National Institute of Standards and Technology; Reference sheet NIST-2709, San Joaquin soil, Baseline trace elements, Gaithersburg (1993)
- [Oli82] L.L. Oliver, R.V. Ballad, O.K. Manuel;  $^{129}\text{I}$  in Missouri thyroids; *Health Phys.* 42 (1982) 425-432
- [Ori] Reference manual for ORIGIN<sup>®</sup> 4.0; Microcal Software Inc., Northampton, USA

- [Pau87] M. Paul, D. Fink, G. Hollos, A. Kaufman, W. Kutschera, M. Magaritz; Measurement of  $^{129}\text{I}$  concentrations in the environment after the Chernobyl reactor accident; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B29 (1987) 341-345
- [Per78] F. Pertlik, J.J.W. Rogers, J.A.S Adams, U.K. Haak; Uranium; in: K.H. Wedepohl (Hrsg.): Handbook of Geochemistry, Vol. II-5, Springer-Verlag Berlin (1978)
- [Pfe95] G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius, W. Seelmann-Eggebert; Karlsruher Nuklidkarte; Forschungszentrum Karlsruhe, November 1995
- [Pop80] A.G. Popeku, G.M. Ter-Akopian; Measurement of the  $^{238}\text{U}$  spontaneous-fission half-life by detecting prompt neutrons; Nucl. Instr. Meth. 178 (1980) 163-165
- [Pro78] V.M. Prokhorov, A.B. Shchukin, O.M. Kvetnaya, P.SH. Malkovich; Study of the migration of radioiodine in soil; Pochvovedeniye 11 (1978) 33-20
- [Rbk95] M.A. Robkin, B. Shleien; Estimated maximum thyroid doses from  $^{129}\text{I}$  releases from the Hanford site for the years 1944 - 1995; Health Phys. 69 (1995) 917 - 922
- [Ref90] C. Reifenhäuser, K.G. Heumann; Development of a definitive method for iodine speciation in aquatic systems; Fresenius J. Anal. Chem. 336 (1990) 559-563
- [Rei96a] Chr. Reiners, J. Biko, L. Geworski, M. Olthoff, N. Kruglova, E.P. Demidchik, C. Streffer, C. Voigt, Y. Kenigsberg, W. Bauer, G. Heinemann, H. Pfob; Ergebnisse der Therapie bei Kindern mit Schilddrüsenkarzinomen aus hochkontaminierten weißrussischen Gebieten; in: A. Bayer, A. Kaul, Chr. Reiners (Hrsg.): Zehn Jahre nach Tschernobyl, eine Bilanz, Verlag Gustav Fischer, Stuttgart (1996) 389-400
- [Rei96b] Chr. Reiners; Folgerungen aus dem Tschernobyl-Unfall bezüglich der Iodblockade der Schilddrüse; in: A. Bayer, A. Kaul, Chr. Reiners (Hrsg.): Zehn Jahre nach Tschernobyl, eine Bilanz, Verlag Gustav Fischer, Stuttgart (1996) 219-225
- [Rob97a] M.L. Roberts, M.W. Caffee, I.D. Proctor;  $^{129}\text{I}$  Interlaboratory comparison; Nucl. Instr. meth. Phys. Res. B123 (1997) 367-370

- [Rob97b] M.L. Roberts, M.W. Caffee, I.D. Proctor;  $^{129}\text{I}$  Interlaboratory Comparison: Phase I and Phase II results; Preliminary report, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore (1997)
- [Roe88] E. Robens, D.C. Aumann;  $^{129}\text{I}$  in the environment of a nuclear fuel reprocessing plant: I.  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  contents of soils, forage plants and deer thyroids; J. Environ. Radioactivity 7 (1988) 265-274
- [Roe89] E. Robens, J. Hauschild, D.C. Aumann;  $^{129}\text{I}$  in the environment of a nuclear fuel reprocessing plant: IV.  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in undisturbed surface soils; J. Environ. Radioactivity 9 (1989) 17-29
- [Rol97] R. Robl, G. Voigt, H.G. Paretzke; Rekonstruktion der Schilddrüsensdosis für Kinder mit Schilddrüsenkrebs in Weißrußland; Institut für Strahlenschutz, GSF-Bericht 24/97, Oktober 1997
- [Ron95] V.S. Kazakov, L.N. Asthakova, E.P. Demedchik, V.A. Matyukhin, Y.M. Kenigsberg, Y.I. Gavrilin, V.F. Minenko, V.M. Drozd, S.I. Tochitskaya, O.N. Polynskaya, I.M. Khmara, S.M. Zelenko, E.V. Davydova, I.V. Dardynskaya, S.V. Markova, A.M. Dubovtsov; Characteristics of a developing thyroid pathology in children exposed to the effects of radionuclides in connection with the accident in the nuclear power plant Chernobyl; Workshop "Radiation Epidemiology after the Chernobyl accident", Gesellschaft für Strahlen und Umweltschutz Neuherberg, 23.-25-101991, BFS-Schriften 9/93, B. Grosche, W. Burkart (Hrsg.), München (1993) 129-146
- [Ruc94] J. Rucklidge, L. Kilius, R. Fuge;  $^{129}\text{I}$  in moss down-wind from the Sellafield nuclear fuel reprocessing plant; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 92 (1994) 417-420
- [Saa76] A. Saas; Influence du mode de l'incorporation de l'iode dans un sol; Radio-protection 11 (1976) 205-217
- [Sab71] D.D. Sabu; On mass-yield of xenon and krypton isotopes in the spontaneous fission of uranium; J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 1509-1513

- [San96] P.H. Santschi, D.R. Schink, O. Corapcioglu, S. Oktay-Marshall, U. Fehn, P. Sharma; Evidence for elevated levels of  $^{129}\text{I}$  in the deep western boundary current of the middle atlantic bight; *Deep Sea Res.* 143 (1996) 259-265
- [Saz70] N.N. Sazonov; Content and migration of iodine in centrale Yakutia soils; *Chem. Abstr.* 72, 135213-d (1970)
- [Sch95] A. Schmidt; Vergleich von Methoden zur Bestimmung von stabilem und radioaktivem Iod in Umweltproben; Diplomarbeit, Hannover (1995)
- [Sef92] F. Scheffer, P. Schachtschabel; *Lehrbuch der Bodenkunde*; 13. Aufl., Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1992)
- [Sek94] R. Seki, T. Tatano; Isotopic ratios of  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in mammalian thyroid glands in Japan; *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 182 (1994) 157-163
- [Sin95] D.R. Schink, P.H. Santschi, O. Corapcioglu, P. Sharma, U. Fehn;  $^{129}\text{I}$  in Gulf of Mexico waters; *Earth Planet. Sci. Lett.* 135 (1995) 131-138
- [Smi83] G.M. Smith, I.F. White; A revised global-circulation model for  $^{129}\text{I}$ ; National Radiological Protection Board NRPB-M 81, Chilton, UK (1981)
- [Smz94] K. Schmitz, D.C. Aumann; Why are the soil-to-pasture transfer factors, as determined by field measurements, for  $^{127}\text{I}$  lower than for  $^{129}\text{I}$ ?; *J. Environ. Radioactivity* 24 (1994) 91-100
- [Sna96] C. Schnabel; Persönliche Mitteilung (1996)
- [Sol76] J.K. Soldat; Radiation doses from  $^{129}\text{I}$  in the environment; *Health Phys.* 30 (1976) 61-70
- [Sta93] V. Strachnov, V. Valkovic, P.R. Danesi, J. Larosa, R. Dekener, R. Zeisler; Intercomparison run IAEA-375: Determination of radionuclides in soil sample IAEA-375; International Atomic Energy Agency, Analytical Quality Control Services, Preliminary Report, Vienna (1993)

- [Ste88] R.S. Strebin, Jr., F.P. Brauer, J.H. Kaye, M.S. Rapid, J.J. Stoffels; Neutron activation and mass spectrometric measurement of  $^{129}\text{I}$ ; J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 127 (1988) 59-73
- [Sto82] J.J. Stoffels; Measurement of  $^{129}\text{I}$  at the femtogram level by negative surface ionization mass spectrometry; Radiochem. Radioanal. Letters 55 (1982) 99-106
- [Str96] T. Straume, A.A. Marchetti, L.R. Anspaugh, V.T. Khrouch, Y.I. Gavrilin, S.M. Shinkarev, V.V. Drozdovitch, A.V. Ulanovsky, S.V. Korneev, M.K. Brekeshev, E.S. Leonov, G. Voigz, S.V. Panchenko, V.F. Minenko; The feasibility of using  $^{129}\text{I}$  to reconstruct  $^{131}\text{I}$  deposition from the Chernobyl reactor accident; Health Phys. 71 (1996) 733-740
- [Stu62] M.H. Studier, C. Postmus, Jr., J. Mech, R.R. Walters, E.N. Sloth; The use of  $^{129}\text{I}$  as an isotopic tracer and its determination along with normal  $^{127}\text{I}$  by neutron activation analysis - the isolation of iodine from a variety of materials; J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962) 755-761
- [Suc96] A. Suckow, H.-E. Gäbler; Radiometric dating and heavy metal content of a recent sediment core from Trennt lake in northeastern Germany; Proceedings zum 7. Freiburger Isotopenkolloquium vom 30.09. - 02.10.1996
- [Swe92] G. Schwedt; Taschenatlas der Analytik; Georg Thieme Verlag Stuttgart (1992)
- [Tik80] F.A. Tikhimirov, S.V. Kasparov, B.S. Priester, V.G. Salnikov; Role of organic matter in Iodine fixation in soils; Pochvovedeniye 2 (1980) 54-62
- [Tse96] C.-L. Tseng, J.-H. Chao; Low-level determination of  $^{129}\text{I}$  in environmental samples by neutron activation analysis; Appl. Radiat. Isot. 47 (1996) 723-726
- [Tul87] S. Tullai, L. Tubbs, U. Fehn; Iodine extraction from petroleum for analysis of I-129/I-127 ratios by AMS; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B29 (1987) 383-386
- [Und77] E.J. Underwood; Trace elements in human and animal nutrition; Academic Press, New York (1977)



- [UNE70] Unesco; Klimatischer Atlas Europa I; Cartographica Ungarn (1970)
- [UNS82] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation; Ionizing Radiation: Sources and biological effects; Report to the General Assembly, New York (1982)
- [UNS88] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation; Sources, effects and risks of ionizing radiation; Report to the General Assembly, New York (1988)
- [USD70] United States Department of Internal Geological Survey; The National Atlas of the United States of America; Washington D.C. (1970)
- [Van97] L. Van Middlesworth, J. Handl;  $^{129}\text{I}$ ,  $^{131}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in animal thyroids after the Tschernobyl nuclear accident; Health Phys. 73 (1997) 647-650
- [Wag95] M.J.M. Wagner; Mittelschwere Radionuklide: Neue Nachweismethoden und Anwendungen von  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{126}\text{Sn}$  und  $^{129}\text{I}$ ; Thesis, ETH Hönggerberg/Zürich (1995)
- [Wag96] M.J.M. Wagner, B. Dittrich-Hannen, H.-A. Synal, M. Suter, U. Schotterer; Increase of  $^{129}\text{I}$  in the environment; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 113 (1996) 490-494
- [Wei91] J. Weiß; Ionenchromatographie; VCH, 2. Aufl. (1991)
- [Wel96] U. Wellner, K. Alef, H. Schicha; Influence of physiological and pharmacological amounts of iodine on  $^{131}\text{I}$  uptake of the thyroid; Nuklearmedizin 35 (1996) 251-263
- [Wet53] G.W. Wetherill; Spontaneous fission yields from uranium and thorium; Phys. Rev. 92 (1953) 907-912
- [Whi87] F.W. Whicker, T.B. Kirchner; Pathway: A dynamic food-chain model to predict radionuclide ingestion after fallout deposition; Health Phys. 52 (1987) 717-737

