Bachelorarbeit

Analyse von Iod-129 in Atlantikwasser

Manuel Raiwa Mat. Nr. 2728400

26.2.2013

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

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Das Radionuklid Iod-1292.1. Eigenschaften und natürliche Quellen von Iod-1292.2. Anthropogene Iod-129 Quellen2.3. Zusammenfassung	2 2 3 9
3.	Probennahme und Messvorbereitung 3.1. Probennahme 3.2. ICP-MS Vorbereitung 3.3. AMS Vorbereitung	10 10 11 11
4.	ICP-MS4.1. Funktionsweise4.2. Messdurchführung und Auswertung	14 14 16
5.	AMS5.1. Funktionsweise5.2. Messdurchführung und Auswertung	17 17 20
6.	Messergebnisse6.1. ICP-MS6.2. AMS6.3. Isotopenverhältnisse	23 23 25 27
7.	Diskussion 7.1. Meeresströmungen 7.2. Salinität	29 29 30
8.	Zeitliche Entwicklung und Ausblick	33
Α.	Anhang	37
Eig	genständigkeitserklärung	43

1. Einleitung

In dieser Bachelorarbeit geht es um die Analyse, Aufarbeitung und Mengenbestimmung des langlebigen Radionuklides ¹²⁹I in verschiedenen Meerwasserproben des Nordatlantiks.

Das Element Iod besitzt mit $^{127}\mathrm{I}$ nur ein stabiles Isotop, welches fast das gesamte natürliche Iodinventar ausmacht. Andere anthropogene Isotope sind, bis auf $^{129}\mathrm{I}$, aufgrund ihrer kurzen Halbwertszeit nur in sehr geringen Mengen vorhanden und finden vor allem in der Medizin und Forschung Verwendung.

Da die absolute Iodkonzentration des Meerwassers von Ort und Tiefe der Probe abhängen kann, ist vor allem das Verhältnis von stabilem zu radioaktivem Iod von Interesse, um Veränderungen im Iodinventar zu erkennen. Seit Beginn des Atomzeitalters hat sich das natürliche Verhältnis von ¹²⁹I /¹²⁷I stark verändert. Lag es im pränuklearem Zeitalter für marine Proben bei $1,5 \times 10^{-12}$ [Moran, 1998], so wurden 2006 schon Verhältnisse von 2×10^{-8} in der Nordsee und 3×10^{-5} im Ärmellandkanal, sowie in der Irischen See gemessen [Michel et al., 2012].

Hauptemissionsquellen von 129 I sind die Wiederaufbereitungsanlagen (WAA) La Hague (Frankreich) und Sellafield (Großbritannien) (siehe Abschnitt 2).

Die Untersuchung der Kontamination des emittierten ¹²⁹I in den Wassermassen der Polarregion ist zentrale Aufgabe dieser Arbeit.

Die Messung der ¹²⁷I Konzentration wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) an dem Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt (siehe Abschnitt 4). Um das Verhältnis von ¹²⁹I /¹²⁷I bestimmen zu können, muss zunächst das in verschiedenen chemischen Verbindungen vorliegende Iod aus den Meerwasserproben ausgefällt werden. Das dafür angewendete Verfahren wird näher in Abschnitt 3 erläutert.

Da die Konzentration von ¹²⁹I zu niedrig ist, um sie direkt messen zu können, wurde an der ETH Zürich mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) ein Verhältnis der beiden Iodisotope bestimmt (siehe Abschnitt 5).

Mit der ICP-MS Messung der ¹²⁷I Konzentration und der relativen AMS Messung des Isotopenverhältnisses des ausgefällten Iods, kann schließlich auf die vorliegende ¹²⁹I Konzentration sowie auf das ¹²⁹I /¹²⁷I Verhältnis in den Meerwasserproben geschlossen werden (siehe Abschnitt 6.3).

Die Diskussion der Ergebnisse und eine Abschätzung der zu erwartenden zeitlichen Entwicklung wird in Abschnitt 7 und 8 vorgenommen.

2. Das Radionuklid Iod-129

2.1. Eigenschaften und natürliche Quellen von Iod-129

 129 I entsteht auf natürlichem Wege durch Spallationsreaktionen mit Xenon aufgrund kosmischer Strahlung in der oberen Atmosphäre oder durch spontane Kernspaltung des natürlich in der Umwelt vorkommenden 238 U.

Es zerfällt durch β^- Zerfall (Halbwertszeit $1,57 \times 10^7$ a) in metastabiles ^{129m}Xe, welches sich nach Aussendung eines Gammaquantes (Halbwertszeit 8,9 d) in stabiles ¹²⁹Xe umwandelt. Die Produktionsrate (p) von ¹²⁹I aufgrund kosmischer Strahlung wurde von Kohman und Edwards auf 5 mg a⁻¹ berechnet [Kohman und Edwards, 1966]. Da diese Produktionsrate seit vielen Jahrhunderten unverändert ist, lässt sich die Gleichgewichtsmenge des kosmischen ¹²⁹I auf der Erde durch Multiplikation mit der mittleren Lebendauer ($\tau = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}} = \frac{1}{\lambda}$) auf 113,25 kg berechnen.

$$\frac{dN}{dt} \stackrel{!}{=} 0 = p - \lambda N \quad \Leftrightarrow \quad \lambda N = p \quad \Leftrightarrow \quad N = p * \frac{T_{1/2}}{\ln(2)} = 113,25 \,\mathrm{kg} \tag{2.1}$$

Die Gleichgewichtsmenge durch spontane Kernspaltung von ²³⁸U wird von Schmidt auf 143,2 kg angegeben [Schmidt, 1998].



Abbildung 2.1.: Zerfallsschema von Iod-129

Damit ergibt sich ein natürliches freies ¹²⁹I Inventar von etwa 256,45 kg. Dies entspricht, nach entsprechender Umrechnung mit der Avogadro-Konstante (N_A) , Masse $(m(^{129}I))$ und molarer Masse $(M(^{129}I))$, einer Aktivität von 1,67 TBq.

$$A = \frac{\ln(2) * N_A * m(^{129}I)}{T_{1/2} * M(^{129}I)} = 1,67 \times 10^{12} \,\mathrm{Bq}$$
(2.2)

2.2. Anthropogene Iod-129 Quellen

Einleitung

Der Terminus Anthropogen steht für alles vom Menschen Verursachte, Hergestellte oder Beeinflusste. Anthropogene ¹²⁹I Quellen lassen sich in 3 Kategorien einordnen. Den Hauptanteil der Emissionen liefern Wiederaufarbeitungsanlagen (WAA) für abgebrannte Brennelemente, wie z.B. La Hague in Frankreich oder Sellafield in Großbritannien. Die zwei weiteren Emissionquellen sind unfallbedingte Freisetzung, wie z.b. durch Reaktorunfälle in Tschernobyl oder Fukushima, sowie oberirdische Kernwaffenexplosionen.

Anthropogenes ^{129}I entsteht vor allem durch die Spaltung von ^{235}U und ^{239}Pu mittels thermischer Neutronen. Die Isobarenausbeute liegen nach England und Rider bei 0,68 % für ^{235}U , bzw. 1,6 % für ^{239}Pu [England und Rider, 1994].

2.2.1. Wiederaufbereitungsanlagen

In WAA werden die einzelnen Bestandteile abgebrannter Brennelemente aus Kernkraftwerken voneinander getrennt. Ziel dieses Prozesses war ursprünglich die Gewinnung von waffenfähigem Spaltmaterial, in der Zwischenzeit aber das Recycling von ungenutztem Brennstoff.

Das in der Natur vorkommende Uran besteht zu 99,27 % aus schlecht spaltbarem 238 U (3 µb bei thermischen Neutronen) und zu 0,72 % aus gut spaltbarem 235 U (586 b bei thermischen Neutronen). Um mit leichtem Wasser als Moderator arbeiten zu können, muss man den Anteil von 235 U im natürlich vorkommenden Uran erhöhen. Man spricht von *angereichertem Uran*. In Kernkraftwerken wird schwach angereichertes Uran (LEU) verwendet. Es besitzt einen 235 U Anteil von 20 %. Von hochangereichertem Uran (HEU) spricht man ab einem 235 U Anteil von 20 %. Dieses wird in Kernwaffen und in der Forschung als Neutronenquelle verwendet. Typischerweise besitzen Kernwaffen jedoch mehr als 85 % 235 U, da dadurch die benötigte Uranmenge wesentlich reduziert wird. Man spricht ab diesem Anreicherungsgrad von *weapon-grade*.

Das Separieren von ²³⁵U und ²³⁸U ist aufgrund gleicher chemischer Eigenschaften nur physikalisch möglich, was den Prozess sehr aufwendig und zeitintensiv macht. Es wurde deshalb nach einer Alternative gesucht, bei der die Anreicherung entfällt. Plutonium besitzt mit ²³⁹Pu ($T_{1/2} = 24\,110\,\mathrm{a}$) ein Isotop, welches mit 752 b einen hohen Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen besitzt und durch Neutroneneinfang von ²³⁸U in Kernreaktoren erzeugt wird. (Vgl.2.3) Jedoch muss hier ²⁴⁰Pu abgetrennt werden.

$$^{238}\text{U} + \text{N} \quad \xrightarrow{\text{thermischer}} \quad {} ^{239}\text{U} \quad \xrightarrow{\beta^{-}Zerfall} \quad e^{-} + {}^{239}\text{Np} \quad \xrightarrow{\beta^{-}Zerfall} \quad e^{-} + {}^{239}\text{Pu} \quad (2.3)$$

Die ursprüngliche Aufgabe der WAA lag nun darin, das circa zu einem Prozent vorliegende ²³⁹Pu in den abgebrannten Brennelementen von den anderen Stoffen zu trennen.

Heutzutage liegt der Fokus der WAA nicht mehr auf dem Gewinn von waffenfähigem Spaltmaterial, sondern auf dem Recycling des Brennstabmaterials. Das dabei abgetrennte Plutonium wird in MOX Brennelementen verwendet.

Da die weltweiten Uranvorkommen begrenzt sind, global laut World Nuclear Association zur Zeit jedoch 232 neue Atomkraftwerke gebaut werden oder in Planung sind, wird dieser Prozess in Zukunft immer wichtiger [WNA, 2012].

In Abbildung 2.2 ist die typische Isotopenverteilung eines schwach angereicherten Brennstabes vor und nach dem Einsatz in einem Kernkraftwerk abgebildet. Das in dieser Arbeit untersuchte ¹²⁹I ist in den 3,35 % der Spaltprodukte enthalten, welches in den WAA während des Trennprozesses (PUREX-Prozess) nicht vollständig aufgefangen wird und in die Umwelt freigesetzt wird.



Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Isotopenveränderung eines Brennstabes

2.2.2. La Hague und Sellafield

Die WAA La Hague und Sellafield sind aufgrund ihrer hohen wassergetragenen ¹²⁹I Freisetzung von besonderer Bedeutung für die ¹²⁹I Konzentrationen des Nordatlantiks. Andere WAA in Japan, Indien und Nordkorea sind von geringerer Bedeutung. Alle folgenden Emissionsdaten stammen von dem Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover.

Sowohl La Hague (Abb. 2.3) als auch Sellafield (Abb. 2.4) emittieren ¹²⁹I hauptsächlich über Abwässer. Die luftgetragenen Emissionsraten liegen bei beiden WAA um circa eine bis zwei Größenordnungen unterhalb der marinen Freisetzung. Ebenfalls weisen beide Anlagen seit Beginn der Datenerfassung eine steigende Tendenz der Emissionsraten auf. La Hague erreichte im Jahr 1999 sein Maximum mit 280,1 kg freigesetztem ¹²⁹I und Sellafield 2002 mit 114,6 kg.

Seit 1999 stagniert der Wert für La Hague bei etwa 200 kg pro Jahr und für Sellafield ist er ab 2002 leicht rückläufig. Insgesamt wurden von den beiden WAA bis 2011 $6284 \text{ kg}^{129}\text{I}$ in die Umwelt freigesetzt. Dies entspricht 41,09 TBq und damit dem 24-fachen des natürlichen ¹²⁹I Inventars der Erde. La Hague emittierte davon 4553 kg (72,4%) und Sellafield 1731 kg (27,6%).