- [Wht84] D.C. Whitehead; The distribution and transformations of iodine in the environment; Environ. Int. 10 (1984) 321-339
- [Yio94] F. Yio, G.M. Raisbeck, Z.Q. Zhou, L.R. Kilius;  $^{129}\text{I}$  from nuclear fuel reprocessing; potential as an oceanographic tracer; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 92 (1994) 436-439
- [Zei94] M. Zeibig, G. Delisle; Drilling into Antarctic ice - the new BGR ice drill; Polarforschung 62 (1994) 147-150

## 12 Normen

- DIN 25482 Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen  
Teil 5: Zählende hochauflösende gammaspektrometrische Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses  
Teil 6: Zählende Messungen mit Berücksichtigung des Probenbehandlungs- und Geräteeinflusses  
(Februar 1993)
- DIN 32645 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze  
Ermittlung unter Wiederholbedingungen  
Begriffe, Verfahren, Auswertung  
(Mai 1994)

## Anhang A - Vorschriften für die Reinigung von Iod

### Radiochemische Reinigung nach der Aktivierungsanalyse (nach [Gen51])

Die Quarzampulle mit dem bestrahlten Iod wird in Aceton von anhaftenden mitaktivierten Verunreinigungen befreit. In eine Ampullen-Aufbrechapparatur werden 0,2 mL 1 M NaHSO<sub>3</sub>, 0,5 mL KBr (10 mg/ml), 3 mL KI (10 mg/ml) und 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> gegeben. Die Quarzampulle wird in die Aufbrechapparatur gegeben und diese wird zugeschraubt. Die Ampulle wird aufgebrochen und der Inhalt der Aufbrechapparatur über einen Quarzwollefilter in ein Becherglas gespült. Es wird mit 80 mL H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> nachgespült. Zu der wässrigen Lösung werden 3 Tropfen 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben und unter Rühren bei etwa 200 °C auf einer Heizplatte auf etwa 35 mL eingengt.

#### Isotopenäquilibrierung und Abtrennung von <sup>24</sup>Na und <sup>42</sup>K

Die warme Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt, und es werden 1 mL 2 M NaOH und 2 mL Ca(ClO)<sub>2</sub> (5 %) zugesetzt. Nach dem Durchmischen wird etwa 30 min. zum Abkühlen stehengelassen. Das Iod wird mit CHCl<sub>3</sub> aus der wässrigen Phase extrahiert, indem 3 mL HNO<sub>3</sub> (1:1), 3 mL 1 M [NH<sub>2</sub>OH]HCL und 12 mL CHCl<sub>3</sub> zugegeben und geschüttelt wird. Die CHCl<sub>3</sub>-Phase wird in ein Becherglas überführt. Der Vorgang wird zunächst mit 1,5 mL 1 M [NH<sub>2</sub>OH]HCL und 6 mL CHCl<sub>3</sub> und anschließend mit 3 mL CHCl<sub>3</sub> wiederholt. Die Chloroformphasen werden vereinigt. Die wässrige Phase, die <sup>24</sup>Na und <sup>42</sup>K-Aktivität enthält, wird zum radioaktiven Abfall gegeben. Der Scheidetrichter wird mit H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> gespült. Die organische Phase wird in den Scheidetrichter überführt und das Iod wird nach Zugabe von 20 mL H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> und 0,3 mL 1 M NaHSO<sub>3</sub> wieder in die wässrige Phase zurückextrahiert.

#### Bromabtrennung

Zu der wässrigen Phase werden 1 mL 6 M HNO<sub>3</sub>, 4 mL KBr (10 mg/ml), eine Spatelspitze kristallines KBr, 0,2 mL 1 M NaNO<sub>2</sub> und 12 mL CHCl<sub>3</sub> gegeben. Das Iod wird durch Schütteln in die organische Phase extrahiert, welche abgetrennt und in ein Becherglas überführt wird. Der Vorgang wird mit 0,1 mL 1 M NaNO<sub>2</sub> und 6 mL CHCl<sub>3</sub> und schließlich noch einmal mit 3 mL CHCl<sub>3</sub> wiederholt. Die organischen Phasen werden vereinigt. Die wässrige Phase, die <sup>82</sup>Br-Aktivität enthält, wird zum radioaktiven Abfall gegeben und der Schütteltrichter mit H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> nachgespült. Die organische Phase wird in den Schütteltrichter überführt und das Iod durch Zugabe von 0,3 mL NaHSO<sub>3</sub> und 20 mL H<sub>2</sub>O<sub>dest.</sub> in die wässrige Phase rückextrahiert. Die gesamte Bromabtrennung wird wiederholt, wobei diesmal zu der wässrigen Phase zusätzlich noch 2 mL KI (10 mg/ml) gegeben werden.

### Ausfällung

Die wäßrige Phase wird in ein Becherglas überführt. Es werden 0,5 mL 6 M HNO<sub>3</sub> zugegeben und auf einer Heizplatte unter Rühren kurz aufgekocht. Anschließend wird das Iod durch Zusatz von 6 mL 0,1 M AgNO<sub>3</sub> als AgI gefällt. Der Niederschlag wird homogenisiert und über einen Rundfilter (d = 47 mm, Fa. Schleicher&Schuell) abgenutscht. Der Filter mit dem Niederschlag wird in eine Plastiktüte eingeschweißt und in einer Kunststoff-Petrischale fixiert.

### **Reinigung des Eluats nach der Anreicherung von Iodid aus Wasserproben für die Untersuchung mit der ICP-MS**

Das Eluat wird in einen Schütteltrichter gegeben und zur Oxidation des Iodids zu elementarem Iod mit 1 mL HNO<sub>3</sub> konz., 0,2 mL 1 M NaNO<sub>2</sub>-Lösung und 10 mL CHCl<sub>3</sub> versetzt und geschüttelt. Die CHCl<sub>3</sub>-Phase wird in ein Becherglas abgelassen. Nach der Zugabe von 0,1 mL 1 M NaNO<sub>2</sub>-Lösung und 3 mL CHCl<sub>3</sub> wird wiederum geschüttelt. Die CHCl<sub>3</sub>-Phase wird abgetrennt und mit der ersten CHCl<sub>3</sub>-Phase vereinigt. Die wäßrige Phase wird verworfen. Die vereinigten CHCl<sub>3</sub>-Phasen werden in den Schütteltrichter überführt und zweimal mit je 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>bidest.</sub> gereinigt. Danach werden 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>bidest.</sub>, 0,1 mL 0,5 M NaHSO<sub>3</sub>-Lösung und 0,1 mL 7 M NaOH-Lösung zugegeben und das elementare Iod durch Reduktion zu Iodid in die wäßrige Phase zurückextrahiert. Die resultierende Lösung kann problemlos mit der ICP-MS untersucht werden.

## Anhang B - Daten zu den Wasserproben

**Tabelle 55:**  $^{129,127}\text{I}$  Iodidkonzentration, Gesamtiodkonzentrationen und intrinsisches Isotopenverhältnis  $^{129}\text{Iodid}/^{127}\text{Iodid}$  in Wasserproben aus Niedersachsen.

Probe	Eingesetzte Wasser-menge (g)	Iodid-Konzentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Gesamtiod-Konzentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$^{129}\text{Iodid}$ -Konzentration ( $\mu\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Intrinsisches Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $^{129}\text{Iodid}/\text{Iodid}$ )
<b>Grundwasser</b>					
Breetze 1	4944	$5,1 \pm 0,6$	$7,2 \pm 2,8$	$< 0,0003^*$	$< 9 \cdot 10^{-12}$
<b>Oberflächenwasser</b>					
Meetschow 1	5123	$6,0 \pm 0,6$	$5,6 \pm 2,8$	$0,18 \pm 0,01$	$(4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$
Großes Meer 1	5095	$16,2 \pm 1,9$	$10,8 \pm 2,8$	$1,5 \pm 0,1$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
Hase Bokeloh 1	2532	-**	-**	$0,41 \pm 0,04$	-
Hase Bokeloh 2	2539	-**	-**	$0,50 \pm 0,05$	-
Leineturm 1	2524	-**	-**	$0,067 \pm 0,007$	-
Meetschow 2	2539	-**	-**	$0,49 \pm 0,05$	-
<b>Regen</b>					
Siemen 1	2050 (von 2185)	$0,5 \pm 0,6$	$1,4 \pm 2,8$	$2,5 \pm 0,2$	$(2,7 \pm 3,2) \cdot 10^{-7}$
Norderney 1 (Regen)	2418 (von 9480)	-**	-**	$17 \pm 1$	-
Buer-Ost. 1 (Regen)	2588 (von 6860)	-**	-**	$7,1 \pm 0,4$	-

\* Unterhalb der Nachweisgrenze (DIN 32645).

\*\* Nicht bestimmt.

## Anhang C - Statistische Kenngrößen der <sup>129</sup>I-Bestimmung

### Absolute statistische Kenngrößen

**Tabelle 57:** Absolute statistische Kenngrößen der <sup>129</sup>I-Bestimmung mit der AMS.

Nachweisgrenze			Erfassungsgrenze			Erkennungsgrenze			Nachweisgrenze		
DIN 32645						DIN 25482 Teil 6					
(nBq)	(fg)	(·10 <sup>6</sup> )	(nBq)	(fg)	(·10 <sup>6</sup> )	(nBq)	(fg)	(·10 <sup>6</sup> )	(nBq)	(fg)	(·10 <sup>6</sup> )
5,9	0,90	4,2	10	1,5	7,1	6,2	0,95	4,4	12	1,8	8,6

**Tabelle 56:** Absolute statistische Kenngrößen der <sup>129</sup>I-Bestimmung mit der RNAA.

Erkennungsgrenze			Nachweisgrenze			Erkennungsgrenze			Nachweisgrenze		
DIN 25482 Teil 5						DIN 25482 Teil 6					
(μBq)	(pg)	(·10 <sup>9</sup> )	(μBq)	(pg)	(·10 <sup>9</sup> )	(μBq)	(pg)	(·10 <sup>9</sup> )	(μBq)	(pg)	(·10 <sup>9</sup> )
7,9*	1,2*	5,6*	16*	2,4*	11*	19	2,9	14	33	5,0	24
26**	4,0**	19**	53**	8,1**	38**						

\* Geringe <sup>82</sup>Br-Störung.

\*\* Starke <sup>82</sup>Br-Störung.

## Materialspezifische statistische Kenngrößen

**Tabelle 58:** Materialspezifische statistische Kenngrößen der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit der AMS.

Material	Nachweisgrenze DIN 25482 Teil 6		
	( $\mu\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	( $\text{pg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	( $\cdot 10^8\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Schilddrüse	3,0	0,45	21
Boden	0,15	0,04	1,1
Sediment	0,15	0,04	1,1
Torf	0,42	0,06	3,0
Pflanzen	1,3	0,20	9,3

**Tabelle 59:** Materialspezifische statistische Kenngrößen der  $^{129}\text{I}$ -Bestimmung mit der RNAA.

Material	Nachweisgrenze DIN 25482 Teil 6		
	( $\text{mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	( $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	( $\cdot 10^{11}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Schilddrüse	13	2,0	93
Boden (wenig $^{82}\text{Br}$ )	0,81	0,12	5,8
Boden (viel $^{82}\text{Br}$ )	1,3*	0,20*	9,3*
Sediment	0,81	0,12	5,8
Torf	1,6	0,24	11
Pflanzen	5,5	0,84	39

\* Nach DIN 25482 Teil 5.



## Anhang D - Daten zum Methodenvergleich RNAA - AMS und RNAA - IC

**Tabelle 60:**  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  in verschiedenen Umweltproben, vergleichend mit RNAA bzw. AMS und IC gemessen.

Probe	RNAA			AMS und IC		
	$^{129}\text{I}$ ( $\text{mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{127}\text{I}$ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )	$^{129}\text{I}$ ( $\text{mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{127}\text{I}$ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )
Boden Lewkow II 3 - 5cm*	< 0,66**	2,7 ± 0,2	< 390	0,15 ± 0,01	2,4 ± 0,4	94 ± 16
Boden Nemirowka II 3 - 5cm*	1,6 ± 0,2	7,9 ± 1,3	310 ± 60	1,29 ± 0,09	6,0 ± 0,4	323 ± 26
Boden Nemirowka II 5 - 10cm*	1,0 ± 0,4	6,4 ± 0,9	245 ± 92	0,59 ± 0,04	5,8 ± 0,4	154 ± 13
Seetang Ring- versuch	< 19,2**	3 157 ± 253	< 9,1	2,5 ± 0,3	3 322 ± 266	1,1 ± 0,2
Rinderschild- drüse 8253***	190 ± 20	1050 ± 100	273 ± 39	216 ± 22	1240 ± 110	262 ± 35
Rinderschild- drüse 1263***	44 ± 5	510 ± 50	130 ± 20	68 ± 7	630 ± 50	163 ± 21

\* RNAA-Daten wurden von Dr. J. Handl zur Verfügung gestellt.

\*\* Unterhalb der Erkennungsgrenze (DIN 25482 Teil 6).

\*\*\* Daten aus [Sch95] übernommen.

## Anhang E - Daten zu den Bodenprofilen

### Daten zum Bodenprofil Moskau VI

**Tabelle 61:** Meßdaten zur  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung im Bodenprofil Moskau VI.

Schichttiefe (cm)	Einwaage Trockenmasse (g)	Ausbeute (%)	Für AMS eingesetzter Probenanteil	Trägermenge (mg $^{127}\text{I}$ )	AMS-Messung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-12}$ )
0 - 1	21,3	99,7 ± 2,2	0,93	3,26 ± 0,07	530 ± 26
1 - 2	23,5	96,8 ± 2,0	0,93	3,16 ± 0,06	697 ± 35
2 - 3	20,5	94,7 ± 1,5	0,93	3,16 ± 0,06	598 ± 30
3 - 5	29,1	96,5 ± 2,1	0,93	3,24 ± 0,06	623 ± 31
5 - 10	25,7	96,4 ± 1,8	0,92	3,12 ± 0,06	359 ± 18
10 - 15	28,8	100,7 ± 1,9	0,93	3,25 ± 0,07	134 ± 17
15 - 20	38,3	96,9 ± 1,9	0,95	3,20 ± 0,06	129 ± 5
20 - 25	44,0	74,3 ± 1,5	0,93	3,21 ± 0,06	56,0 ± 2,2
25 - 40	55,6	80,8 ± 3,9	0,91	3,17 ± 0,06	18,7 ± 0,7

**Tabelle 62:**  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen und intrinsisches Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Bodenprofil Moskau VI.

Schichttiefe (cm)	Nuklidkonzentration $^{129}\text{I}$			$^{127}\text{I}$ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Intrinsisches Isotopen- verhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )
	( $\mu\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	(pg·kg <sup>-1</sup> )	( $10^9\cdot\text{kg}^{-1}$ )		
0 - 1	580 ± 33	88,7 ± 5,1	414 ± 24	2,9 ± 0,4	301 ± 44
1 - 2	669 ± 39	102,4 ± 5,9	478 ± 28	2,5 ± 0,5	403 ± 83
2 - 3	658 ± 37	100,7 ± 5,7	470 ± 26	2,8 ± 0,3	354 ± 42
3 - 5	494 ± 29	75,6 ± 4,4	354 ± 20	2,4 ± 0,3	311 ± 42
5 - 10	315 ± 18	48,1 ± 2,7	225 ± 13	2,8 ± 0,2	169 ± 15
10 - 15	108,0 ± 14	16,5 ± 2,1	77,1 ± 10,0	2,4 ± 0,2	67 ± 10
15 - 20	75,3 ± 3,6	11,5 ± 0,5	53,8 ± 2,6	2,3 ± 0,2	49 ± 5
20 - 25	29,2 ± 1,4	4,5 ± 0,2	20,8 ± 1,0	2,7 ± 0,3	16 ± 2
25 - 40	7,8 ± 0,5	1,2 ± 0,8	5,6 ± 0,4	1,2 ± 0,1	9,8 ± 0,9

**Tabelle 63:** Volumenbezogene  $^{129}\text{I}$ -Mengen und  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichten im Bodenprofil Moskau VI.

Schicht- tiefe (cm)	Dichte ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Volumen ( $\text{cm}^3$ )	Volumenbezogene $^{129}\text{I}$ -Menge			$^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante		
			( $\text{nBq}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{fg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $10^6\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}$ )	( $10^{12}\cdot\text{m}^{-2}$ )
0 - 1	0,62	400	359	54,9	256	53	8,1	38
1 - 2	0,74	400	495	75,8	354	49	7,5	35
2 - 3	0,75	400	494	75,5	353	44	6,8	32
3 - 5	0,86	800	426	65,2	304	39	6,0	28
5 - 10	1,07	2000	337	51,5	240	31	4,7	22
10 - 15	1,13	2000	122	18,7	87,1	14	2,1	10
15 - 20	1,18	2000	88,9	13,6	63,5	7,9	1,2	5,6
20 - 25	1,22	2000	35,6	5,44	25,4	3,4	0,53	2,5
25 - 40	1,43	6000	11,1	1,70	7,95	1,7	0,26	1,19

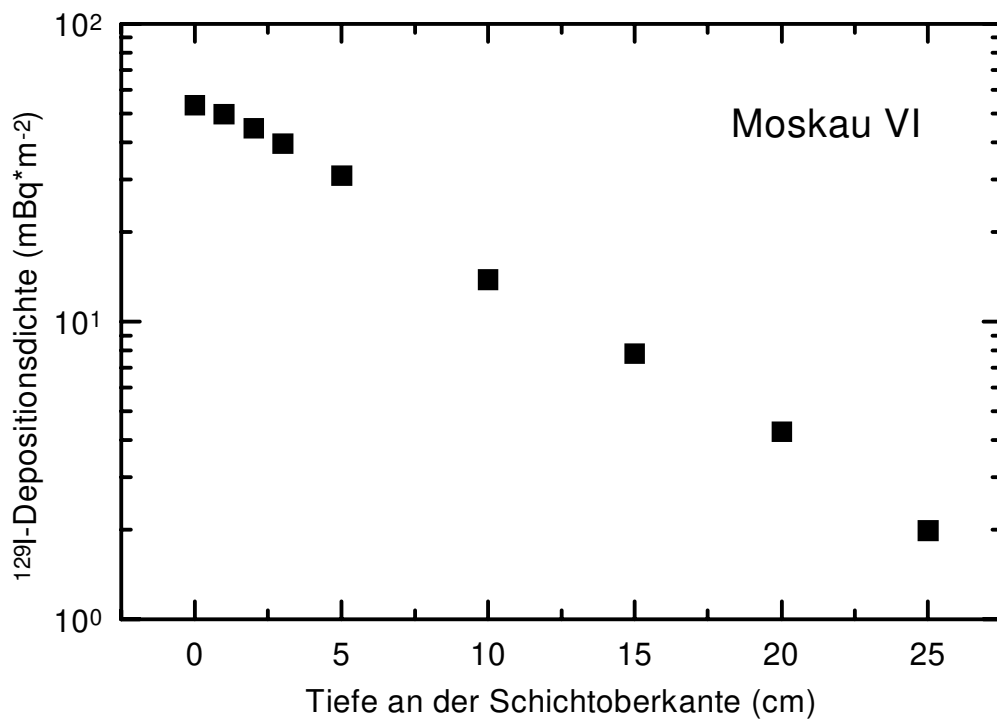
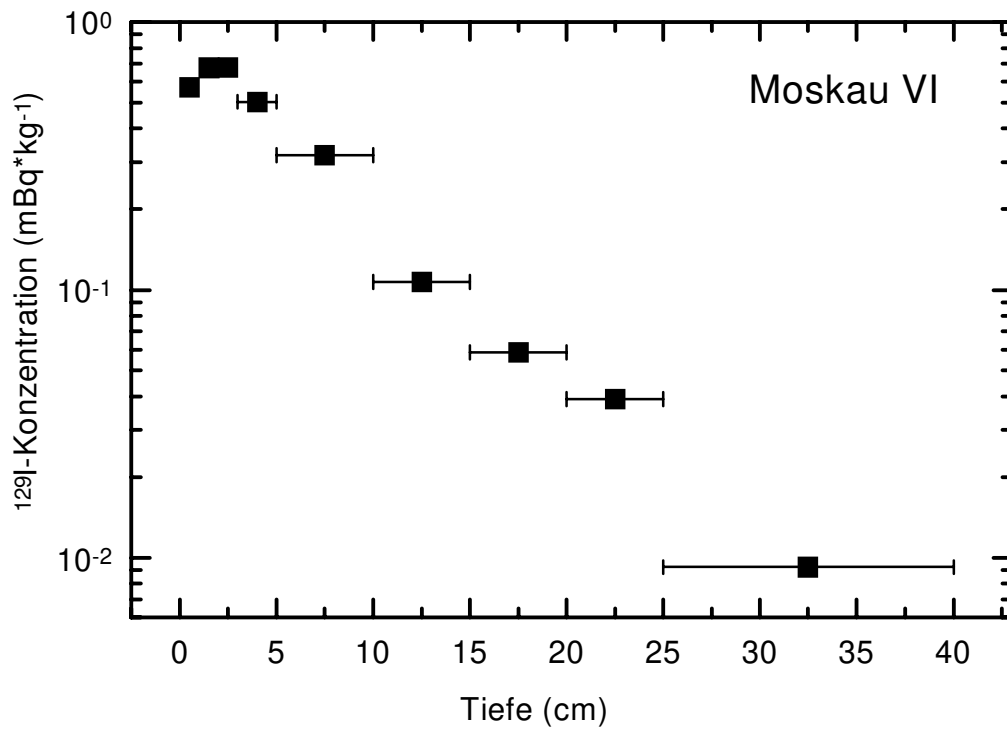
**Tabelle 64:**  $^{137,134}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentrationen,  $^{137,134}\text{Cs}$ -Depositionsdichten, organische Kohlenstoffgehalte  $C_{\text{org}}$  und pH-Werte im Bodenprofil Moskau VI.

Schichttiefe (cm)	$^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentration* ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{137}\text{Cs}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante* ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$^{134}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentration* ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{134}\text{Cs}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante* ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$C_{\text{org}}$ (%)	pH
0 - 1	$36,2 \pm 1,3$	4,57	< 32,8***	< 4,01	$8,3 \pm 0,9$	***
1 - 2	$36,0 \pm 1,3$	4,35	< 32,8***	< 3,80	$7,0 \pm 0,6$	***
2 - 3	$40,7 \pm 1,3$	4,08	< 32,2***	< 3,56	$6,0 \pm 0,2$	***
3 - 5	$40,9 \pm 0,6$	3,77	< 12,6***	< 3,32	$4,8 \pm 0,2$	$4,60 \pm 0,05$
5 - 10	$33,2 \pm 0,7$	3,07	< 10,1***	< 3,10	$3,3 \pm 0,1$	***
10 - 15	$15,6 \pm 0,5$	1,29	< 14,6***	< 2,56	$2,4 \pm 0,1$	$4,30 \pm 0,04$
15 - 20	$4,9 \pm 0,4$	0,41	< 14,3***	< 1,74	$1,5 \pm 0,1$	***
20 - 25	$2,0 \pm 0,3$	0,12	< 14,6***	< 0,89	$1,3 \pm 0,1$	***
25 - 40	***	***	***	-	$0,4 \pm 0,2$	$3,95 \pm 0,03$

\* Bezogen auf den 26.4.1986.