Die luftgetragenen Emissionen beider WAA belaufen sich bis zum Jahr 2011 auf etwa 267 kg. Ein zeitlicher Verlauf der ¹²⁹I Emissionsraten ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Menge schwankt dabei zwischen 1 und 10 kg. Sie erreichte 1996 mit 9,63 kg ihren maximalen Wert. Seitdem konnten die Emissionen reduziert werden, sodass sie 2004 unter 1 kg und 2010 bei 2 kg lagen.

Der weitaus größere ¹²⁹I - Anteil stammt aus den flüssigen Ableitungen der beiden WAA. (Abb. 2.6) Bis zum Jahr 2010 wurden insgesamt 6017 kg in die Irische See



Abbildung 2.3.: I-129 Emission pro Jahr der WAA La Hague



Abbildung 2.5.: Luftgetragene I-129 Emission seit 1951

und den Ärmellandkanal geleitet. Sellafield setzte von 1966 bis 1994 im Mittel 18,3 kg pro Jahr frei. Die genauen Werte schwankten zwischen 3 und 30 kg nur geringfügig. Nach 1994 erhöhte sich der Wert jedoch kontinuierlich auf bis zu 112 kg im Jahre 2002. In den Jahren darauf konnte die Freisetzung halbiert werden, sodass sie 2010 bei 42 kg lag.

Für La Hague ergibt sich ein etwas anderes Bild. So wurde die freigesetzte Menge von 129 I im Jahre 1966 auf nur knapp 100 g beziffert, stieg dann allerdings um mehrere Größenordnungen kontinuierlich an. 1999 erreichte sie ihren Höchststand mit 279 kg. Damit setzte alleine La Hague in einem Jahr mehr 129 I frei, als natürlicherweise in der Umwelt vorkommt. Nach 1999 pendelten sich die Emissionen bei etwa 200 kg pro Jahr ein.

Eine Tabelle mit den genauen Emissionsdaten ist im Anhang zu finden.



Abbildung 2.6.: flüssige Emission von I-129 seit 1966

2.2.3. Hanford Site und West Valley

Neben den sich noch in Betrieb befindlichen WAA La Hague und Sellafield, gab es in den USA zwei weitere, mittlerweile stillgelegte, Nuklearkomplexe die durch Aufbereitung von abgebrannten Brennelementen ¹²⁹I freisetzten.

Hanford Site war eine im Südosten des Bundesstaates Washington gelegene Militäreinrichtung, deren Hauptaufgabe die Gewinnung von Plutonium für die ersten Atombomben der USA während des zweiten Weltkrieges und des kalten Krieges war. Auch in dieser Anlage kam es, bis zu Schließung 1990, bei den Trennprozessen zur Freisetzung von ¹²⁹I . Da in den 1940er Jahre das Gefahrenpotential von radioaktivem Iod für die Schilddrüse noch nicht bekannt war, wurden Abluft und Abwässer ungefiltert freigesetzt bzw. in den Columbia River geleitet.

West Valley war im Gegensatz zu Hanford Site eine zivile WAA die von 1966 bis 1975 unter der Leitung der *Nuclear Fuel Services Inc* in Betrieb war. Beide Anlagen setzten gemeinsam etwa 290 kg an ¹²⁹I in die Umwelt frei [Nies et al., 2010].

2.2.4. Unfallbedingte Freisetzung

In dem in der Nordukraine liegenden Kernkraftwerk Tschernobyl kam es 26. April 1986 zu einem folgenschweren Zwischenfall. Ein simulierter Stromausfall am Reaktor 4 hatte einen unkontrollierten Leistungsanstieg zur Folge, der zur Explosion des Reaktors führte. Das als Moderator eingesetzte Graphit fing Feuer und setzte so viele radioaktive Partikel in die Umwelt frei. Erst 10 Tage nach dem GAU konnte die Freisetzung gestoppt werden. Die leichtflüchtigen Elemente Iod und Cäsium wurden weit über die Grenzen der damaligen Sowjetunion hinausgetragen. Die ¹²⁹I Freisetzung wird von mehreren Quellen auf 1,7 bis 6 kg beziffert [Schmidt, 1998] [Aldahan et al., 2007]. Der Reaktorunfall lieferte damit im Vergleich zu den WAA einen geringen Beitrag zur global freigesetzten ¹²⁹I Menge.

2.2.5. Freisetzung durch Kernwaffen

Seit dem ersten erfolgreichen Zünden einer Kernwaffe (Codename Trinity) am 16.7.1945 in der Wüste Neumexikos wurden bis zum heutigen Zeitpunkt 2058 weitere gezündet. Davon explodierten 1531 unterirdisch und 528 oberirdisch. Gerade die oberirdischen Tests haben viele radioaktive Isotope in die Umwelt freigesetzt. Aufgrund der charakteristischen Pilzwolke einer Kernwaffe, wurden viele Partikel mehrere Kilometer hoch in die Atmosphäre getragen. Durch die dort herrschenden starken Winde wurden sie über den gesamten Erdball verteilt. Der so entstandene Anstieg des freien radioaktiven Inventars wird häufig als *post-bomb-background* bezeichnet. Dies bedeutet, dass jegliche Umweltproben die nach 1945 genommen wurden, keine natürlichen Konzentrationen von radioaktivem Material mehr enthalten. Ausgenommen sind Proben, wie zum Beispiel Eiskernbohrungen aus der Mitte eines Gletschers, die nicht mit der Umwelt in Kontakt standen. Mit der Unterzeichnung des Moskauer Atomteststoppabkommens (PTBT) 1963 konnte die Anzahl der oberirdischen Kernwaffenexplosionen drastisch reduziert werden. Die Abbildung 2.7 zeigt die rapide Zunahme von radioaktiven Nukliden in der Luft an dem Beispiel von ¹⁴C bis zum Inkrafttreten des PTBT. Die exakte freigesetzte ¹²⁹I Menge zu beziffern gestaltet sich als sehr schwierig, da nicht genügend Informationen zu den Sprengsätzen vorliegen. Schätzungen gehen von 43 bis 150 kg aus [Nies et al., 2010] [UNSCEAR, 1982]. Diese freigesetzte Menge erhöhte das pränukleare Isotopenverhältnis des Nordatlantiks von 1.5×10^{-12} auf 10^{-10} [Alfimov et al., 2004].



Abbildung 2.7.: Anstieg der C-14 Konzentration in der Atmosphäre in Folge oberirdischer Kernwaffenzündungen

2.3. Zusammenfassung

Neben den hier betrachteten ¹²⁹I Quellen gibt es noch weitere zu denen jedoch nicht genügend Informationen vorliegen. Dazu zählen vor allem Nuklearanlagen der damaligen UdSSR sowie der jüngste Reaktorunfall in Fukushima (Japan). In Anbetracht der emittierten Menge La Hagues und Sellafields sind sie jedoch von geringerer Bedeutung.

In der Abbildung 2.8 sind die freigesetzten Mengen zusammengefasst.



Abbildung 2.8.: I-129 Emissionen im Vergleich

3. Probennahme und Messvorbereitung

3.1. Probennahme

Die in Kapitel 2 besprochenen anthropogenen 129 I Quellen führen seit dem Beginn des Atomzeitalters in den 1940er Jahren zur Erhöhung der 129 I Konzentration in der Umwelt.

In dieser Bachelorarbeit wurden fünf Tiefenprofile bis zum Meeresgrund von verschiedenen Orten im Nordatlantik und der Polarregion untersucht. Alle betrachteten Proben wurden von dem Forschungsschiff *Polarstern* im Rahmen der Expedition ARK-XXVI/3 (TransArc) des Alfred-Wegener-Institues für Polar- und Meeresforschung (AWI) zwischen dem 15.8.2011 und dem 13.9.2011 entnommen. Die genauen Fahrtberichte sind auf der Internetseite des AWI einzusehen [AWI, 2013]. Abbildung 3.1 zeigt die genauen Positionen der Probenentnahme und den Namen des zugehörigen Beckens. Die Nummern stehen für die jeweilige Probenstation. Genaue Koordinaten und Beprobungsdaten können im Anhang A.4 nachgeschlagen werden.



Abbildung 3.1.: Orte der Probenentnahme

3.2. ICP-MS Vorbereitung

Wie schon in der Einleitung 1 angesprochen, variieren die absoluten Iodkonzentrationen zwischen verschiedenen Orten und Tiefen in den Ozeanen. Möchte man den Einfluss der anthropogenen ¹²⁹I Quellen auf die Umwelt untersuchen, so ist neben der absoluten Menge von ¹²⁹I auch das Isotopenverhältnis von ¹²⁹I zu ¹²⁷I interessant. Aus diesem Grund wurde zuerst die in deutlich größerem Umfang vorliegende Menge an ¹²⁷I mittels ICP-MS bestimmt.

Als erstes wurden die etwa 11 umfassenden Probenmengen mit 10 ml 0,5-molarer NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von etwa 10 stabilisiert. Dies verhindert die Bildung von leicht flüchtigem I_2 welches aus der Probe entweichen könnte und so das Ergebnis verfälschen würde. Dies ist insbesondere wichtig für eventuelle erneute Messungen zu einem späteren Zeitpunkt.

3 Proben wurden sowohl stabilisiert, als auch ohne die Zugabe von NaOH-Lösung gemessen. Die unstabilisierten Proben sind mit einem \mathbf{U} in den Messwerten gekennzeichnet und dienen ausschließlich als Vergleichswert zu den stabilisierten Proben.

Anschließend wurden etwa 50 ml mittels eines Zellulosenitratfilters (Porengröße 0,8 µm) gefiltert und zur Verhinderung von Salzablagerungen in dem Einlasssystem der ICP-MS im Verhältnis 1:10 verdünnt. Für die ¹²⁷I Bestimmung mittels ICP-MS sind letztendlich nur wenige Milliliter notwendig, die über eine Sprühvorrichtung in das Plasma eingebracht werden. Dies wird näher im folgenden Kapitel 4 beschrieben.

3.3. AMS Vorbereitung

Die Vorbereitung zur AMS Messung ist aufgrund der notwendigen Matrixabtrennung deutlich aufwendiger. Bauartbedingt muss das Iod als Silberiodid aus den Meerwasserproben ausgefällt werden und in einen kleinen Titanbehälter (Target) gepresst werden.

Zuerst wurden 100 ml aus der stabilisierten Wasserprobe entnommen und eingewogen. (Dies stellte sich später bei den tiefen Proben als zu wenig heraus, worauf aber noch in Kapitel 6 eingegangen wird.) Aufgrund des niedrigen Iodvorkommens in den Proben (circa 35 ng/g bis 42 ng/g siehe Abschnitt 6.1) mussten 100 µl Woodwardiodlösung (WWI) als Trägeriod hinzugegeben werden. WWI hat ein sehr niedriges Isotopenverhältnis von $(1,3 \pm 0,6) \times 10^{-14}$ [Tosch, 2010]. Durch die Erhöhung der Iodkonzentration ist sichergestellt, dass die chemischen Reaktionen mit dem Iod eine genügend hohe Ausbeute liefern. Ein weiterer Effekt der Zugabe von WWI ist die Absenkung des in der Probe vorliegenden Isotopenverhältnisses. Dies kann bei stark kontaminierten Proben von Vorteil sein, um die AMS Anlage nicht zu kontaminieren. Da die Menge und Konzentration der zugegebenen WWI Lösung bekannt ist, kann es bei der Auswertung aus den Messergebnissen herausgerechnet werden und hat so keinen Einfluss auf das bestimmte Isotopenverhältnis. (Siehe 5.2.2) Die Zusammensetzung der verwendeten WWI Lösungen ist im Anhang beschrieben. (A.5 und A.6) Wie schon im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, sind die Proben auf einen pH-Wert von 10 stabilisiert worden. Da Iod im Meerwasser von Algen aufgenommen wird, liegt es auch in organischen Verbindungen vor, die selbst in dieser alkalischen Umgebung das Iod gebunden halten. Damit möglichst alles Iod in den folgenden Schritten erfasst wird, müssen diese Verbindungen aufgebrochen werden. Um dies zu erreichen, wurde mit Calciumhypochlorit (Ca(OCl)₂) alles in der Probe vorliegende Iod zu Iodat oxidiert.

Damit die verschiedenen Halogenide (insbesondere das in großer Menge im Meerwasser vorliegende Chlorid) voneinander getrennt werden können, müssen sie zunächst in die Oxidationsstufe -1 überführt werden. Dazu wurde durch Zugabe von Natriumhydrogensulfit (NaHSO₃) und Hydroxylaminhydrochlorid (NH₃OHCl) das Iodat zu Iodid reduziert. Dies geschieht durch die Oxidation des Sulfits zu Sulfat.

Nach den genannten Oxidations- und Reduktionsschritten liegt nun, neben einer großen Menge Chlorid, alles Iod als Iodid vor. Bevor die Probe nun auf das Ionenaustauscherharz (DOWEX® 1X8, analytical grade) gegeben wird, wurde mittels konzentrierter Natronlauge der pH-Wert auf 5 bis 6 erhöht.

5 g des Ionenaustauscherharzes wurden in ein dünnes Glasrohr gegeben und mit 25 ml 0,5 molarer Kaliumnitratlösung beladen. Beim Durchlaufen der Probe durch das Harz wurden die gelösten Ionen daran fixiert. Die Elution erfolgte durch einmalige Zugabe von 20 ml Reinstwasser und 50 ml 0,5 molarer KNO₃-Lösung. Anschließend wurde in 10 ml Schritten gesättigte KNO₃-Lösung (2,25 molar) hinzugegeben.

Alle eluierten Fraktionen wurden in Reagenzgläsern aufgefangen, in denen 100 µl konzentrierte Salpetersäure (HNO₃) und 200 µl 0,5 molare Silbernitratlösung (AgNO₃) vorlagen.

Da das Ionenaustauscherharz Iodid stärker bindet als andere Anionen (insbesondere stärker als das Chlorid), wird zu Beginn der Eluierung vor allem das Chlorid in Form von Kaliumchlorid ausgewaschen. Dabei wird an den funktionalen Gruppen des Harzes das Chlorid mit dem Nitrat der Kaliumnitratlösung getauscht. Nach etwa 50 ml 0,5 molarer und 15 ml gesättigter KNO₃-Lösung ist ein Großteil des Chlorids vom Harz gewaschen. Danach wurde das Iodid auf die selbe Art und Weise mit gesättigter KNO₃-Lösung eluiert.

$$K^{+}[NO_{3}]^{-} + Cl^{-}[Harz]^{+} \longrightarrow KCl + [NO_{3}]^{-}[Harz]^{+}$$

$$(3.1)$$

$$K^{+}[NO_{3}]^{-} + I^{-}[Harz]^{+} \longrightarrow KI + [NO_{3}]^{-}[Harz]^{+}$$
 (3.2)

Das in den ersten Reagenzgläsern aufgefangene Kaliumchlorid reagierte mit dem dort vorliegenden Silbernitrat (AgNO₃) zu Silberchlorid (AgCl) und Kaliumnitrat. Etwa 15 ml wurde pro Reagenzglas aufgenommen. Sobald das Kaliumiodid aufgefangen wurde, reagierte es mit dem Silbernitrat zu Silberiodid (AgI) und Kaliumnitrat. Aufgrund der unterschiedlichen Färbung von AgCl (weiß) und AgI (gelblich) konnten die vorliegenden Verbindungen in den jeweiligen Reagenzgläsern eindeutig identifiziert werden. (Abb. A.1)

$$AgNO_3 + KCl \longrightarrow AgCl + KNO_3$$
 (3.3)

$$AgNO_3 + KI \longrightarrow AgI + KNO_3$$
 (3.4)

Alle Fraktionen, in denen viel Silberchlorid vorlag, wurden verworfen und nur die Fraktionen die hauptsächlich Silberiodid enthielten, wurden gesammelt und unter Licht- und Luftabschluss 24 Stunden gelagert, damit es nicht zur Bildung von elementarem Silber und leicht flüchtigem I₂ kommt. Die salpetrige Umgebung verhinderte das Ausfällen von störendem Silbercarbonat. Nach dem Absetzen des AgI Niederschlages wurde dieser mit einem Hahn'schen Trichter auf einen Zellulosenitratfilter (Porengröße 0,8 µm) abgesogen und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Als Qualitätskontrolle der chemischen Aufbereitung wurden neben den 31 Proben (28 stabilisierte und 3 unstabilisierte) drei sogenannte Blanks hergestellt. Sie durchlaufen die gleiche chemische Aufbereitung wie alle Meerwasserproben mit dem Unterschied, dass Reinstwasser als Ausgangsstoff verwendet wurde. Aufgrund der WWI Zugabe erhält man auch hier eine ausreichende Menge Silberiodid. Die Messergebnisse dieser Blanks dienen auch zur Bestimmung der sogenannten Erkennungsgrenze. (Siehe 5.2.3) Das abfiltrierte Silberiodid wurde bei 50 °C getrocknet und anschließend in ein sogenanntes Target gepresst. Um in der AMS Anlage leichter negativ geladene Ionen zu erzeugen, versetzte man zur Steigerung der Leitfähigkeit das Silberiodid im Verhältnis 1 zu 5 mit zusätzlichem Silber. Anschließend wurde alles mit einem Mörser verrieben und in das aus Titan bestehende Target gepresst. Auf der Abbildung 3.2 ist das Silberiodid durch die kleine Öffnung des Targets zu sehen.



Abbildung 3.2.: Target im Größenvergleich

4. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

In diesem Kapitel geht es um die Funktionsweise der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Alle Messungen wurden an dem Institut für Anorganische Chemie, Lehrgebiet Analytische Chemie, der Leibniz Universität Hannover durchgeführt.

4.1. Funktionsweise

Wie alle Massenspektrometer (MS) wird auch bei der ICP-MS eine Selektion der Ionen mit Hilfe ihres unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnisses erreicht. Dabei arbeiten alle MS nach dem selben Prinzip. Über ein Einlasssystem wird die zu untersuchende Probe in einen Ionisator überführt. Dieser erzeugt, wie der Name vermuten lässt, geladene Ionen, welche anschließend in einem Separator voneinander getrennt werden. Ein Detektor misst schließlich die Anzahl der ankommenden Ionen in einem bestimmten m/z Bereich. Aus der Menge der eingebrachten Probe und der Anzahl der detektierten Ionen, kann nun auf die in der Probe vorliegende Konzentration geschlossen werden.

Die verschiedenen Massenspektrometer unterscheiden sich nun durch den Aufbau von Einlassystem, Ionisator, Separator und Detektor.

4.1.1. Einlasssystem

Beim ICP-MS wird die flüssige zu untersuchende Probe mit einer peristaltischen Pumpe angesaugt und zu dem sogenannten Zerstäuber transportiert. Dieser besteht aus einer Glaskapillare, um das ein Trägergas strömt, welches die Probe als Aerosol in eine Sprühkammer befördert. Da sehr große Tröpfchen das im Ionisator vorliegende Plasma instabil machen, werden nur die feinsten Tröpfchen (etwa 5 bis 10 % der Probenmenge) weitergeleitet. Der Rest kondensiert in der Sprühkammer und wird am unteren Ende abgepumpt. Die feinen Tröpfchen haben aufgrund ihres geringeren Volumens den Vorteil, dass sie leichter zu Vaporisieren sind.

4.1.2. Ionisator

Als Ionisator wird ein Plasma aus Argon verwendet. Man spricht von Plasma, wenn ein Gas teilweise oder vollständig in Ionen und freie Elektronen aufgespalten wurde. Dies wird bei der ICP-MS durch induktive Kopplung erreicht. In dem MS strömen Probenaerosol und Argon in eine sogenannte Plasmafackel. Dort werden mit Hilfe eines Teslafunkens erste freie Ladungsträger im Argon erzeugt. Außen um das Argon-Aerosol-Gemisch liegen 3 Windungen, in die eine Wechselspannung von 20 bis 40 MHz eingebracht wird. Das auf diese Art induzierte elektromagnetische Feld beschleunigt die durch den Funken erzeugten Ionen und Elektronen, die ihrerseits durch Stoßionisation weitere Atome ionisieren. Es kommt auf diese Weise zu einem Lawineneffekt, der freie Ladungsträger erzeugt, bis ein Gleichgewicht von Rekombination und Ionisation erreicht ist. Der konstante Zu- und Abfluss von Argon und Aerosol verhindert ein Überhitzen und leitet die Ionen über eine Ionenoptik weiter in den Separator.

4.1.3. Separator

Bevor die Ionen in das im Separator herrschende Hochvakuum übertragen werden, fängt zunächst eine Metallplatte alle neutralen Teilchen ab. Eine Ionenoptik leitet die positiv geladenen Ionen um die Platte herum zu einem *Quadrupolmassenfilter*. Dieser dient nun als Separator zur Trennung der einzelnen Ionen nach ihrem Massezu-Ladungsverhältnis.

Ein Quadrupolmassenfilter besteht aus 4 Metallstäben, die parallel in einem Viereck zueinander angeordnet sind. Die sich gegenüberliegenden Stäbe sind elektrisch verbunden, und zwischen diesen beiden Paaren wird eine Gleichspannung angelegt. Zusätzlich werden die Stabpaare von einer zueinander um 180° Phasenverschobenen Hochfrequenzspannung überlagert.

Das so zwischen den Stäben entstehende elektromagnetische Feld zwingt die Ionen in eine Spiralbahn.

In Abhängigkeit von Frequenz und Amplitude der HF-Spannung, können nur Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnis stabile Flugbahnen zwischen den Stäben beschreiben. Alle anderen Ionen stürzen gegen die Stäbe oder werden aus dem Quadrupolmassenfilter geschleudert.

Der große Vorteil dieser Separatorform, im Vergleich zu einem herkömmlichen Magnetfeldseperator, ist die kompaktere, robuste Baumform und der große Massebereich der in kürzester Zeit durch variieren der Spannungen spektrometrisch erfasst werden kann. Allerdings hat sie eine sehr niedrige Massenauflösung. Das heißt, dass die separierten Ionen einen relativ großen Massenunterschied haben müssen, damit sie voneinander getrennt werden können. Außerdem reduziert die ständige Spannungsanpassung bei der Detektion mehrerer Massen die Effizienz des Massenspektrometers.

4.1.4. Detektor

Die selektierten Ionen können nun mittels Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) detektiert werden. Ein SEV arbeitet nach dem Prinzip der Elektronenfreisetzung beim Einschlag des Ions auf eine metallische oder negativ geladene Oberfläche. Ähnlich wie beim Photoeffekt werden 2 bis 3 Elektronen von den auftreffenden Ionen aus der Konversionsdynode herausgelöst. Die freigesetzten Elektronen werden zu einer zweiten Platte beschleunigt und setzten dort neue Elektronen frei. Dieser Vorgang wird mehrere Male wiederholt, sodass am Ende dieser Elektronenlawine ein genügend großer Spannungsanstieg gemessen werden kann. Dies Signal wird von einem Computer gezählt.

4.2. Messdurchführung und Auswertung

Bevor die Proben gemessen werden können, war zunächst das ICP-MS zu kalibrieren. Dazu wurden aus einer Iodlösung bekannter Konzentration 8 Standards verschiedener Werte (0,2 ppb bis 7,5 ppb) hergestellt. Die Zählraten dieser *Kalibration* liefern ein lineare Abhängigkeit von Zählrate und Iodgehalt. Mittels einer berechneten Ausgleichsgeraden kann somit von den Zählraten der Proben auf ihren Iodgehalt geschlossen werden. Da diese vor der Messung 1:10 verdünnt wurden, deckt die gewählte Kalibration einen Bereich von 2 bis 75 ng g⁻¹ ¹²⁷I ab.

Aufgrund von Schwankungen des Plasmas und eventuellen Ablagerungen im Detektor, kann die Nachweiswahrscheinlichkeit von 127 I im Laufe eines Messtages schwanken. Dieses Phänomen bezeichnet man als *Gerätedrift*. Um dieses zu korrigieren, wird nicht nur 127 I gezählt, sondern ebenfalls das in Spuren im Argon-Plasma vorkommende 129 Xe. Seine Zählrate lag dabei etwa eine Größenordnung unterhalb der von 127 I . Da die Konzentration des isobaren 129 I mindenstens 8 Größenordnungen geringer ist als die des 127 I , kann seine Zählrate vernachlässigt werden.

Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{127}I und ^{129}Xe gleich verschiebt, weshalb das Verhältnis von ^{127}I zu ^{129}Xe stabil bleiben sollte. So stellte es sich als zweckmäßig heraus die Kalibration nicht auf die Zählrate von ^{127}I , sondern auf das Verhältnis der Zählraten von ^{127}I und ^{129}Xe einzustellen. Durch diese Maßnahme konnte die Genauigkeit der Messung stark verbessert werden, denn die Zählrate des 2 ppb Standards stieg von Beginn bis Ende des Tages um 36 %, wohingegen das Verhältnis von ^{127}I zu ^{129}Xe sich nur um 5 % änderte.

Zusätzlich wurde alle 5 Messproben, der 2 ppb Standard erneut gemessen, um die Steigung der Ausgleichsgeraden zu korrigieren. Aufgrund der Verwendung des geräteinternen Standards und der ständigen Korrektur der Ausgleichsgeraden, konnte der relative Fehler letztendlich auf 2 bis 5 % reduziert werden. Zur Verhinderung von Kreuzkontamination der Proben, spülte man nach jeder Messung zuerst mit HNO₃ und anschließend mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH). Bei allen Proben wurden 6 Durchläufe aufgezeichnet und anschließend der Mittelwert berechnet. Als Messunsicherheit u wurde die Standardabweichung gewählt. Die errechneten ¹²⁷I Konzentrationen sind in Abschnitt 6.1 zu finden.

5. Beschleuniger-Massenspektrometrie

Dieser Abschnitt beschreibt die Funktionsweise der Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) beispielhaft an der Anlage *Tandy* des Ion Beam Physics Departement der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETH).

5.1. Funktionsweise

Analog zu dem ICP-MS besteht auch dieses Massenspektrometer aus einem Einlasssystem, Ionisator, Separator und Detektor. Im Unterschied zur ICP-MS ist die AMS eine relative Isotopenmessung. Typischerweise werden Verhältnisse zwischen einem langlebigem und einem in überbordender Menge vorliegenden stabilen Isotop bestimmt. Ziel des Tandys ist es, 2 getrennte Ionenstrahlen von ¹²⁷I und ¹²⁹I aufgrund ihrer Massendifferenz zu erzeugen und deren jeweilige Stärke zu messen. Es können so ¹²⁹I / ¹²⁷I Verhältnisse von bis zu 10⁻¹³ gemessen werden [Vockenhuber, 2010].

5.1.1. Einlasssystem und Ionisator

Da die Iodproben als Feststoff (AgI) in den Targets vorlagen (Siehe Kap. 3) und nicht in einer Flüssigkeit zugeführt werden müssen, beschränkt sich das Einlasssystem auf den Einbau der Target in ein Probenrad. Auf der Abb. 5.1 ist dieses abgebildet. Ein weiterer Unterschied zur ICP-MS ist, dass im Bereich des Ionisators bereits ein Ultrahochvakuum von 10^{-8} mbar herrscht.

Als Ionisator wird eine Cäsium-Sputterionenquelle verwendet, welche auf etwa 100 °C aufgeheizt wird und positiv geladene Cäsiumionen emittiert.

Über ein erstes Hochspannungsfeld werden die Ionen auf circa 25 bis 60 kV beschleunigt und mittels einer



Abbildung 5.1.: Probenrad

Ionenoptik auf das Target fokussiert. Die auftreffenden Cäsiumionen lösen das Iodid heraus und elektrostatische Linsen befördern es zum ersten Umlenkmagneten. Dieses Herauslösen des Iodids ist gleichzeitig ein erster Filterprozess, da nur Elemente die stabile negative Ionen bilden weitergeleitet werden.

5.1.2. Separator

Der Separator unterscheidet sich deutlich von dem Quadrupolmassenfilter des ICP-MS. Zwar wird auch bei der AMS eine Aufteilung der Ionen über ihr Masse-zu-Ladungsverhältnis erreicht, allerdings mit ungleich höherem Aufwand, um die nötige Isotopentrennung zu erreichen.

Der Separator teilt sich in einen Niederenergieabschnitt (LE), einem Pelletron und einen Hochenergieabschnitt (HE) auf.

Das aus der Probe gelöste und auf eine bestimmte Geschwindigkeit (v) beschleunigte negativ geladene Iod wird in dem Niederenergieabschnitt über ein Magnetfeld mit konstanter Feldstärke (B) um 90° umgelenkt. Da Teilchen mit einem unterschiedlichen m/z Verhältnis unterschiedliche Umlenkradien haben, können diese hinter dem Magneten mit einer Blende selektiert werden. Der Magnet selbst besitzt einen Radius von 500 mm.



Abbildung 5.2.: LE-Magnet

$$F_{Zentripetal} = F_{Lorentz} \tag{5.1}$$

$$\frac{n \cdot v^2}{r} = z \cdot v \cdot B \tag{5.2}$$

$$r = \frac{m}{z} \cdot \frac{v}{B} \tag{5.3}$$

Hinter dem ersten Umlenkmagneten (LE-Magnet) wird zwischen den (noch sehr unreinen) entstandenen ¹²⁷I - und ¹²⁹I -Strömen gepulst gewechselt, sodass hauptsächlich einer der beiden in das Pelletron gelangt. In dem Moment in dem die ¹²⁹I -Ionen weitergeleitet werden, wird der ¹²⁷I -Strom in einem Faradaycups (FC) aufgefangen und gleichzeitig seine Stromstärke gemessen. Dieser Wert dient später zur Transmissionsbestimmung durch das Pelletron. Die weiteren Schritte dienen vor allem dazu, die 2 Strahlen von anderen Ionen zu befreien.

Das Pelletron (Abb. 5.3) überführt die Ionen von dem Niederenergieabschnitt in den Hochenergieabschnitt. Es besteht aus einem Tandembeschleuniger, der die Ionen auf 300 kV beschleunigt und einem sogenannten *Stripper*. In diesem Bauteil wird Helium in den Ionenstrahl geleitet, was dazu führt, dass Elektronen vom negativ geladenen Iod abgestreift werden und dieses in den Ladungszustand +2 überführt wird. Eine weitere Aufgabe ist das Aufbrechen von störenden Molekülen, die ebenfalls den Ladungszustand -1 be-



Abbildung 5.3.: Pelletron

sitzen. Durch die Umladung der Ionen werden diese nun von dem positiv geladenen

Ende des Tandembeschleunigers (Terminal) in den Hochenergiebereich abgestoßen.

Der Hochenergiebereicht besteht aus 3 Umlenkeinheiten mit jeweils einem Radius von 750 mm. Zuerst wird analog zur Niederenergieseite der Ionenstrahl durch ein Magnetfeld um 90° umgelenkt. Dieser Hochenergiemagnet (HE-Magnet) selektiert alle Teilchen aus, die nicht den Ladungszustand +2 haben. Nach der Umlenkung befindet sich ebenfalls ein Faradaycup, der den ankommenden ¹²⁷I -Strom misst. Der Wert wird verglichen mit dem Wert vor dem Pelletron, um so eine Transmission anzugeben. Diese hängt vor allem von dem eingestellten Druck des Heliums im Stripper ab. Ist er zu hoch, werden zu viele Ionen aus ihrer Bahn gestoßen und kommen nicht mehr senkrecht im HE-Magneten an. Ist er zu niedrig, werden nicht genügend Ionen in den gewünschten Ladungszustand gebracht. Die Transmission lag bei allen Messungen bei 40 bis 50%.

Hinter der Transmissionsmessung erfolgt eine weitere 90° Ablenkung über eine elektrostatische Umlenkeinheit (ESA), welche wie ein gebogener Plattenkondensator aufgebaut ist. Das zwischen den Platten entstehende elektrische Feld lenkt die geladenen Teilchen ab und beschleunigt diese gleichzeitig weiter. Als letztes folgt wiederum eine magnetische Ablenkung des Strahles um 130° .

5.1.3. Detektor

Aufgrund der vielen Umlenkungen können nun getrennte Ionenstrahlen von ¹²⁹I und ¹²⁷I detektiert werden, die fast frei von anderen Ionen sind. Die Detektion erfolgt mittels einer Gasionisationskammer, welche aus einer mit Gas gefüllten Kammer und einem Plattenkondensator besteht. Tritt ein Ion in die Kammer ein, so erzeugt es freie Ladungsträger in dem Gas. Die freigesetzten Elektronen werden von der Anode des Kondensators beschleunigt und können bei ihrem Auftreffen als Spannungspeak aufgezeichnet werden.



Abbildung 5.4.: Erster HE-Magnet und ESA

5.2. Messdurchführung und Auswertung

5.2.1. Messdurchführung

Ähnlich wie bei der ICP-MS wird auch bei der AMS vor der Messung eine Kalibration mit einer Probe bekannter Konzentration (*Standard*) durchgeführt, um eventuelle systematische Messabweichungen herauszurechnen. Der verwendete Standard wurde durch Verdünnung eines Standards des National Institute of Standards and Technology (*NIST 4949B*) hergestellt und hatte ein ¹²⁹I / ¹²⁷I Verhältnis von (50,35 ± 1,61) × 10⁻¹². Es wurden 4 dieser Standards, sowie 3 Blanks des Institutes für Ionenstrahlphysik der ETH Zürich zusätzlich zu den Nordatlantikproben in das Probenrad eingebaut. Die institutseigenen Blanks dienen der Bestimmung des Blindwertes des Tandys, wohingegen die selbst erstellten Laborblanks zum erkennen eventueller ¹²⁹I Kontamination durch Chemikalien und Labormaterialien dienen. Bevor die eigentliche Messung anfing, wurden die einzelnen Ablenkeinheiten des Separators auf eine möglichst hohe Transmission des ¹²⁷I feinjustiert.

Die anschließende Messung erfolgte weitgehend automatisch. Jeder Standard, Blank und jede Probe wurde mindestens 7 mal für 145 sec gemessen, um statistische Schwankungen möglichst gering zu halten.

5.2.2. Auswertung

Als erster Schritt der Auswertung wurden alle gemessenen Verhältnisse mit einem konstanten Faktor multipliziert, damit die Standards ihrem bekannten Wert von $(50,35 \pm 1,61) \times 10^{-12}$ entsprachen. Anschließend wurde der Wert der institutseigenen Blanks abgezogen, um den Maschinenhintergrund zu berücksichtigen. Dieser lag bei $(2,61 \pm 0,05) \times 10^{-13}$. In den nun vorliegenden Verhältnissen muss noch das anfangs hinzugefügte WWI und die Laborblanks berücksichtigt werden. Dazu wurde als Erstes die Menge an ¹²⁷I in den eingewogenen Proben (m_{Einwage}) vor der Zugabe des WWI berechnet. Die dafür benötigten Konzentrationen (c_{127 ICP}) lieferte die ICP-MS Messung. Als relative Unsicherheit für die Einwage ($u_{rel,m_{Einwage}}$) wurde 1% angenommen, wohingegen die Unsicherheit der Konzentration ($u_{rel,c_{127}}$) direkt aus den Messergebnissen folgt.

$$m_{Einwage} \cdot c_{127ICP} = m_{127Probe} \tag{5.4}$$

$$\sqrt{(u_{rel,m_{Einwage}})^2 + (u_{rel,c_{127}})^2} = u_{rel,m_{127Probe}}$$
(5.5)

Anschließend war die Masse des hinzugefügten WWI zu bestimmen. Die Konzentrationen der verwendeten WWI-Lösungen können im Anhang A.5 und A.6 nachgeschlagen werden. Auch hier wurde eine Unsicherheit bei der Massenbestimmung $(u_{rel,m_{WWI}})$ von 1% angenommen.

$$m_{WWI-L\ddot{o}sung} \cdot c_{WWI} = m_{WWI} \tag{5.6}$$

Nach Addition ergibt sich die Gesamtmasse des ¹²⁷I in der Probe.

$$m_{WWI} + m_{127Probe} = m_{127gesamt} \tag{5.7}$$

Um beide Unsicherheiten der jeweiligen Massen bei der Addition zu berücksichtigen, müssen die absoluten Unsicherheiten bestimmt werden. Die Umrechnung zwischen absoluter $(u_{abs,x})$ und relativer Unsicherheit $(u_{rel,x})$ einer Messgröße x erfolgt in allen weiteren Schritten wie folgt.

$$u_{abs,x} = u_{rel,x} \cdot x \tag{5.8}$$

Damit ergibt sich die absolute Unsicherheit der ¹²⁷I Masse durch die folgende Berechnung.

$$u_{abs,m_{127gesamt}} = \sqrt{(u_{abs,m_{127Probe}})^2 + (u_{abs,m_{WWI}})^2} \approx u_{abs,m_{WWI}}$$
(5.9)

Zur Verdeutlichung der Dimensionen sei hier kurz erwähnt, dass etwa 3 mg WWI hinzugegeben wurden, während in der Probe nur circa 0,004 mg natürliches ¹²⁷I vorlagen. Dies bedeutet insbesondere, dass die Messunsicherheit der ICP-MS Messung kaum einen Einfluss auf die Unsicherheit der Gesamtmasse des ¹²⁷I hat. Außerdem wurde angenommen, dass das WWI kein ¹²⁹I enthält. Diese Näherung ist zulässig, da WWI mit seinem Isotopenverhältnis von $(1,3 \pm 0,6) \times 10^{-14}$ die Menge an ¹²⁹I in der Probe nur unwesentlich erhöht.