\*\* Nicht bestimmt.

\*\*\* Unterhalb der Erkennungsgrenze (DIN 25482 Teil 5).



**Abbildung 51:**  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen und  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichten im Bodenprofil Moskau VI. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Meßfehler < 10 % nicht dargestellt.

## Daten zum Bodenprofil Moskau VII

**Tabelle 65:** Meßdaten zur  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung im Bodenprofil Moskau VII.

Schichttiefe (cm)	Einwaage Trockenmasse (g)	Ausbeute (%)	Für AMS eingesetzter Probenanteil	Trägermenge (mg $^{127}\text{I}$ )	AMS-Messung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-12}$ )
0 - 1	58,8	100,0 $\pm$ 2,2	0,92	3,16 $\pm$ 0,06	436 $\pm$ 22
1 - 2	15,8	100,0 $\pm$ 1,9	0,92	3,17 $\pm$ 0,06	323 $\pm$ 16
2 - 3	19,3	98,4 $\pm$ 2,1	0,91	3,26 $\pm$ 0,07	275 $\pm$ 14
3 - 5	21,8	100,0 $\pm$ 2,0	0,93	3,27 $\pm$ 0,07	306 $\pm$ 15
5 - 10	22,2	97,9 $\pm$ 1,9	0,90	3,21 $\pm$ 0,06	149 $\pm$ 8
10 - 15	38,2	69,5 $\pm$ 1,5	0,65	3,22 $\pm$ 0,06	77,3 $\pm$ 4,1
15 - 20	30,7	79,7 $\pm$ 1,5	0,74	3,13 $\pm$ 0,06	34,7 $\pm$ 1,7
20 - 25	58,6	58,8 $\pm$ 1,4	0,55	3,24 $\pm$ 0,06	44,3 $\pm$ 2,2
25 - 40	55,2	40,8 $\pm$ 2,0	0,39	3,31 $\pm$ 0,07	13,9 $\pm$ 0,6

**Tabelle 66:**  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen und intrinsisches Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Bodenprofil Moskau VII.

Schichttiefe (cm)	Nuklidkonzentration $^{129}\text{I}$			$^{127}\text{I}$ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Intrinsisches Isotopen- verhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )
	( $\mu\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	(pg·kg <sup>-1</sup> )	( $10^9\cdot\text{kg}^{-1}$ )		
0 - 1	169 $\pm$ 10	25,9 $\pm$ 1,5	121 $\pm$ 7	1,4 $\pm$ 0,1	182 $\pm$ 16
1 - 2	468 $\pm$ 27	71,6 $\pm$ 4,1	334 $\pm$ 19	3,0 $\pm$ 0,3	235 $\pm$ 27
2 - 3	339 $\pm$ 20	51,9 $\pm$ 3,0	242 $\pm$ 14	2,4 $\pm$ 0,2	213 $\pm$ 21
3 - 5	328 $\pm$ 19	50,1 $\pm$ 2,8	234 $\pm$ 13	3,5 $\pm$ 0,1	141 $\pm$ 8
5 - 10	159 $\pm$ 10	24,3 $\pm$ 1,5	114 $\pm$ 7	1,8 $\pm$ 0,2	133 $\pm$ 17
10 - 15	66,6 $\pm$ 4,0	10,2 $\pm$ 0,6	47,5 $\pm$ 2,9	1,5 $\pm$ 0,1	66,8 $\pm$ 5,8
15 - 20	31,7 $\pm$ 1,8	4,86 $\pm$ 0,27	22,7 $\pm$ 1,3	0,83 $\pm$ 0,09	57,6 $\pm$ 6,9
20 - 25	29,6 $\pm$ 1,7	4,52 $\pm$ 0,26	21,1 $\pm$ 1,2	0,83 $\pm$ 0,06	53,7 $\pm$ 4,8
25 - 40	14,2 $\pm$ 1,0	2,17 $\pm$ 0,15	10,1 $\pm$ 0,7	0,74 $\pm$ 0,06	28,9 $\pm$ 2,7

**Tabelle 67:** Volumenbezogene  $^{129}\text{I}$ -Mengen und  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichten im Bodenprofil Moskau VII.

Schichttiefe (cm)	Dichte ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Volumen ( $\text{cm}^3$ )	Volumenbezogene $^{129}\text{I}$ -Menge			$^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante		
			( $\text{nBq}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{fg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $10^6\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}$ )	( $10^{12}\cdot\text{m}^{-2}$ )
0 - 1	0,62	400	112	17,0	79,7	31	4,6	22
1 - 2	0,74	400	327	50,1	234	30	4,6	21
2 - 3	0,75	400	271	41,5	194	27	4,1	19
3 - 5	0,86	800	282	43,1	201	24	3,7	17
5 - 10	1,07	2000	157	24,1	112	18	2,8	13
10 - 15	1,13	2000	69,9	10,7	49,9	10	1,6	7,5
15 - 20	1,18	2000	38,1	5,83	27,2	7,0	1,1	5,0
20 - 25	1,22	2000	39,3	6,02	28,1	5,1	0,78	3,6
25 - 40	1,43	6000	20,7	3,17	14,8	3,1	0,46	2,2

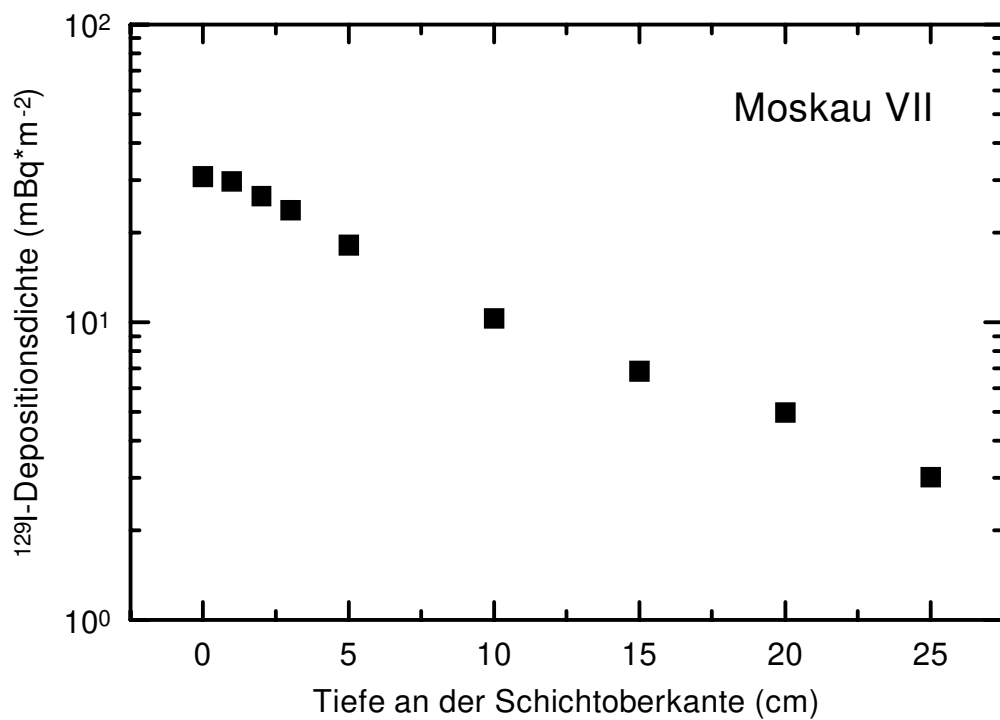
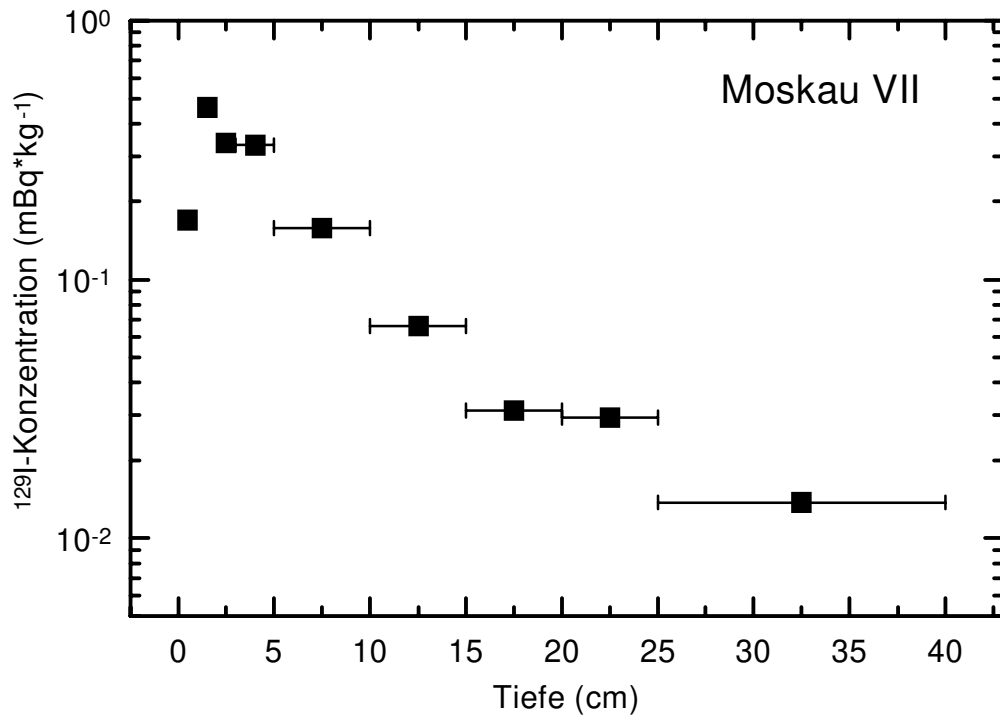
**Tabelle 68:**  $^{137,134}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentrationen,  $^{137,134}\text{Cs}$ -Depositionsdichten, organische Kohlenstoffgehalte  $C_{\text{org}}$  und pH-Werte im Bodenprofil Moskau VII.

Schichttiefe (cm)	$^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentration* ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{137}\text{Cs}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante* ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$^{134}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentration* ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{134}\text{Cs}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante* ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$C_{\text{org}}$ (%)	pH
0 - 1	32,6 ± 1,3	3,63	< 33,4***	< 4,03	6,39 ± 0,26	***
1 - 2	40,0 ± 1,4	3,42	< 36,9***	< 3,81	5,91 ± 0,43	***
2 - 3	35,5 ± 1,1	3,14	< 24,4***	< 3,56	6,21 ± 0,67	***
3 - 5	39,9 ± 0,4	2,85	< 10,6***	< 3,36	4,78 ± 0,01	3,98 ± 0,03
5 - 10	25,7 ± 0,6	2,17	< 10,9***	< 3,18	3,80 ± 0,04	***
10 - 15	10,2 ± 0,5	0,90	< 15,6***	< 2,64	2,25 ± 0,08	3,88 ± 0,02
15 - 20	4,2 ± 0,4	0,36	< 14,1***	< 1,82	1,46 ± 0,01	***
20 - 25	1,7 ± 0,3	0,11	< 14,6***	< 0,97	0,77 ± 0,02	***
25 - 40	***	***	***	-	0,35 ± 0,02	4,00 ± 0,05

\* Bezogen auf den 26.4.1986.

\*\* Nicht bestimmt.

\*\*\* Unterhalb der Erkennungsgrenze (DIN 25482 Teil 5).



**Abbildung 52:**  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen und  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichten im Bodenprofil Moskau VII. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Meßfehler < 10 % nicht dargestellt.

## Daten zum Bodenprofil Nemirowka II

**Tabelle 69:** Meßdaten zur  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung im Bodenprofil Nemirowka II (nur AMS und IC).