Bei der Berechnung der Menge an ¹²⁹I in der Probe muss noch beachtet werden, dass es sich bei dem mittels AMS gemessenen Verhältnis um ein Stoffmengenverhältnis handelt, und deswegen noch mit dem molaren Masseverhältnis multipliziert werden muss.

$$\left(\frac{^{129}I}{^{127}I}\right)_{AMS} = \frac{n_{129}}{n_{127}} = \frac{m_{129}}{m_{127gesamt}} \cdot \frac{M_{127}}{M_{129}}$$
(5.10)

Nach Umstellen ergibt sich die ¹²⁹I Masse:

$$m_{129} = \left(\frac{129I}{127I}\right)_{AMS} \cdot m_{127gesamt} \cdot \frac{M_{129}}{M_{127}}$$
(5.11)

Die so berechnete Masse unterliegt der Unsicherheit $u_{rel,m129}$. Sie ergibt sich aus der Unsicherheit der ¹²⁷I Masse ($u_{rel,m_{127gesamt}}$) und der Unsicherheit der Verhältnisbestimmung ($u_{rel,AMS}$).

$$u_{rel,m129} = \sqrt{\left(u_{rel,AMS}\right)^2 + \left(u_{rel,m_{127gesamt}}\right)^2} \tag{5.12}$$

Bevor man das Verhältnis zwischen den so bestimmten ^{127}I - und ^{129}I Mengen betrachtet, muss noch ein weiterer Punkt besprochen werden.

5.2.3. Erkennungsgrenze

In den ermittelten ¹²⁹I Mengen der Proben sind nun noch die Laborblanks zu berücksichtigen. Die ermittelten Werte sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Der dritte Blank wurde am Ende der Probenaufbereitung, und damit direkt nach einer vergleichsweise hoch kontaminierten Probe, hergestellt. Er lieferte mit 0,75 fg einen hohen ¹²⁹I Wert, der auf Kontamination des Labormaterials zurückzuführen ist. Da im Anschluss an den dritten Blank keine Proben mehr aufbereitet wurden, ist der Wert verworfen worden. Um die verschiedenen Unsicherheiten der ersten beiden Blanks zu berücksichtigen, berechnete man den gewichtete Mittelwert ($\overline{m_{129Blank}} = 0,326$ fg) und seine Unsicherheit ($u_{abs,\overline{m129Blank}} = 0,056\,\mathrm{fg}$).

$$\overline{m_{129Blank}} = \frac{m_{129Blank1} \cdot (u_{abs,m129Blank1})^{-2} + m_{129Blank2} \cdot (u_{abs,m129Blank2})^{-2}}{(u_{abs,m129Blank1})^{-2} + (u_{abs,m129Blank2})^{-2}}$$
(5.13)

$$u_{abs,\overline{m129Blank}} = \sqrt{((u_{abs,m129Blank1})^{-2} + (u_{abs,m129Blank2})^{-2})^{-1}}$$
(5.14)

Die Menge an ¹²⁹I in der Probe erhält man nun nach Abzug von $\overline{m_{129 \text{ Blank}}}$.

$$\mathbf{m_{129}} - \overline{\mathbf{m_{129Blank}}} = \mathbf{m_{129Final}} \tag{5.15}$$

$$\sqrt{(\mathbf{u}_{\mathbf{abs},\overline{\mathbf{m}_{129Blank}}})^2 + (\mathbf{u}_{\mathbf{abs},\mathbf{m}_{129}})^2} = \mathbf{u}_{\mathbf{abs},\mathbf{m}_{129Final}}$$
(5.16)

Da die so ermittelte Differenz zwischen ¹²⁹I in den Blanks und ¹²⁹I in den Proben teilweise sehr klein war, muss eine sogenannte **Erkennunggrenze (EKG)** bestimmt werden. Die Berechnung erfolgte nach der DIN ISO 11929.

Die EKG gibt an, wie hoch der ¹²⁹I Gehalt der Probe **nach** Abzug von $\overline{m_{129 \text{ Blank}}}$ mindestens noch sein muss, damit dieser als Schwankung des Hintergrundes ausgeschlossen werden kann.

Schmidt [Schmidt, 1998], Tosch [Tosch, 2010] und Peters [Peters, 2012] beschäftigen sich ausführlich mit der Diskussion der Berechnungsstrategie der EKG, sodass diese hier kurz gehalten wird. Dabei wird angenommen, dass die Blankwerte deren wahrer Wert null ist, einer Normalverteilung mit der Breite $\tilde{u}(0)$ unterliegen. Diese berechnet sich aus den Unsicherheiten der einzelnen Blanks.

$$2 \cdot (u_{abs,\overline{m_{129Blank}}})^2 = \tilde{u}(0)^2 \tag{5.17}$$

Da die Normalverteilung einen unendlichen Definitionbereich hat, gibt die EKG an, ab welchem Wert dieser nicht mehr dazugehören soll. Dazu multipliziert man die Breite mit dem $(1-\alpha)$ -Quantil der standardisierten Normalverteilung $(k_{1-\alpha})$.

Für $\alpha = 0.05$ ist dies 1,645. Damit wird eine Fläche begrenzt, in der 95% der standardisierten Normalverteilung liegen, und so die Wahrscheinlichkeit für eine fälschlicherweise als Wert interpretierte Schwankung des Hintergrundes auf 5% sinkt.

$$k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) = EKG = \mathbf{0}, \mathbf{130fg} \tag{5.18}$$

Ist die final berechnete Masse von 129 I in der Probe weniger als 0,130 fg, so wird der Wert verworfen. Dies stellte sich besonders bei den Proben aus großen Wassertiefen als ein Problem heraus. Die Ergebnisse der Proben sind in Abschnitt 6.2 zu finden.

Bezeichnung	I-129 mg	I-129 in fg	Rel. Uns.
Blank $\#1$	5,70E-13	$0,\!57$	$14,\!41~\%$
Blank $\#2$	$1,\!17E-13$	$0,\!12$	$65{,}06~\%$
Blank #3	7,46E-13	0,75	$11,\!36~\%$

Tabelle 5.1.: ¹²⁹I Gehalt der Blanks

6. Messergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der $^{127}\mathrm{I}$ -Messung und der $^{129}\mathrm{I}$ -Messung vorgestellt. Die finale Berechnung der $^{129}\mathrm{I}$ / $^{127}\mathrm{I}$ Verhältnisse erfolgt in Abschnitt 6.3.

6.1. ICP-MS

Die in Kapitel 4 vorgestellte ICP-MS lieferte folgende $^{127}{\rm I}$ Konzentrationen. Alle Werte sind in parts-per-billion (ppb) angegeben.

.

Tabelle 6.1.: Station $#204$			
Eurasisches Bassin			
Tiefe [m]	127 I [ppb]	$\pm \ [\mathrm{ppb}]$	
80	$38,\!68$	$1,\!65$	
250	$36,\!05$	$1,\!69$	
800	39,38	$0,\!97$	
1700	$39,\!69$	$1,\!13$	
2500	39,35	$0,\!82$	
3135	$39,\!91$	$0,\!98$	

Tabelle 6.3.: Station #226

Makarov Bassin				
Tiefe [m] 127 I [ppb] \pm [ppb]				
300	38,78	1,01		
800	$36,\!60$	$0,\!93$		
1700	$37,\!82$	$0,\!95$		
2500	$36,\!42$	0,77		
3500	$39,\!00$	1,09		
3902	$39,\!07$	0,71		

Tabelle 6.2.: Station #218

Nordpol			
Tiefe [m]	127 I [ppb]	$\pm [ppb]$	
5	$35,\!95$	1,60	
250-278	$36,\!82$	$1,\!17$	
750	$41,\!14$	$1,\!31$	
1800	$37,\!08$	$1,\!33$	
2500	$40,\!17$	$1,\!04$	
4238	$39,\!82$	$1,\!25$	

Tabelle 6.4.:	Station	#254
Amunda	on Dog	-:

Amunusen Dassin		
Tiefe [m]	127 I [ppb]	$\pm [\text{ppb}]$
263	39,56	0,86
800	$40,\!66$	$1,\!10$
1700	$36,\!04$	$0,\!98$
2500	$38,\!84$	$1,\!27$
3500	$39,\!61$	$1,\!15$
4217	41,73	0,91

Tabelle 6.5.: Station $#235$		Tabelle 6.6.: Station $#235U$		$\#235\mathrm{U}$		
Kanadisches Bassin			Kana	disches Ba	ssin	
Tiefe [m]	127 I [ppb]	$\pm \ [\mathrm{ppb}]$		Tiefe [m]	127 I [ppb]	$\pm \ [\mathrm{ppb}]$
800	$37,\!44$	$0,\!85$		800	41,61	1,67
1700	$38,\!67$	$1,\!29$		1700	41,76	$1,\!04$
2500	$38,\!66$	$0,\!84$		2500	$38,\!85$	$0,\!94$
3000	$41,\!55$	$1,\!01$				
3447 41,31 1,21			unsta	bilisierte Pro	oben	

Alle Konzentrationen liegen zwischen 36 und 42 ppb. Es ist keine systematische Tiefenoder Ortsabhängigkeit zu erkennen, was aufgrund fehlender ¹²⁷I Quellen in dem Gebiet auch zu erwarten war. Lediglich das Messergebnis der unstabilisierten Proben (6.6) überrascht. Der Wert liegt bei 800 m um 4 und bei 1700 m um 3 ppb höher als bei den stabilisierten Vergleichsproben (6.5). Dies ist keine sehr große Abweichung, sie liegt dennoch außerhalb des Messfehlerbereiches und ist deshalb verwunderlich, da gerade die Stabilisierung dazu dienen sollte, die Bildung von leicht flüchtigem elementarem Iod zu verhindern, welches die Konzentration verringern würde. Der ¹²⁷I Gehalt der unstabilisierten Proben wurde deshalb leicht unterhalb der stabilisierten Proben erwartet. Eine mögliche Erklärung hierfür könnten Schwebstoffe sein, die sich nach der NaOH Zugabe bildeten. Diese gelangten durch die anschließende Filtration nicht in die ICP-MS Messproben und könnten das fehlende Iod enthalten haben. In Abbildung 6.1 sind die Messwerte grafisch zusammengefasst.



Abbildung 6.1.: I-127 Konzentrationen aus ICP-MS Messung

6.2. AMS

Die in Kapitel 5 vorgestellte AMS lieferte folgende $^{129}{\rm I}$ Konzentrationen. Alle Werte sind in fg $\rm kg^{-1}$ gegeben.