Schichttiefe (cm)	Einwaage Trockenmasse (g)	Ausbeute (%)	Für AMS eingesetzter Probenanteil	Trägermenge (mg $^{127}\text{I}$ )	AMS-Messung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-12}$ )
3 - 5	40,3	66,4 ± 3,3	0,63	3,34 ± 0,07	1475 ± 59
5 - 10	43,9	95,6 ± 4,8	0,90	3,44 ± 0,07	1025 ± 41
10 - 15	58,2	96,5 ± 1,5	0,92	3,57 ± 0,07	481 ± 19
15 - 20	61,7	100,0 ± 1,6	0,94	3,73 ± 0,07	140 ± 6
20 - 25	68,0	91,1 ± 1,2	0,86	3,56 ± 0,07	46,0 ± 1,9
25 - 40	67,4	98,5 ± 1,9	0,93	3,55 ± 0,07	20,0 ± 1,0

**Tabelle 70:**  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen und intrinsisches Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Bodenprofil Nemirowka II.

Schichttiefe (cm)	Nuklidkonzentration $^{129}\text{I}$			$^{127}\text{I}$ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Intrinsisches Isotopen- verhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )
	( $\mu\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	(pg·kg <sup>-1</sup> )	( $10^9\cdot\text{kg}^{-1}$ )		
Humus*	1863 ± 410	285 ± 63	1331 ± 293	5,5 ± 0,9	506 ± 134
0 - 1*	1386 ± 541	212 ± 83	990 ± 386	4,9 ± 0,6	430 ± 170
1 - 2*	2216 ± 355	339 ± 54	1583 ± 253	6,4 ± 1,0	526 ± 108
2 - 3*	2013 ± 322	308 ± 49	1438 ± 216	7,3 ± 0,6	417 ± 67
3 - 5*	1628 ± 228	249 ± 35	1163 ± 174	7,9 ± 1,3	310 ± 60
5 - 10*	1039 ± 364	159 ± 56	742 ± 260	6,4 ± 0,9	245 ± 92
3 - 5	1288 ± 86	197 ± 13	920 ± 62	6,0 ± 0,4	323 ± 26
5 - 10	593 ± 40	90,7 ± 6,1	423 ± 28	5,8 ± 0,4	154 ± 13
10 - 15	213 ± 10	32,6 ± 1,5	152 ± 7	6,3 ± 0,4	50,9 ± 5,3
15 - 20	59,8 ± 3,0	9,15 ± 0,46	42,7 ± 2,1	7,5 ± 0,8	12,0 ± 1,4
20 - 25	18,6 ± 0,9	2,84 ± 0,14	13,3 ± 0,6	5,7 ± 0,6	4,91 ± 0,56
25 - 40	7,52 ± 0,43	1,15 ± 0,07	5,37 ± 0,31	4,5 ± 0,3	2,52 ± 0,21

\* Mit RNAA untersucht (Daten wurden von Dr. J. Handl (ZSR) zur Verfügung gestellt, Berechnung der Fehler siehe Kap. 5.9).



**Tabelle 71:** Volumenbezogene  $^{129}\text{I}$ -Mengen und  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichten im Bodenprofil Nemirovka II.

Schichttiefe (cm)	Dichte ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Volumen ( $\text{cm}^3$ )	Volumenbezogene $^{129}\text{I}$ -Menge			$^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante		
			( $\text{nBq}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{fg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $10^6\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}$ )	( $10^{12}\cdot\text{m}^{-2}$ )
Humus*	0,83	198	1546	237	1104	155	24	111
0 - 1*	0,80	400	1109	170	792	152	23	109
1 - 2*	0,98	400	2172	332	1551	141	22	101
2 - 3*	1,10	400	2215	339	1582	119	18	85
3 - 5	1,31	800	1688	258	1206	97	15	70
5 - 10	1,35	2000	780	122	571	63	9,7	45
10 - 15	1,45	2000	309	47,2	221	24	3,6	17
15 - 20	1,57	2000	93,9	14,4	67,0	8,0	1,2	5,7
20 - 25	1,63	2000	30,3	4,64	21,7	3,3	0,51	2,4
25 - 40	1,62	6000	12,2	1,86	8,70	1,8	0,28	1,3

\* Mit RNAA untersucht (Daten wurden von Dr. J. Handl (ZSR) zur Verfügung gestellt).

**Tabelle 72:**  $^{137,134}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentrationen,  $^{137,134}\text{Cs}$ -Depositionsdichten, organische Kohlenstoffgehalte  $C_{\text{org}}$  und pH-Werte im Bodenprofil Nemirovka II.

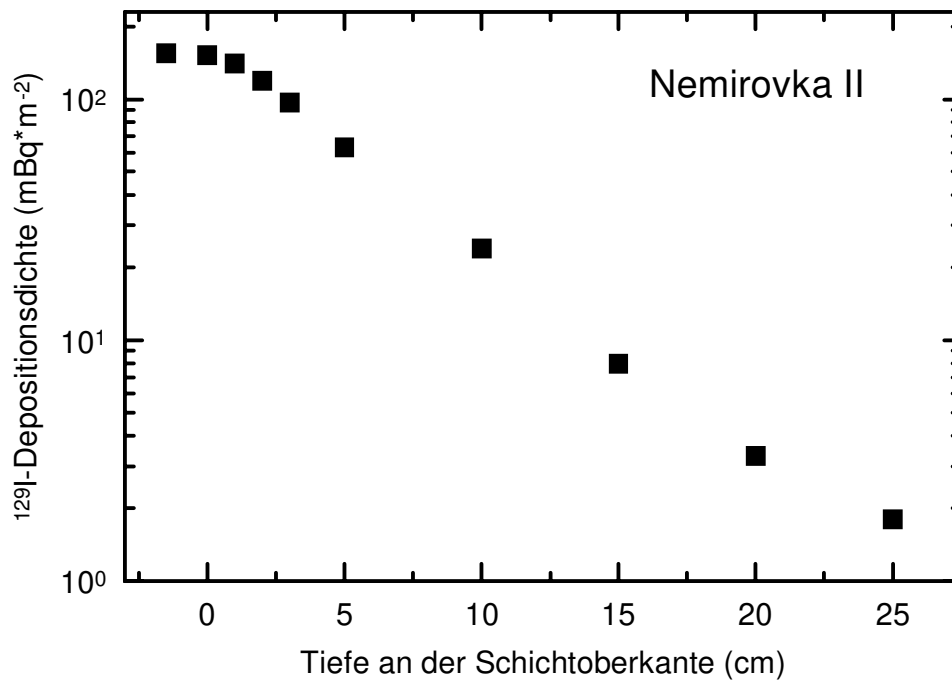
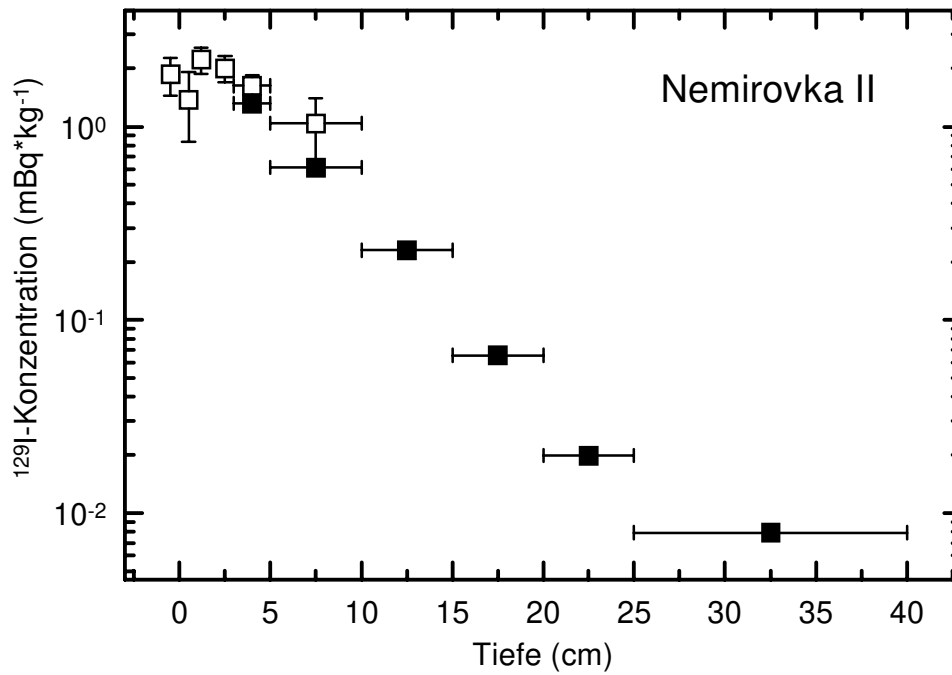
Schichttiefe (cm)	$^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentration**** ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{137}\text{Cs}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante*,*** ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$^{134}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentration**** ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{134}\text{Cs}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante*,*** ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$C_{\text{org}}$ (%)	pH
Humus	4800 ± 1048	492	2636 ± 577	257	-#	-**
0 - 1	5699 ± 704	473	2936 ± 364	246	-#	-**
1 - 2	5479 ± 678	427	2853 ± 353	223	-#	-**
2 - 3	5324 ± 628	373	2765 ± 327	195	-#	-**
3 - 5	4427 ± 331	314	2360 ± 177	164	1,88 ± 0,08	6,44 ± 0,04
5 - 10	2196 ± 126	198	1138 ± 66	103	1,52 ± 0,04	-**
10 - 15	604 ± 34	53,2	309 ± 18	27	1,42 ± 0,07	5,97 ± 0,05
15 - 20	93 ± 5	9,3	52 ± 3	4,8	1,10 ± 0,12	-**
20 - 25	13,2 ± 0,8	1,97	5,28 ± 0,31	0,79	0,85 ± 0,27	-**
25 - 40	3,7 ± 0,2	0,89	1,47 ± 0,09	0,36	0,27 ± 0,03	6,01 ± 0,1

\* Bezogen auf den 26.4.1986.

\*\* Nicht bestimmt

\*\*\* Daten wurden von Dr. J. Handl zur Verfügung gestellt.

# Nicht genug Material für die  $C_{\text{org}}$ -Bestimmung vorhanden.



**Abbildung 53** <sup>129</sup>I-Konzentrationen und <sup>129</sup>I-Depositionsdichten im Bodenprofil Nemirovka II. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Meßfehler < 10 % nicht dargestellt. Für die Berechnung der Depositionsdichten wurden für die Schichten 3 - 5 cm und 5 - 10 cm die AMS-Daten verwendet.

## Daten zum Bodenprofil Nosdrischtsche II

**Tabelle 73:** Meßdaten zur  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Bestimmung im Bodenprofil Nosdrischtsche II.

Schichttiefe (cm)	Einwaage Trockenmasse (g)	Ausbeute (%)	Für AMS eingesetzter Anteil der Ab- sorptionslösung	Trägermenge (mg $^{127}\text{I}$ )	AMS-Messung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-12}$ )
Humus	35,4	93,4 ± 3,3	0,22	4,0 ± 0,1	526 ± 20
0 - 1	15,1	98,7 ± 2,5	0,89	18,2 ± 0,4	93,6 ± 4,7
1 - 2	19,0	87,6 ± 2,6	0,91	18,4 ± 0,4	118 ± 6
2 - 3	21,6	95,8 ± 4,6	0,95	15,4 ± 0,3	192 ± 10
3 - 5	20,6	101,7 ± 4,2	0,88	12,4 ± 0,2	266 ± 13
5 - 10	22,1	91,8 ± 3,7	0,62	9,31 ± 0,19	662 ± 33
10 - 15	39,9	100,2 ± 3,9	0,91	6,22 ± 0,12	4500 ± 225
15 - 20	35,2	91,1 ± 3,8	0,90	6,18 ± 0,12	3800 ± 190
20 - 25	58,7	102,6 ± 3,5	0,92	3,10 ± 0,06	704 ± 35
25 - 40	53,8	102,6 ± 3,9	0,92	3,12 ± 0,06	150 ± 8

**Tabelle 74:**  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen und intrinsisches Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Bodenprofil Nosdrischtsche II.