Tabelle 6.7.: Station $#204$				
E	urasisches Ba	ssin		
Tiefe [m]	129 I [fg kg ⁻¹]	$\pm ~[{\rm fgkg^{-1}}]$		
80	$1006,\!65$	18,72		
250	$407,\!12$	$7,\!61$		
800	$392,\!35$	$7,\!47$		
1700	15,78	$1,\!48$		
2500	$2,\!86$	$1,\!44$		
3135	3,76	1,41		

Tabelle 6.8.: Station $#218$				
Nordpol				
Tiefe [m]	129 I [fg kg ⁻¹]	$\pm [\mathrm{fg}\mathrm{kg}^{-1}]$		
5	784,11	$14,\!56$		
250 - 278	$492,\!25$	9,26		
750	$552,\!54$	$10,\!34$		

61,07

 $14,\!64$

< EKG

1,90

1,52

Tabelle 6.9.: Station #226 Makarov Bassin

Makarov Bassin			
Tiefe [m]	129 I [fg kg ⁻¹]	$\pm ~[{\rm fgkg^{-1}}]$	
300	347,96	$6,\!65$	
800	$270,\!04$	$5,\!32$	
1700	<ekg< th=""><th></th></ekg<>		
2500	$1,\!44$	$1,\!44$	
3500	1,75	1,40	
3902	<ekg< th=""><th>,</th></ekg<>	,	

Tabelle	6.10.:	Station	#254

1800

2500

4238

Amundsen Bassin

Tiefe [m]	129 I [fg kg ⁻¹]	$\pm [{\rm fg} {\rm kg}^{-1}]$
263	454,22	8,60
800	$525,\!52$	$9,\!85$
1700	$29,\!22$	$1,\!62$
2500	$4,\!11$	$1,\!48$
3500	$2,\!00$	$1,\!44$
4217	$4,\!80$	1,41

Tabelle	6.11.:	Station	#235
τ.	1.	1 D	•

ha	anadisches Ba	ISSIN	
Tiefe [m]	129 I [fg kg ⁻¹]	$\pm [\mathrm{fgkg^{-1}}]$	Ti
800	48,46	1,79	
1700	$3,\!42$	$1,\!47$	
2500	<ekg< th=""><th></th><th></th></ekg<>		
3000	$1,\!63$	$1,\!42$	
3447	$3,\!83$	1,41	

Tabelle 6.12.: Station #235U Kanadisches Bassin

Na	Kanausches Dassin					
Tiefe [m]	129 I [fg kg ⁻¹]	$\pm [{\rm fgkg^{-1}}]$				
800	$55,\!43$	$1,\!90$				
1700	$2,\!23$	$1,\!49$				
2500	<ekg< td=""><td></td></ekg<>					
unstabilisierte Proben						

Die berechneten ¹²⁹I Konzentrationen sind im Gegensatz zu den ¹²⁷I Konzentrationen über 3 Größenordnungen verteilt. Sie erstrecken sich von 1000 fg in 80 m Tiefe im Eurasischen Bassin bis unter die Erkennungsgrenze von 1,3 fg in Meeresgrundnähe.

Neben der in Abb. 6.2 dargestellten Tiefenabhängigkeit ist auch eine deutliche Ortsabhängigkeit festzustellen. So ist der Wert am Nordpol in 750 m Tiefe etwa 10 mal höher als in vergleichbarer Tiefe des kanadischen Bassins. (Abb. 6.3) Ähnliche Unterschiede lassen sich auch bei 1700 m Tiefe beobachten. Zwar sind bis zu dieser Tiefe alle Konzentrationen um etwa eine Größenordnung gefallen, sie unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander. So weist der Nordpol eine vergleichsweise hohe Konzentration von 61 fg kg⁻¹ auf, während im 300 km entfernten Makarov Bassin der Wert schon unter die EKG von circa 1,30 fg kg⁻¹ gefallen ist (Abb. 6.4). Die Gründe für diese Unterschiede werden in Kapitel 7 besprochen.



Abbildung 6.2.: I-129 Konzentrationen aus AMS Messung





Abbildung 6.3.: Tiefenvgl. 800 Meter

Abbildung 6.4.: Tiefenvgl. 1700 Meter

6.3. Isotopenverhältnisse

Aus den ermittelten ¹²⁹I und ¹²⁷I Konzentrationen ergeben sich folgende Isotopenverhältnisse. Ebenfalls mit in der Tabelle aufgeführt sind Salinität und Temperatur im Moment der Probennahme. Da aufgrund des Wasserdrucks die Temperaturen der verschiedenen Tiefen nur schlecht vergleichbar sind, benutzt man die potentielle Temperatur. Diese gibt die Temperatur des Wasserpaketes an, nachdem dieses adiabatisch (isentropisch) auf Wasseroberflächenniveau gebracht wurde.

Station	Tiefe [m]	Ratio in 10×10^{-9}	±	Salinität [psu]	pot.Temp [°C]
204	80	$25,\!623$	$1,\!192$	34,227	-1,835
204	250	11,120	0,562	$34,\!876$	$1,\!680$
204	800	9,808	$0,\!306$	$34,\!884$	-0,050
204	1700	0,392	0,038	$34,\!918$	-0,741
204	2500	0,072	$0,\!036$	$34,\!929$	-0,895
204	3135	0,093	0,035	34,937	-0,921
218	5	21,473	1,036	$32,\!158$	-1,648
218	264	13,161	$0,\!487$	$34,\!849$	1,201
218	750	$13,\!221$	$0,\!487$	$34,\!890$	0,054
218	1800	$1,\!621$	$0,\!077$	$34,\!920$	-0,683
218	2500	0,359	$0,\!038$	$34,\!925$	-0,875
218	4238	<ekg< td=""><td><ekg< td=""><td>34,944</td><td>-0,935</td></ekg<></td></ekg<>	<ekg< td=""><td>34,944</td><td>-0,935</td></ekg<>	34,944	-0,935
226	300	8,833	$0,\!286$	34,842	0,915
226	800	7,265	$0,\!233$	$34,\!870$	-0,049
226	1700	<ekg< td=""><td><ekg< td=""><td>$34,\!938$</td><td>-0,478</td></ekg<></td></ekg<>	<ekg< td=""><td>$34,\!938$</td><td>-0,478</td></ekg<>	$34,\!938$	-0,478
226	2500	0,039	0,039	$34,\!953$	-0,520
226	3500	$0,\!044$	$0,\!035$	$34,\!955$	-0,535
226	3902	<ekg< td=""><td><ekg< td=""><td>$34,\!955$</td><td>-0,535</td></ekg<></td></ekg<>	<ekg< td=""><td>$34,\!955$</td><td>-0,535</td></ekg<>	$34,\!955$	-0,535
235	800	$1,\!274$	$0,\!055$	34,876	0,104
$235\mathrm{U}$	800	1,311	0,069	$34,\!876$	0,104
235	1700	0,087	$0,\!037$	$34,\!918$	-0,469
$235\mathrm{U}$	1700	0,053	$0,\!035$	$34,\!918$	-0,469
235	2500	<ekg< td=""><td><ekg< td=""><td>$34,\!955$</td><td>-0,513</td></ekg<></td></ekg<>	<ekg< td=""><td>$34,\!955$</td><td>-0,513</td></ekg<>	$34,\!955$	-0,513
$235\mathrm{U}$	2500	<ekg< td=""><td><ekg< td=""><td>$34,\!955$</td><td>-0,513</td></ekg<></td></ekg<>	<ekg< td=""><td>$34,\!955$</td><td>-0,513</td></ekg<>	$34,\!955$	-0,513
235	3000	0,039	$0,\!034$	$34,\!956$	-0,510
235	3447	0,091	$0,\!034$	$34,\!957$	-0,509
254	263	11,305	0,326	34,875	1,363
254	800	12,725	$0,\!418$	$34,\!892$	-0,048
254	1700	0,798	$0,\!049$	$34,\!915$	-0,740
254	2500	$0,\!104$	0,038	$34,\!926$	-0,904
254	3500	$0,\!050$	0,036	$34,\!941$	-0,941
254	4217	0,113	0,033	$34,\!943$	-0,936

Tabelle 6.13.: ¹²⁹I / ¹²⁷I Verhältnisse, Salinität und pot. Temperatur

Wie auch bei den ¹²⁹I Konzentrationen erstrecken sich die Isotopenverhältnisse über mehrere Größenordnungen. Der höchste Wert stammt aus einer Oberflächenwasserprobe des eurasischen Bassins. Mit einem Verhältnis von $2,8 \times 10^{-8}$ liegt sie 4 Größenordnungen über dem von Tosch angegeben pränuklearem Verhältnis von $1,5 \times 10^{-12}$ [Moran, 1998]. Die geringste Konzentration, die oberhalb der EKG ermittelt werden konnte, stammt mit $3,9 \times 10^{-11}$ aus 3000 m Wassertiefe im kanadischen Bassin. Trotz der großen Entfernung zu den Hauptemissionsquellen (Siehe Kap. 2.3) übersteigt dieser Wert damit den des pränuklearen um das 20-Fache.



Abbildung 6.5.: Isotopenverhältnis und Tiefe

2 -



1700 - 1800 Meter Wassertiefe

Abbildung 6.6.: Tiefenvgl. 800 Meter



7. Diskussion

7.1. Meeresströmungen

Um die großen Unterschiede in dem Isotopenverhältnis zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser, sowie die Ortsabhängigkeiten erklären zu können, muss der Transportprozess des ¹²⁹I von den WAA La Hague und Sellafield bis hin zur Polarregion betrachtet werden.

Der aus dem Golfstrom entstammende Nordatlantikstrom trifft an der nordirischen Küste auf den Nordkanal der Irischen See in dessen Oberflächenwasser ein Isotopenverhältnis von 10^{-7} nachgewiesen wurde [Michel et al., 2012]. Die hohe Konzentration ist auf die WAA Sellafield zurückzuführen. Der Nordatlantikstrom transportiert das Wasser um die schottische Küste herum, durch die Nordsee durch und letztendlich nordwärts an der norwegischen Küste entlang Richtung Spitzbergen. Auf diesem Weg sammelt es das ebenfalls stark belastete Wasser des Ärmelkanals ein, sodass das Isotopenverhältnis an der norwegischen Küste in der Größen-





ordnung von 10^{-7} liegt [Michel et al., 2012]. Im Nordatlantik geben der Golf- und der Nordatlantikstrom auf ihrem Weg nach Norden viel Wärme ab, sodass ein Großteil des transportierten Wassers östlich von Grönland als kaltes dichtes Wasser auf etwa 1500 m bis 2000 m absinkt und zurück

Richtung Süden fließt [von der Heydt, 2011]. Angaben wie groß der Anteil des Nordatlantikstroms ist, der nicht absinkt, sondern weiter als Oberflächenwasser in die arktische Region fließt, sind in der Literatur nur schwer zu finden. Das saisonal vorkommende Packeis erschwert die Bestimmung der Wasserbewegungen zusätzlich. Ein Teil des Nordatlantikstroms fließt als Norwegischer Strom in die Barentssee (Abb. 7.1), was eine Verteilung des ¹²⁹I ostwärts Richtung Karasee und Amundsen Bassin vermuten ließe. Ein anderer Teil fließt westlich von Spitzbergen direkt ins eurasische Bassin, was die dort gefundenen hohen Konzentrationen erklärt. Wie in Abb. 7.1 zu erkennen ist, sind die Strömungen des Oberflächenwassers sehr komplex und ein diskreter Verteilungsweg des ¹²⁹I ist nicht trivial zu bestimmen. Es erscheint jedoch, in Anbetracht der zirkulierenden Strömung im Amundsen Bassin logisch, dass nur ein kleinerer Anteil des eingetragenen ¹²⁹I vom Amundsen in das Makarov Bassin übergeht und der weitaus größere Teil zum Nordpol und weiter zur grönländischen Küste südwärts zurück in den Nordatlantik strömt. Dies würde mit den Messdaten übereinstimmen, da die Konzentrationen im Amundsen Bassin 1,3 mal höher waren, als die im Makarov Bassin. Der etwa gleich weit entfernte Beprobungsort am Nordpol lieferte hingegen Isotopenverhältnisse die leicht über denen des Amundsen Bassin liegen. Dies ist auf das zusätzlich einströmende Wasser des eurasischen Bassins zurückzuführen. Der Beprobungsort des kanadischen Bassins liegt hinter dem im Makarov Bassin vorliegenden Strömungswirbel, der ein Großteil des ¹²⁹I zurück Richtung Nordpol leitet. Aufgrund der Zirkulationen des Meerwassers innerhalb des Amundsen und Makarov Bassins, gelangt nur sehr wenig ¹²⁹I in das kanadische Bassin. Dies erklärt die dort gefundenen sehr niedrigen Konzentrationen. Sie lagen in der strömungsaktiven Zone oberhalb von 2000 m etwa eine Größenordnung unter allen anderen in dieser Tiefe. Trotz der großen Entfernung zu den WAA und der zum Teil abschirmenden Meeresströmungen liegt das Isotopenverhältnis in 800 m Tiefe bei 1.2×10^{-9} und damit drei Größenordnungen über dem pränuklearem Verhältnis von 1.5×10^{-12} und eine Größenordnung über dem post-bomb-Background von 10^{-10} [Alfimov et al., 2004]. Als Grund für diese Erhöhung kommen vor allem die WAA La Hague und Sellafield in Betracht. Um dies zu bestätigen müsste man die Konzentration von weiteren Nukliden untersuchen. Als besonders geeignet hierfür erweist sich ²³⁶U, welches ebenfalls von den WAA in den Ozean freigesetzt wird. Erste Daten aus der Nordsee zeigen, dass es ein sehr konservativer Wassermassentracer ist, der die Identifizierung der kontaminierten Wassermassen ermöglicht [Christl et al., 2012]. Da die Messung der geringen ²³⁶U-Konzentrationen (Größenordnung 10⁷ Atome/l) erst seit kurzem möglich ist, liegen noch keine Daten aus der Polarregion vor.