Schichttiefe (cm)	Nuklidkonzentration $^{129}\text{I}$			$^{127}\text{I}$ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Intrinsisches Isotopen- verhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-10}$ )
	( $\mu\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	(pg·kg <sup>-1</sup> )	( $10^9\cdot\text{kg}^{-1}$ )		
Humus	1925 ± 120	294 ± 19	1377 ± 88	-*	-
0 - 1	851 ± 51	130 ± 8	609 ± 37	< 0,34**	-
1 - 2	948 ± 59	145 ± 9	677 ± 42	0,61 ± 0,09	2390 ± 376
2 - 3	1033 ± 76	158 ± 12	738 ± 54	0,42 ± 0,09	3780 ± 837
3 - 5	1208 ± 80	185 ± 12	863 ± 57	0,47 ± 0,04	3950 ± 396
5 - 10	2374 ± 160	363 ± 24	1696 ± 114	0,72 ± 0,06	5067 ± 502
10 - 15	5118 ± 339	783 ± 52	3656 ± 242	0,60 ± 0,06	13110 ± 1488
15 - 20	5092 ± 346	779 ± 53	3637 ± 247	0,62 ± 0,05	12621 ± 1225
20 - 25	262 ± 17	40,2 ± 2,5	186 ± 12	0,74 ± 0,11	545 ± 86
25 - 40	60,8 ± 4,2	9,30 ± 0,64	43,4 ± 3,0	0,50 ± 0,09	187 ± 36

\* Nicht bestimmt.

\*\* Unterhalb der Erfassungsgrenze (DIN 32645).

**Tabelle 75:** Volumenbezogene  $^{129}\text{I}$ -Mengen und  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichten im Bodenprofil Nosdrischtsche II.

Schichttiefe (cm)	Dichte ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Volumen ( $\text{cm}^3$ )	Volumenbezogene $^{129}\text{I}$ -Menge			$^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante		
			( $\text{nBq}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{fg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $10^6\cdot\text{cm}^{-3}$ )	( $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}$ )	( $10^{12}\cdot\text{m}^{-2}$ )
Humus	1,10	370	2118	323	1512	1186	182	847
0 - 1	1,14	400	970	148	693	1161	178	829
1 - 2	1,68	400	1593	244	1138	1152	176	823
2 - 3	1,52	400	1570	240	1121	1137	174	812
3 - 5	1,53	800	1848	283	1320	1121	172	801
5 - 10	1,6	2000	3798	581	2713	1085	166	775
10 - 15	1,68	2000	8599	1315	6142	895	137	639
15 - 20	1,67	2000	8503	1301	6073	464	71	332
20 - 25	1,73	2000	454	69,5	325	39	6,0	28
25 - 40	1,77	6000	108	16,5	76,9	16	2,5	12

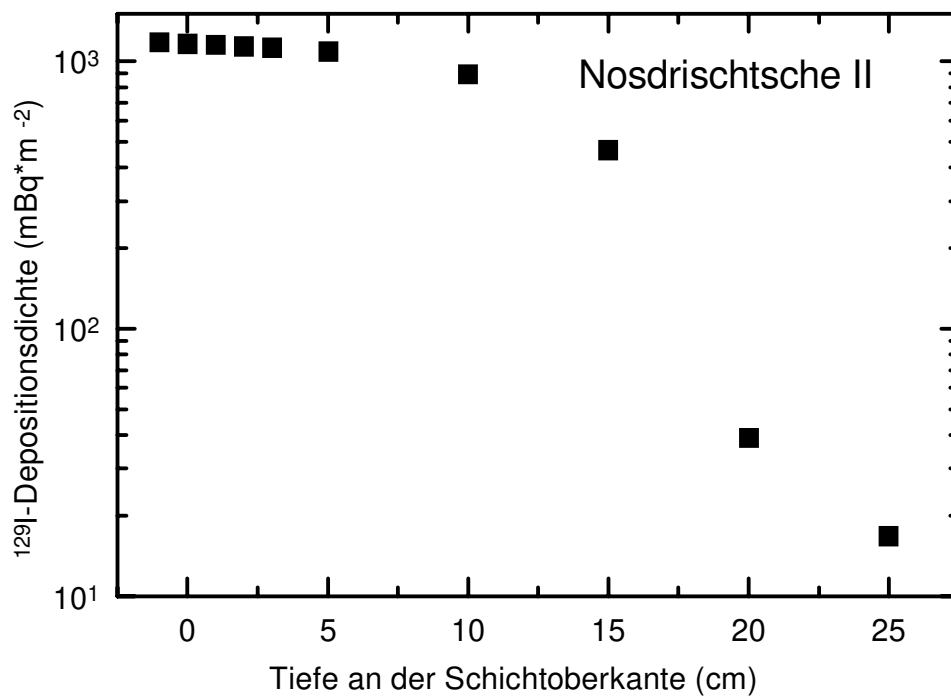
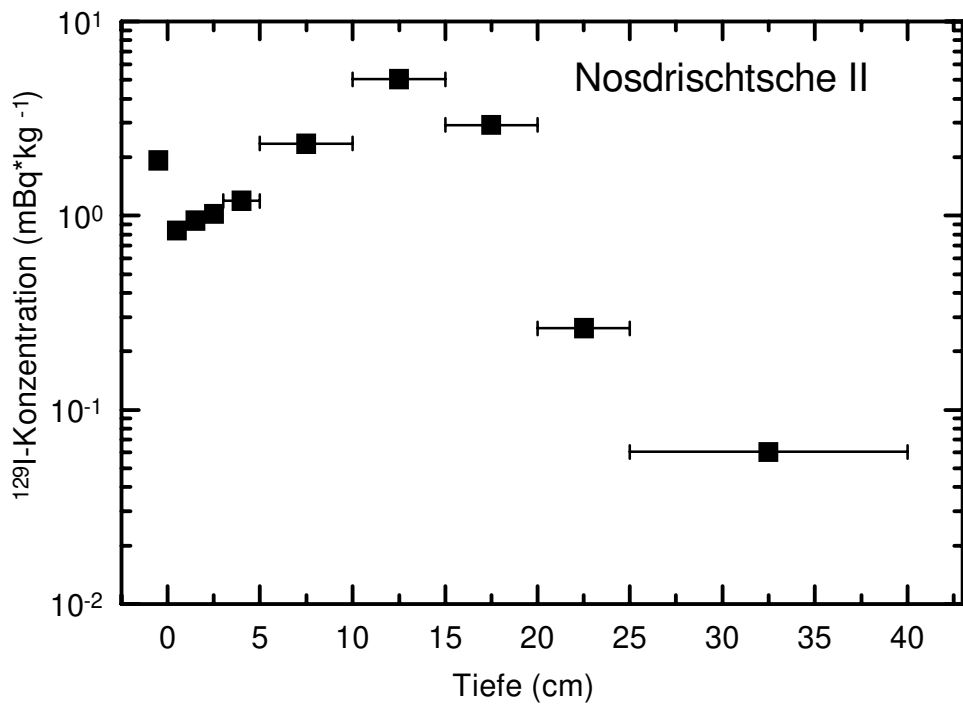
**Tabelle 76:**  $^{137,134}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentrationen,  $^{137,134}\text{Cs}$ -Depositionsdichten, organische Kohlenstoffgehalte  $C_{\text{org}}$  und pH-Werte im Bodenprofil Nosdrischtsche II.

Schichttiefe (cm)	$^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentration* <sup>***</sup> ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{137}\text{Cs}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante <sup>****</sup> ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$^{134}\text{Cs}$ -Aktivitätskonzentration* <sup>***</sup> ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$^{134}\text{Cs}$ -Depositionsdichte an Schichtoberkante <sup>****</sup> ( $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$C_{\text{org}}$ (%)	pH
Humus	8071 ± 979	5229	4288 ± 522	2814	-**	-**
0 - 1	8236 ± 954	5147	4357 ± 505	2770	-**	-**
1 - 2	8402 ± 973	5053	4348 ± 506	2720	-**	-**
2 - 3	7290 ± 845	4912	3701 ± 437	2647	-**	-**
3 - 5	6784 ± 507	4801	3760 ± 291	2591	-**	4,16 ± 0,02
5 - 10	9140 ± 521	4594	5040 ± 297	2476	-**	-**
10 - 15	28425 ± 1620	3861	15246 ± 874	2073	-**	4,06 ± 0,04
15 - 20	17353 ± 989	1474	9333 ± 541	792	-**	-**
20 - 25	137 ± 8	21,4	66,9 ± 4,2	10,5	-**	-**
25 - 40	35,7 ± 1,9	9,47	17,7 ± 0,9	4,69	-**	4,26 ± 0,03

\* Bezogen auf den 26.4.1986.

\*\* Nicht bestimmt.

\*\*\* Daten wurden von Dr. J. Handl zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 54** <sup>129</sup>I-Konzentrationen und <sup>129</sup>I-Depositionsdichten im Bodenprofil Nosdrischtsche II. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Meßfehler < 10 % nicht dargestellt.

## **Anhang F - Fitten von Exponentialfunktionen an die volumenbezogenen $^{129}\text{I}$ -Aktivitäten in den Bodensäulen zur Berechnung der differentiellen $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichten in dünnen Kompartimenten und zur Abschätzung der Restaktivität in 40 - 100 cm Tiefe**

Das hier beschriebene Fit-Verfahren dient zur Berechnung von differentiellen  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichten in beliebig dünnen Tiefenabschnitten einer Bodensäule und zur Extrapolation von  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichten unterhalb der tiefsten untersuchten Schicht.

Dazu wird eine Exponentialfunktion durch die gegen die Tiefe in der Bodensäule aufgetragenen Meßpunkte der volumenbezogenen  $^{129}\text{I}$ -Aktivitäten gelegt. Für die Moskauer Böden kann dabei für das gesamte Profil eine Exponentialfunktion der Form

$$f(X) = e^{(A + B \cdot X)}$$

verwendet werden (Abb. 55). Für die ukrainischen Böden muß zwischen oberem und unterem Teil der Bodensäule unterschieden werden. Für den oberen Teil von Nemirowka II wird eine Exponentialfunktion der Form

$$f(X) = e^{(A + B \cdot X + C \cdot X^2 + D \cdot X^3)},$$

für Nosdrischtsche II eine Exponentialfunktion der Form

$$f(X) = e^{(A + B \cdot X + C \cdot X^2)}$$

angesetzt (Abb. 56, gestrichelte Linien). Während die Fit-Funktion für Nemirowka II den Verlauf der volumenbezogenen Aktivität sehr gut wiedergibt, weicht die Fit-Funktion für Nosdrischtsche II stark von den gemessenen Werten ab. Da die Fit-Funktionen für den oberen Teil des Profils aber nur für die Untersuchung der Verlagerungsgeschwindigkeit von  $^{129}\text{I}$  benötigt werden, und da der Boden Nosdrischtsche II aufgrund einer anthropogenen Störung nicht für diese Betrachtungen verwendet werden kann, wurde nicht versucht, eine passendere Fit-Funktion für Nosdrischtsche II zu finden. Für die Extrapolation des Verlaufs der volumenbezogenen Aktivitäten unterhalb der gemessenen Datenpunkte wird eine Exponentialfunktion der Form

$$f(X) = e^{(A + B \cdot X)}$$

angesetzt, wobei die Steigung B der Geradengleichung im Exponenten dem Mittelwert der Steigungen B im Exponenten der Fit-Funktionen der Moskauer Böden entspricht. Der Achsenabschnitt A der Geradengleichung im Exponenten wird so gewählt, daß die Fit-Funktion für den unteren Profilverteil an dem Punkt an die Fit-Funktion für den oberen Profilverteil ansetzt, an dem beide Fit-Funktionen die gleiche Steigung haben (Abb. 56, durchgezogene Linien). Es ergeben sich folgende Fit-Funktionen (Tab. 77):