7.2. Salinität

Ein weiterer wichtiger Wassermassenindikator ist die Salinität. Sie wird hier in der Einheit PSU (Practical Salinity Unit) angegeben. Dies ist keine physikalische Einheit, sondern sie wird aus dem Leitfähigkeitsverhältnis der Probe zu einer Referenzlösung errechnet. Diese besitzt eine Kaliumchloridmasse von 32,4356 g in einem Kilogramm Lösungsmittel. Das Verhältnis der Leitfähigkeit beider Lösungen wird bei 15 °C und bei einem Druck von 1 atm gemessen und mit K₁₅ bezeichnet. Beträgt dieses Verhältnis 1, so beträgt die Salinität definitionsgemäß 35,00.



Abbildung 7.2.: Salinität & Tiefe

Die Berechnung der Salinität S erfolgt nach der folgenden Gleichung [Tosch, 2010].

$$S = 0,008 - 0,1692 \cdot K_{15}^{\frac{1}{2}} + 25,3851 \cdot K_{15} + 14,0941 \cdot K_{15}^{\frac{3}{2}} - 7,0261 \cdot K_{15}^{2} + 2,7081 \cdot K_{15}^{\frac{5}{2}}$$
(7.1)

Typischerweise liegt sie in den sehr oberflächennahen Wasserschichten aufgrund von Schmelzwasser- und Niederschlagsverdünnung etwas unterhalb der tieferen Regionen. In der Abbildung 7.2 zeigt sich dieser Effekt sehr deutlich. Unterhalb von 300 m schwankt die Salinität nur sehr gering zwischen 34,84 und 34,96 PSU. Dies lässt auf eine äußerst stabile Wassersäule in den Regionen schließen. Dadurch findet nur ein geringer Austausch von Oberflächenwasser mit tieferen Wasserschichten statt, was das starke ¹²⁹I -Konzentrationsgefälle mit steigender Meerestiefe erklärt. In den weiteren Abbildungen sind die zwei deutlich niedrigeren Salinitätswerte aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet worden.

Trägt man ¹²⁷I Konzentration und Salinität gegeneinander auf, so ergibt sich keinerlei Korrelation.

Anders hingegen bei den ¹²⁹I Konzentrationen und den Isotopenverhältnissen. Hier ist mit steigender Salinität ein Absinken des ¹²⁹I -Gehaltes zu erkennen. Dies ist vor allem auf den steigenden Salzgehalt in größerer Tiefe zurückzuführen. Ähnlich wie bei den Tiefenprofilen in 6.5 und 6.2 zu erkennen, bilden sich drei Meeresschichten heraus. Eine Schicht hoher ¹²⁹I Konzentrationen bis in etwa 1000 m Tiefe, eine Mischungs-



Abbildung 7.3.: Salinität und ¹²⁷I

schicht zwischen 1000 und 2500 m in der die Konzentration stark abfällt, und eine Tiefenwasserschicht bis zum Meeresgrund in der nur wenig ¹²⁹I vorliegt. Die in dem Tiefenwasser vorliegenden Isotopenverhältnissen liegen alle im Bereich von 10^{-10} , was dem post-bomb-Background Verhältnis entspricht [Alfimov et al., 2004]. Hier ist davon auszugehen dass die Zeitspanne von 50 Jahren nach dem Inkrafttreten des PTBT ausreichte, um einen Austausch von Tiefen- und Oberflächenwasser zu gewährleisten.



Abbildung 7.5.: Salinität und $^{129}\mathrm{I}$ / $^{127}\mathrm{I}$ -Isotopenverhältnis

8. Zeitliche Entwicklung und Ausblick

Aufgrund der unbekannten Fließgeschwindigkeiten der Strömungen in der Polarregion, ist eine Abschätzung der Transportzeit zwischen den einzelnen Messorten nur bedingt möglich. Alfimov gibt die Transportzeit von Sellafield bis zum zentralen Arktischen Ozean mit 6 bis 10 Jahren und von La Hague mit 4 bis 8 Jahren an [Alfimov et al., 2004]. Da sich die flüssigen Emissionen erst ab Mitte der 90er Jahre (Vgl.2.6) bei einem konstant hohen Wert eingependelt haben, ist davon auszugehen, dass sich die ¹²⁹I Mengen in den nächsten Jahren deutlich erhöhen werden. Um die Dimension der Erhöhung in den letzten 10 Jahren zu verdeutlichen, bietet sich ein Vergleich mit den 2001 gesammelten und von Alfimov ausgewerteten Proben des Nordpols 8.2 und des Makarov Bassins 8.3 an. Die Beprobungorte (Abb. 8.1 Blaue Rauten) stimmen für einen Vergleich genügend gut überein.

Dieser Vergleich liefert mehrere interessante Tatsachen. Zum einen ist die ¹²⁹I Konzentration bei beiden Orten in 10 Jahren in den oberen Wasserschichten des Nordpols um das 2 bis 5-Fache und am Makarov Bassin um das 5 bis 10-Fache deutlich angestiegen. Zum anderen verdoppelte sich der Wert in den unteren Wasserschichten trotz fehlenden Wasseraustausches ebenfalls. Er bleibt damit dennoch trotz des enormen ¹²⁹I Eintrages in den oberen Wasserschichten relativ konstant bei 10⁷ Atomen pro Liter und so in der Nähe das post-bomb-Backgrounds der bei $2,5 \times 10^7$ Atomen pro Litern angegeben wird. Die genauen Daten sind im Anhang (A.7 und A.8) oder in der Arbeit [Alfimov et al., 2004] nachzulesen. Legt man den Daten eine durchschnittliche Transportzeit des ¹²⁹I von 8 Jahren zu Grunde, so erreichten zwischen 2001 und 2011 die Emissionen der WAA von 1993 bis 2003 die arktische Region. Da nach 2003 keine signifikante Reduktion der Emissionen eintrat, ist in den nächsten 10 Jahren mit einem weiteren Anstieg in der selben Größenordnung zu rechnen.

Interessant wäre vor allem zu beobachten, ob der gestiegene Konzentrationsgradient zwischen Oberflächen- und Tiefseewasser die Verteilung von ¹²⁹I in den unteren Schichten beschleunigt, oder ob sich die Verteilung weiterhin auf die *aktiven* oberen 1500 m beschränkt. Ebenfalls von Interesse ist die zeitliche Verzögerung, mit der die Konzentrationen im Makarov und kanadischem Bassin steigen werden. Aus diesen Daten könnte man ein besseres Verständnis über ¹²⁹I Verteilung in der Polarregion und damit über die vorherrschenden Strömungen erlangen.

Abschließend soll eine grobe Abschätzung des ¹²⁹I Inventars der Polarregion vorgenommen werden.

2001 lag dies bei etwa 440 kg [Alfimov et al., 2004]. Geht man aufgrund der zwei verglichenen Stationen von einer durchschnittlichen Vervierfachung der ¹²⁹I Menge aus, so entspricht der Wert im Jahre 2011 etwa 1760 kg. Damit wurden etwa 1320 kg

neu in der Region deponiert. Geht man von einer durchschnittlichen Transportdauer von 8 Jahren zwischen den WAA und der Polarregion aus, so erreichte, von den zwischen 1993 und 2001 flüssig emittierten 2515 kg $^{129}\mathrm{I}$, etwa 52 % die Polarregion. Diese sehr grobe Abschätzung liefert einen ersten Eindruck des Transportweges der Emissionen der WAA jenseits der Nordsee und der Norwegischen Küste.



Abbildung 8.1.: Probenposition



Abbildung 8.2.: Nordpol

Abbildung 8.3.: Makarov Bassin

Literaturverzeichnis

- [Aldahan et al., 2007] Aldahan A., Alfimov V., Possnert G., The ¹²⁹I anthropogenic budget: sources and sinks, Applied Geochemistry, 22, 606-618, 2007.
- [Alfimov et al., 2004] Alfimov V., Aldahan A., Possnert G., Winsor P., Anthropogenic iodine-129 in seawater along a transect from the Norwegian coastal current to ther North Pole, Marine Pollution Bulletin 49 (2004) 1097-1104, 2004.
- [AWI, 2013] http://www.awi.de/de/infrastruktur/schiffe/polarstern/ wochenberichte/alle_expeditionen/ark_xxvi/ark_xxvi3/ Abgerufen am 5.2.2013.
- [Christl et al., 2012] Christl M., Lachner J., Vockenhuber C., Goroncy I., Herrmann J., Synal H.-A., First data of Uranium-236 in the North Sea, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 294 (2013) 530–536, 2012.
- [England und Rider, 1994] England T.R., Rider B.F., Evaluation and compilation of fission product yields; Rep. LA-UR-94-3106, 1994.
- [IUS, AWI] http://reifezeit.net/Details.asp?parArtNr=artrfz03509&PN=1&BR=0 Abgerufen am 18.2.2013.
- [Kohman und Edwards, 1966] Kohman T. P., Edwards R. R., ¹²⁹I as a geochemical and ecological tracer, Department of Chemistry, Carnegie Institute of Technology, NYO-3624-1., 1966.
- [Michel et al., 2012] Michel R., Daraoui A., Gorny M., Jakob D., Sachse R., Tosch L., Nies H., Goroncy I., Herrmann J., Synal H-A., Stocker M., Alfimov V., Iodine-129 and iodine-127 in European seawaters and in precipitation from Nothern Germany, 2012.
- [Moran, 1998] Moran J. E., Fehn U., Teng R. T. D., Variations in ¹²⁹I /¹²⁷I ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component, Chemical Geology, 152, 193-203, 1998.
- [Nies et al., 2010] Nies H., Goroncy I., Hermann J., Michel R., Daraoui A., Gorny M., Jakob D., Sachse R., Tosch L., Nielsen S.P., Dawdall M., Rudjord A.L., Gäfvert T., Synal H.-A., Stocker M., Alfimov V., Kartierung von Tc-99, I-129 und I-127 im Oberflächenwasser der Nordsee, http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0221-201008263031, Reportnummer: BfS-RESFOR-31/10, 2010.