**Tabelle 77:** Fit-Funktionen für die volumenbezogenen Aktivitäten in den Bodensäulen Moskau VI und VII sowie Nemirowka II und Nosdrischtsche II

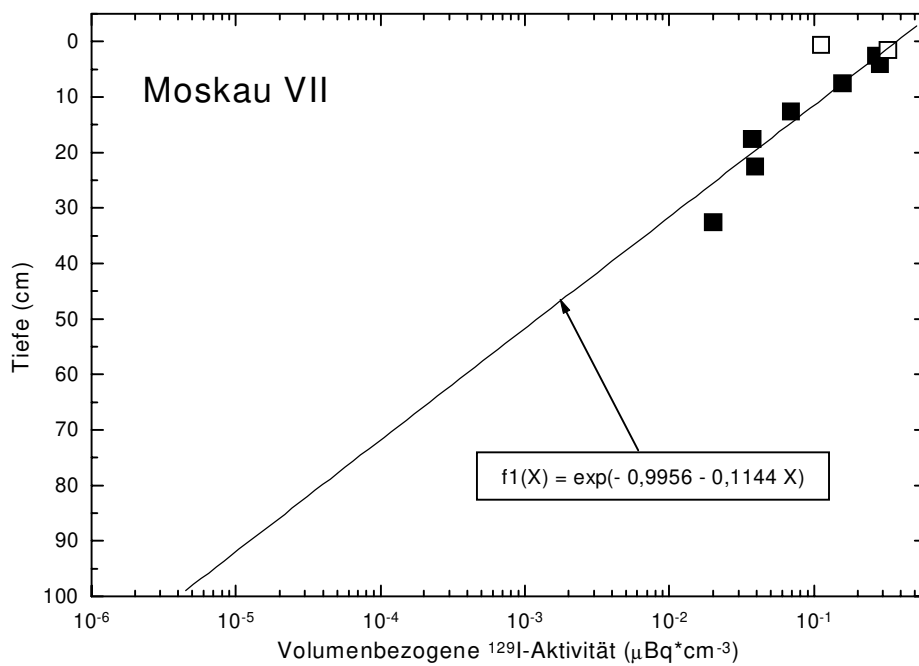
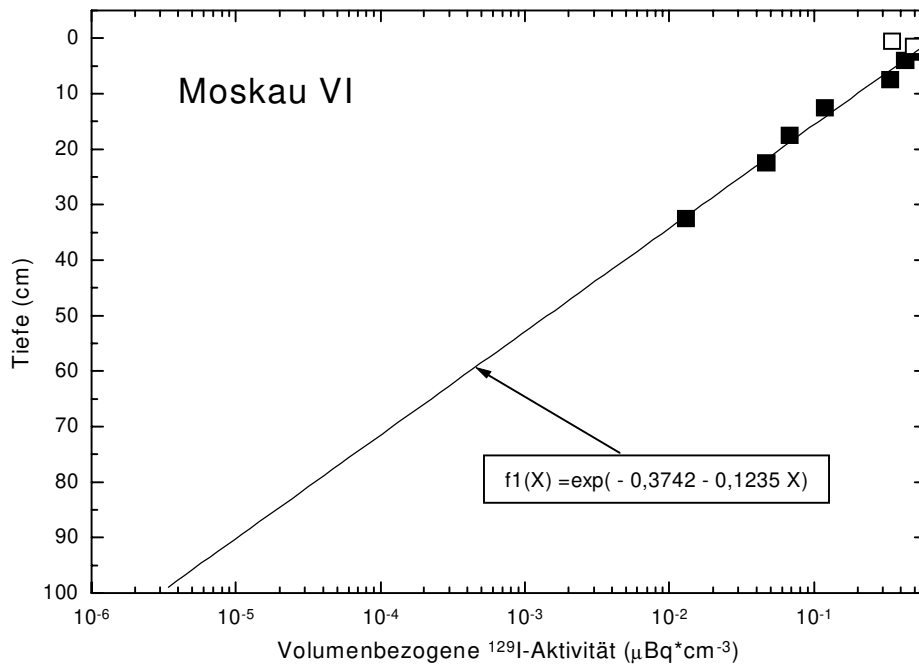
Boden-säule	Fit-Funktion	Gültigkeitsbereich
Moskau VI	$f(X) = \exp(-0,3742 - 0,1235 \cdot X)$	0 - 100 cm Tiefe
Moskau VII	$f(X) = \exp(-0,9956 - 0,1144 \cdot X)$	0 - 100 cm Tiefe
Nemirowka II	$f(X) = \exp(-1,0275 - 0,0823 \cdot X - 0,0105 \cdot X^2 + 0,0002 \cdot X^3)$	0 - 27 cm Tiefe
	$f(X) = \exp(-0,5190 - 0,1235 \cdot X)$	27 - 100 cm Tiefe
Nosdrischtsche II	$f(X) = \exp(6,6985 - 0,3882 \cdot X + 0,0034 \cdot X^2)$	5 - 38 cm Tiefe*
	$f(X) = \exp(1,8509 - 0,1311 \cdot X)$	38 - 100 cm Tiefe

\* Wurde nicht für die Berechnung von Depositionsdichten eingesetzt, sondern nur zur Konstruktion der Fit-Funktion für Tiefen > 38 cm verwendet.

Die Berechnung der differentiellen Depositionsdichten in den interessierenden Tiefenabschnitten erfolgt durch abschnittsweise Integration der Fit-Funktionen  $f(X)$  in Tab. 77 entsprechend Formel 36:

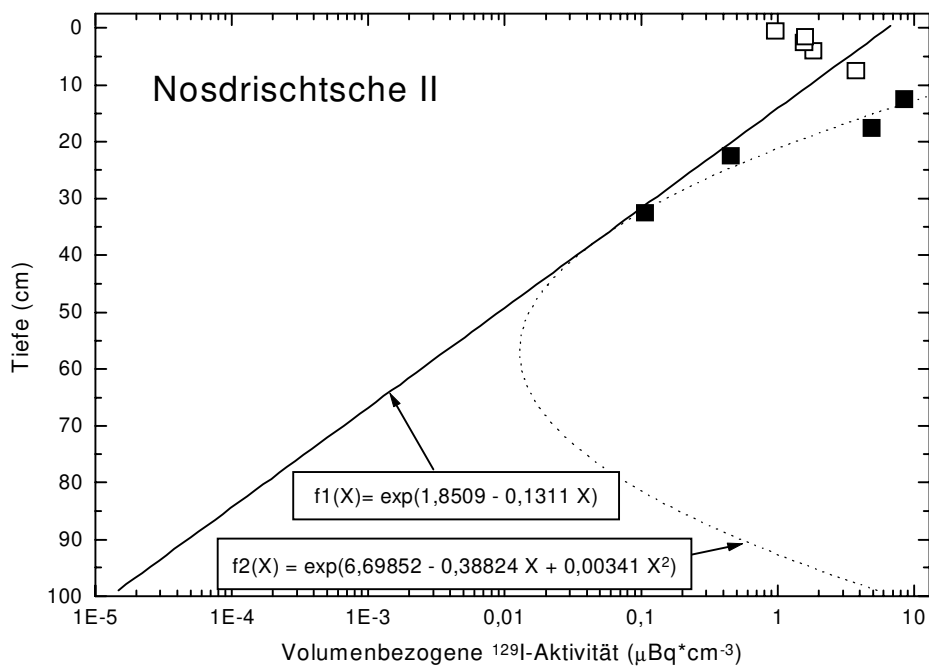
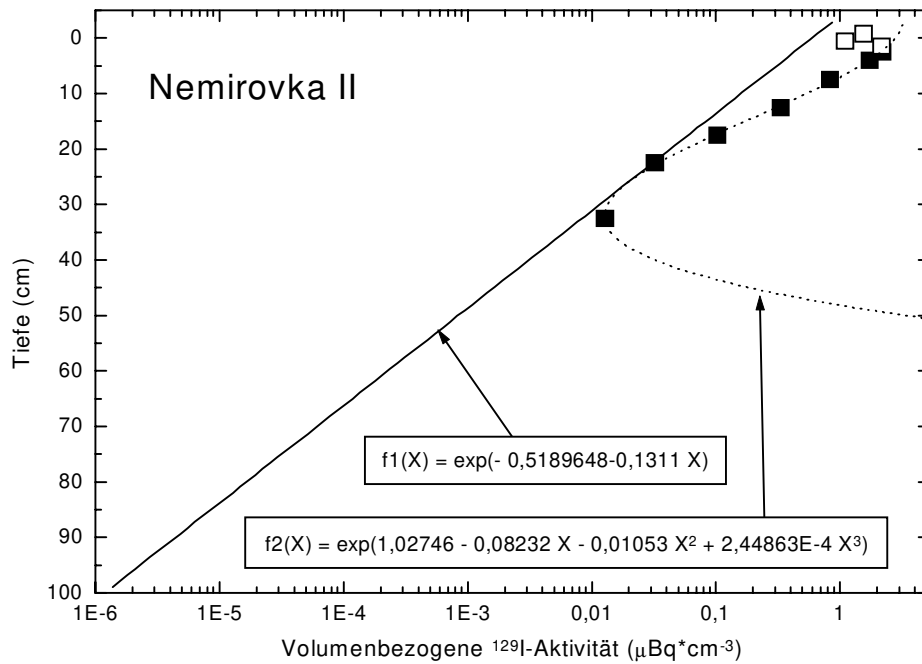
$$D_{129}(n_{X_1, X_2}) = \int_{X_1}^{X_2} f(X) \quad (36)$$

- mit  $n_{X_1, X_2}$ : Schicht  $n$  zwischen der Tiefe  $X_1$  und  $X_2$  in der Bodensäule  
 $D_{129}(n_{X_1, X_2})$ : Differentielle  $^{129}\text{I}$ -Depositionsdichte an der Oberkante der Schicht  $n_{X_1, X_2}$   
 $f(X)$ : Fit-Funktion an die volumenbezogene  $^{129}\text{I}$ -Aktivität



**Abbildung 55:** Fit-Funktionen an die gemessenen volumenbezogenen  $^{129}\text{I}$ -Aktivitäten der Profile Moskau VI und VII (■ = für den Fit verwendet; □ = nicht für den Fit verwendet)





**Abbildung 56:** Fit-Funktionen an die gemessenen volumenbezogenen  $^{129}\text{I}$ -Aktivitäten der Profile Nemirovka II und Nosdrischtsche II (■ = für den Fit verwendet; □ = nicht für den Fit verwendet)

## Anhang G - Daten zu den prä nuklearen Proben

### Feststoffe

**Tabelle 78:** Experimentelle Daten zu prä nuklearen Proben (Feststoffe).

Experimentelle Daten					
Probe	Einwaage Trockenmasse (g)	<sup>127</sup> I- Konzentration der Absorptions- lösung (mg·L <sup>-1</sup> )	Für AMS eingesetzte Absorp- tionslösung (mL)	Trägermenge (mg <sup>127</sup> I)	AMS- Messung <sup>129</sup> I/ <sup>127</sup> I (·10 <sup>-12</sup> )
Schilddrüse (1943)	0,48	12,6 ± 1,0	108,9	-	7,7 ± 1,2
Pferdeschilddrüse (Mai 1947)	0,42	13,2 ± 0,6	A 27,6	0,680 ± 0,014	380 ± 34
			B 73,3	6,49 ± 0,32	170 ± 13
Schweineschilddrüse (Mai 1947)	0,41	40,1 ± 2,4	74,0	-	76 ± 14
Sediment Trenntsee 100-2632	10,3	0,94 ± 0,07	77,3	2,86 ± 0,06	7,6 ± 0,6
Sediment Trenntsee 100-2631	9,5	0,54 ± 0,05	67,0	3,26 ± 0,07	3,7 ± 0,2
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 100-72 cm	26,3	0,32 ± 0,03	61,1	2,68 ± 0,05	1,58 ± 0,12
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 72-34 cm	28,7	0,51 ± 0,09	66,8	2,84 ± 0,06	1,4 ± 0,3
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 34-10cm	28,9	0,43 ± 0,04	64,4	3,21 ± 0,06	0,67 ± 0,11
Sediment Hämelsee Hä7-1/4 80-10cm	19,8	0,41 ± 0,07	68,2	2,59 ± 0,05	3,12 ± 0,08
Torf Totes Moor	10,7	0,34 ± 0,05	72,3	3,20 ± 0,06	5,1 ± 0,8

**Tabelle 79:** Berechnung des intrinsischen Isotopenverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in prä nuklearen Proben (Feststoffe).

Berechnung des intrinsischen Isotopenverhältnisses $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$				
Probe	Intrinsisches $^{127}\text{I}$ in der AMS-Probe (mg)	$^{129}\text{I}$ in der AMS-Probe (nBq)	$^{129}\text{I}$ im Blank (nBq)	Intrinsisches Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $\cdot 10^{-12}$ )
Schilddrüse (1943)	1,37 ± 0,11	69 ± 12	6 ± 3	7,0 ± 1,5
Pferdeschilddrüse (Mai 1947)	A	0,36 ± 0,02	2594 ± 240	1089 ± 118
	B	0,97 ± 0,04	8287 ± 728	1309 ± 127
Schweine- schilddrüse (Mai 1947)	3,0 ± 0,2	1474 ± 289	(345 ± 345)	(58 ± 20)
Sediment Trenntsee 100-2632	0,073 ± 0,005	145 ± 12	6 ± 2	294 ± 33
Sediment Trenntsee 100-2631	0,036 ± 0,003	80 ± 5	8 ± 4	303 ± 37
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 100-72 cm	0,020 ± 0,001	28 ± 2	43 ± 2	-*
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 72-34 cm	0,034 ± 0,006	26 ± 6	28 ± 2	-*
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 34-10cm	0,028 ± 0,003	14 ± 2	8 ± 4	< 34**
Sediment Hämelsee Hä7-1/4 80-10cm	0,028 ± 0,005	53 ± 2	7 ± 2	254 ± 48
Torf Totes Moor	0,025 ± 0,004	107 ± 17	6 ± 2	632 ± 147

\* Wegen des hohen Blindwertes keine Angabe möglich.

\*\* Blindwertkorrigierte  $^{129}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe liegt unterhalb der Erkennungsgrenze (DIN 25482 Teil 6) von 6,2 nBq  $^{129}\text{I}$ .

**Tabelle 80:** Berechnung der  $^{129}\text{I}$ - und der  $^{127}\text{I}$ -Konzentration in prä nuklearen Proben (Feststoffe).

Probe	Gesamtmenge Absorptionslösung (ml)	Ausbeute (%)	$^{127}\text{I}$ -Konzentra- tion ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) <sup>#</sup>	$^{129}\text{I}$ -Konzentration ( $\mu\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) <sup>#</sup>
Schilddrüse (1943)	110,9	(97)***	(3001)	(140)
Pferdeschilddrüse (Mai 1947)	104,9	(98)***	(3364)	A (24 273)
				B (29 245)
Schweineschilddrüse (Mai 1947)	76,0	(-)**	-	-
Sediment Trenntsee 100-2632	82,3	86,6 ± 1,6	8,7 ± 0,8	16,9 ± 1,3
Sediment Trenntsee 100-2631	72,0	100,1 ± 3,0	4,1 ± 0,3	8,2 ± 0,8
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 100-72 cm	66,1	51,9 ± 3,4	1,5 ± 0,2	-*
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 72-34 cm	71,8	61,3 ± 2,4	2,1 ± 0,4	-*
Sediment Hämelsee Hä9-1/9 34-10cm	69,4	73,5 ± 1,4	1,4 ± 0,1	< 0,3**
Sediment Hämelsee Hä7-1/4 80-10cm	73,2	93,3 ± 8,0	1,6 ± 0,3	2,7 ± 0,3
Torf Totes Moor	77,3	50,8 ± 1,4	4,8 ± 0,7	20,3 ± 3,6

\* Wegen des hohen Blindwertes keine Angabe möglich.

\*\* Blindwertkorrigierte  $^{129}\text{I}$ -Menge in der AMS-Probe liegt unterhalb der absoluten Erkennungsgrenze (DIN 25482 Teil 6) von 6,2 nBq  $^{129}\text{I}$ .

\*\*\* Ausbeute aus  $^{127}\text{I}$ -Angaben des Herstellers und  $^{127}\text{I}$ -Gehalt der Absorptionslösung berechnet.

# Bezieht sich auf das Trockengewicht.

## Eisproben

**Tabelle 81:** Experimentelle Daten zu prä nuklearen Eisproben.

Probe	Einwaage (g)	<sup>127</sup> I-Konzentration im Eis (µg·L <sup>-1</sup> )	Ausbeute der Anreicherung (%)	Trägermenge (mg <sup>127</sup> I)	AMS-Messung <sup>129</sup> I/ <sup>127</sup> I (·10 <sup>-12</sup> )
Eis 1- Innen	5 622	-#	16,4 ± 1,2	0,371 ± 0,007*	2,7 ± 0,4
Eis-1-Außen	1 096	-#	86,5 ± 3,5	2,94 ± 0,06*	0,17 ± 0,03
Eis-2	1 088	3,0 ± 1,5***	-**	2,98 ± 0,06	0,22 ± 0,02

\* Träger wurde zur angereicherten Lösung gegeben.

\*\* Ausbeutebestimmung nicht nötig, da Trägerzugabe vor der Anreicherung erfolgte.

\*\*\* Fehler wurde wegen des hohen Blindwertes (die Hälfte des Probenmeßwertes) geschätzt.

# Nicht bestimmt.

**Tabelle 82:** Berechnung der <sup>129</sup>I-Konzentration und des intrinsischen Isotopenverhältnisses <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I in prä nuklearen Eisproben.

Berechnung der <sup>129</sup> I-Konzentration und des intrinsischen Isotopenverhältnisses <sup>129</sup> I/ <sup>127</sup> I					
Probe	<sup>127</sup> I in der AMS-Probe (µg)	<sup>129</sup> I in der AMS-Probe (nBq)	<sup>129</sup> I im Blank (nBq)	<sup>129</sup> I-Konzentration (nBq·L <sup>-1</sup> )	Intrinsisches Isotopenverhältnis <sup>129</sup> I/ <sup>127</sup> I (·10 <sup>-12</sup> )
Eis 1- Innen	-	6,7 ± 1,0	6,7 ± 2,0	< 5,6*	< 281***
Eis-1-Außen	-	3,3 ± 0,6	6,7 ± 2,0	< 5,6*	< 281***
Eis-2	3,3 ± 1,7	4,4 ± 0,4	5,4 ± 1,9	< 4,8*	< 219

\* Berechnet aus der vorläufigen absoluten Nachweisgrenze (Schnellschätzung DIN 32645) von 5,2 nBq <sup>129</sup>I.

\*\* Berechnet unter der Annahme einer <sup>127</sup>I-Konzentration von 3 µg·L<sup>-1</sup> (entsprechend der Probe Eis-2).

## Lebenslauf

**Persönliche Angaben** Annette Schmidt  
geb. 14.03.1969 in Koblenz  
ledig

### Schulbildung

08/75 - 07/79 Grundschule Eichrodtshule Lahr  
09/79 - 05/88 Scheffelgymnasium Lahr  
05/88 Abitur

### Hochschulstudium

10/88 - 11/90 Chemie-Grundstudium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
11/90 Vordiplom  
11/90 - 08/91 Chemie-Hauptstudium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
10/91 - 01/95 Chemie-Hauptstudium an der Universität Hannover  
Studienschwerpunkte: Analytische und Technische Chemie  
06/94 - 1/95 Diplomarbeit  
Thema: Vergleich von Methoden zur Bestimmung von stabilem und radioaktivem Iod in Umweltproben

### Promotion

3/95 - 5/98 Dissertation  
Thema:  $^{129}\text{I}$  und stabiles Iod in Umweltproben - Qualitätskontrolle von Analysemethoden und Untersuchungen zur Radioökologie und zur retrospektiven Dosimetrie

### Berufstätigkeit

3/95 - 2/98 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Universität Hannover

Hannover, 15.05.1998

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1995 bis Mai 1998 am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Universität Hannover durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wunsch danke ich für die freundliche Betreuung und sein Interesse an dieser Arbeit.

Sehr herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Michel bedanken, der mir mit der Aufgabenstellung ein interessantes und vielseitiges Arbeitsgebiet eröffnet hat und durch seine stete Diskussionsbereitschaft und sein Engagement wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ich danke allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der PSI/ETH-Tandem-AMS-Anlage an der ETH Höggerberg in Zürich für die Durchführung der AMS-Messungen und insbesondere Herrn Dr. H.-A. Sinal und Herrn Dr. C. Schnabel für die gute Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. W. R. Fischer, Herrn Dr. S. Gall und Herrn Dr. B. Beyme vom Institut für Bodenkunde der Universität Hannover danke ich für die Überlassung der Moskauer Bodenproben. Mein besonderer Dank gilt außerdem Herrn Prof. Dr. W. R. Fischer für seine Hilfsbereitschaft bei Fragen zu bodenkundlichen Themen.

Bei Herrn Prof. Dr. em. L. Van Middlesworth bedanke ich mich für die zur Verfügung gestellten Schilddrüsenproben aus den Jahren 1943 und 1947.

Bei Herrn Dr. W. Städe, Herrn Dr. D. Reens und Herrn J. Döring vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie (NLÖ) in Hildesheim möchte ich mich herzlich für die Bereitstellung der Wasserproben und ihre Hilfsbereitschaft bedanken.

Ich bin außerdem folgenden Mitarbeitern der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) und des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung/Gesellschaft für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsaufgaben (NLfB/GGA) in Hannover zu großem Dank verpflichtet: Herrn Dr. G. Delisle (BGR) für die zur Verfügung gestellten antarktischen Eisproben, Herrn Dr. J. Merkt (BGR) für die Überlassung der Sedimente aus dem Hämelsee und den Herren Dr. A. Suckow und Dr. H.-E. Gäbler (beide NLfB/GGA) für die Sedimente aus dem Trenntsee.

Bei den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Forschungsreaktoren in der GKSS Geesthacht und in der Medizinischen Hochschule Hannover (MHH) bedanke ich mich für die Durchführung der Bestrahlungen.

Herrn Dipl.-Chem. D. Wollenweber danke ich ganz herzlich für die Hilfe bei der Durchführung der ICP-MS-Messungen.

Bei Herrn Dr. J. Handl möchte ich mich für die zur Verfügung gestellten RNAA-Daten und <sup>137,134</sup>Cs-Daten sowie für die in Zusammenarbeit mit der State Academy of Agriculture and Ecology of Ukraine, Zhytomir, Ukraine (Rektor Prof. Dr. V. P. Slavov) durchgeführte Entnahme der ukrainischen Bodenproben bedanken.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des ZSR danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Herrn K.-H. Iwannek danke ich insbesondere für die Erstellung der schönen Zeichnungen von Bodenprobennahme und apparativem Aufbau. Auch bei denjenigen, die die mühevollen Arbeit des Korrekturlesens auf sich genommen haben, möchte ich mich herzlich bedanken. Mein besonderer Dank gilt meinem Freund Jürgen, der mir in den letzten drei Jahren stets ein Lichtblick war.