- [Schmidt, 1998] Schmidt A.C., Iod-129 und stabiles Iod in Umweltproben Qualitätskontrolle von Analysemethoden und Untersuchungen zur Radioökologie und zur retrospektiven Dosimetrie, Dissertation, Universität Hannover, 1998.
- [Peters, 2012] Peters L., Charakteristische Grenzen nach DIN ISO 11929, Diplomarbeit, Universität Hannover, 2012.
- [Tosch, 2010] Tosch L., Kontamination von Nord- und Ostsee mit langlebigem Iod-129 und anderen anthropogenen Radionuklieden, Dissertation, Universität Hannover, 2010.
- [UNSCEAR, 1982] UNSCEAR, 1982 Report; Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects; Annex E Exposures resulting from nuclear explosions, 1982.
- [Vockenhuber, 2010] Vockenhuber C., Alfimov V., AMS OF ¹²⁹I AT 300 KV Efficient detection of ¹²⁹I in charge state 2+ using He stripping, ETH Zürich Ion Beam Physics Annual Report 2010, 2010.
- [von der Heydt, 2011] von der Heydt A., Die Physik der Ozeanströme, Physik Journal 10 (2011) Nr. 11, 1617-9437/11/1111-23, 2011.
- [WNA, 2012] http://www.world-nuclear.org/info/reactors.html# Abgerufen am 18.2.2013.

A. Anhang

Jahr	Flüssig $\frac{kg}{a}$	Luftgetragen $\frac{kg}{a}$	Summe $\frac{kg}{a}$	Flüssig $\frac{TBq}{a}$	Luftgetragen $\frac{GBq}{a}$
1951		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1952		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1953		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1954		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1955		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1956		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1957		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1958		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1959		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1960		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1961		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1962		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1963		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1964		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1965		$3,\!37$	$3,\!37$		$22,\!00$
1966	$3,\!69$	$3,\!37$	7,06	$0,\!02$	$22,\!00$
1967	$6,\!63$	$3,\!37$	$10,\!00$	0,04	$22,\!00$
1968	$10,\!30$	$3,\!37$	$13,\!67$	$0,\!07$	$22,\!00$
1969	$26,\!50$	$3,\!37$	$29,\!87$	$0,\!17$	$22,\!00$
1970	$16,\!20$	$3,\!37$	$19,\!57$	$0,\!11$	$22,\!00$

Tabelle A.1.: Emissionen Sellafield 1951 - 1970

Jahr	Flüssig $\frac{kg}{a}$	Luftgetragen $\frac{kg}{a}$	Summe $\frac{kg}{a}$	Flüssig $\frac{TBq}{a}$	Luftgetragen $\frac{GBq}{a}$
1971	17,70	$3,\!37$	$21,\!07$	$0,\!12$	$22,\!00$
1972	$22,\!80$	$3,\!37$	$26,\!17$	$0,\!15$	$22,\!00$
1973	8,84	$3,\!37$	$12,\!21$	0,06	$22,\!00$
1974	$22,\!80$	$3,\!37$	$26,\!17$	$0,\!15$	$22,\!00$
1975	$11,\!80$	$3,\!67$	$15,\!47$	0,08	$24,\!00$
1976	$24,\!30$	2,75	$27,\!05$	$0,\!16$	$18,\!00$
1977	17,70	$1,\!19$	$18,\!89$	$0,\!12$	$7,\!80$
1978	$14,\!00$	$2,\!60$	$16,\!60$	0,09	$17,\!00$
1979	$18,\!40$	$6,\!88$	$25,\!28$	$0,\!12$	45,00
1980	$21,\!40$	$4,\!13$	$25,\!53$	$0,\!14$	27,00
1981	$30,\!20$	$5,\!05$	$35,\!25$	$0,\!20$	$33,\!00$
1982	$21,\!40$	$4,\!13$	$25,\!53$	$0,\!14$	27,00
1983	$27,\!30$	$4,\!59$	$31,\!89$	$0,\!18$	$30,\!00$
1984	$15,\!50$	$3,\!21$	18,71	$0,\!10$	$21,\!00$
1985	$12,\!50$	$4,\!59$	$17,\!09$	0,08	30,00
1986	17,70	$2,\!91$	$20,\!61$	$0,\!12$	19,00
1987	$15,\!50$	$3,\!67$	$19,\!17$	$0,\!10$	$24,\!00$
1988	$20,\!60$	$3,\!67$	$24,\!27$	$0,\!14$	$24,\!00$
1989	$25,\!80$	$1,\!84$	$27,\!64$	$0,\!17$	$12,\!00$
1990	$16,\!20$	$1,\!84$	$18,\!04$	$0,\!11$	$12,\!00$
1991	$25,\!10$	$2,\!91$	$28,\!01$	$0,\!16$	$19,\!00$
1992	$11,\!10$	$3,\!83$	$14,\!93$	0,07	39,00
1993	$25,\!10$	$3,\!82$	$28,\!92$	$0,\!16$	$25,\!00$
1994	$24,\!30$	$3,\!06$	$27,\!36$	$0,\!16$	20,00
1995	$38,\!30$	$3,\!82$	$42,\!12$	$0,\!25$	$25,\!00$
1996	$64,\!90$	$3,\!82$	68,72	$0,\!42$	$25,\!00$
1997	$80,\!30$	$4,\!13$	$84,\!43$	$0,\!53$	$27,\!00$
1998	$84,\!10$	$3,\!87$	$87,\!97$	$0,\!55$	$25,\!30$
1999	$74,\!20$	$3,\!82$	78,02	$0,\!49$	$25,\!00$
2000	$71,\!90$	$3,\!06$	$74,\!96$	$0,\!47$	20,00
2001	$96,\!40$	$3,\!21$	$99,\!61$	$0,\!63$	$21,\!00$
2002	$112,\!00$	$2,\!60$	$114,\!60$	0,73	$17,\!00$
2003	84,80	$2,\!42$	$87,\!22$	$0,\!55$	$15,\!80$
2004	$99,\!40$	$0,\!16$	$99,\!56$	$0,\!65$	$1,\!05$
2005	$45,\!60$	$3,\!37$	$48,\!97$	$0,\!30$	$22,\!00$
2006	$30,\!29$	1,02	$31,\!31$	$0,\!20$	$6,\!65$
2007	$15,\!91$	0,74	$16,\!65$	$0,\!10$	$4,\!82$
2008	$30,\!45$	$0,\!88$	$31,\!33$	$0,\!20$	5,74
2009	38,71	$1,\!17$	$39,\!87$	$0,\!25$	$7,\!62$
2010	41,92	1,47	43,40	0,27	9,64

Tabelle A.2.: Emissionen Sellafield 1971 - 2010

Jahr	Luftgetragen $\frac{kg}{a}$	Flüssig $\frac{kg}{a}$	Summe $\frac{kg}{a}$	Flüssig $\frac{TBq}{a}$	Luftgetragen $\frac{GBq}{a}$
1966	0,0121	0,0924	0,1045	0,000604	0,079
1967	0,0352	0,266	0,3012	0,00174	$0,\!23$
1968	$0,\!118$	0,909	1,027	0,00594	0,77
1969	$0,\!119$	0,918	1,037	0,006	0,78
1970	0,078	$0,\!603$	$0,\!681$	0,00394	$0,\!51$
1971	0,214	$1,\!62$	$1,\!834$	0,0106	$1,\!4$
1972	0,306	$2,\!34$	$2,\!646$	0,0153	2
1973	0,291	2,2	$2,\!491$	0,0144	$1,\!9$
1974	0,841	6,43	7,271	0,042	5,5
1975	0,78	5,95	6,73	0,0389	5,1
1976	0,474	$3,\!64$	4,114	0,0238	3,1
1977	0,337	6,85	7,187	0,0448	2,2
1978	1,53	10,3	11,83	0,0671	10
1979	1,13	11,1	12,23	0,0726	7,4
1980	2,6	13,6	16,2	0,089	17
1981	1,5	15,6	17,1	0,102	9,8
1982	2,29	18,4	20,69	0,12	15
1983	3,21	24,9	28,11	0,163	21
1984	4,13	27,8	31,93	0,182	27
1985	3,21	45,9	49,11	0,3	21
1986	1,68	35,6	37,28	0,233	11
1987	2,14	49,1	51,24	0,321	14
1988	3,21	30,9	34,11	0,202	21
1989	4,13	40,1	44,23	0,262	27
1990	2,70	0G 0 0	52,75	0,327	18
1991	3,52	69,6 72.2	73,12	0,455 0,470	23
1992	1,08	(3,3	14,98	0,479	11
1995	1,00	90,0 171.00	100,33 174,91	0,040 1 1 2	10 21.00
1994	3,21	171,00 234.00	174,21 238.00	1,12 1.52	21,00 32.00
1995	4,90 5.81	254,00 250,00	258,90 264.81	1,55	32,00
1990	2.40	240.00	204,01 251,40	1,09	16 30
1008	2,49 2.20	249,00 273.00	251,49 275,20	1,03 1.78	15,00
1999	2,20	279,00 279,00	280,29	1,70	7 21
2000	0.94	215,00 208,00	200,10 208,94	1,36	6.12
2000	0,68	184.00	184 68	1,00	4.45
2002	0.83	203.00	203.83	1.33	5.42
2003	0.79	196.00	196.79	1.28	5.19
2004	0.80	214.00	214.80	1.40	5.21
2005	1.01	217.26	218.27	1.42	6.58
2006	0.95	201.96	202.91	1.32	6.20
2007	2.75	209.61	212.36	1.37	18.00
2008	1.09	159.12	160.21	1.04	7.14
2009	0.74	166.77	167.51	1.09	4.82
2010	0,76	211,14	211,90	1,38	4,95
2011	0,76	194,31	195,07	1,27	4,95

Tabelle A.3.: Emissionen Le Hague 1966 - 2011

Station	Cast	Datum	Uhrzeit	Position Lat	Position Lon
204	1	15.08.11	01:54	$86^{\circ}14,39'$ N	$59^{\circ}17,\!62'$ E
218	7	22.08.11	11:13	$89^{\circ}57,\!84'$ N	$150^{\circ}49,07' {\rm ~E}$
226	3	28.08.11	15:43	$87^{\circ}17,07'$ N	$165^{\circ}15,97' { m W}$
235	6	02.09.11	21:03	$83^{\circ}1,\!80'$ N	130°2,34' W
254	1	13.09.11	01:55	83°19,25′ N	$125^{\circ}9,99' {\rm ~E}$

Tabelle A.4.: Stationeninformationen

Tabelle A.5.: WWI Lösung A38

_

Glas leer mit Deckel	30,3227	g
+ 3ml NaHSO3 frisch		
+ 0,2 ml NaOH 7M	$33,\!7868$	g
+ca. 0,1 g WW-Iod	$33,\!8917$	g
+ 0,2 ml NaOH 7M	$34,\!2119$	g
Gesamtmasse Lsg.	3,8892	g
Eiw. WW-lod	0,1049	g
WW-Iod Konzentration	$26,\!97$	m mg/g

Tabelle A.6.: WWI Lösung A39

Glas leer mit Deckel	$29,\!1963$	g
+ 3ml NaHSO3 frisch		
+ 0,2 ml NaOH 7M	$32,\!66$	g
+ca. 0,1 g WW-Iod	32,7667	g
+ 0,2 ml NaOH 7M	$33,\!0913$	g
Gesamtmasse Lsg.	3,895	g
Eiw. WW-Iod	0,1067	g
WW-Iod Konzentration	$27,\!39$	m mg/g



Abbildung A.1.: Verschiedene Färbungen der eluierten Fraktionen

Proben 2011]	Proben 200	1
Tiefe [m]	$^{129}\mathrm{I}~\frac{Atome}{Liter}$	±	Tiefe [m]	$^{129}\text{I}\ \underline{Atome}\ \underline{Liter}$	±
300	$1,\!6E\!+\!09$	3,1E+04	300	3,10E+08	1,00E+07
800	1,3E+09	2,5E+04	500	2,00E+08	1,00E+07
1700	<ekg< td=""><td><ekg< td=""><td>1000</td><td>8,70E+07</td><td>5,00E + 06</td></ekg<></td></ekg<>	<ekg< td=""><td>1000</td><td>8,70E+07</td><td>5,00E + 06</td></ekg<>	1000	8,70E+07	5,00E + 06
2500	6,7E+06	6,7E+03	2500	3,00E+06	2,00E+06
3500	8,2E+06	6,5E+03	3500	3,00E+06	4,00E+06
3902	<ekg< td=""><td><ekg< td=""><td></td><td></td><td></td></ekg<></td></ekg<>	<ekg< td=""><td></td><td></td><td></td></ekg<>			

 Tabelle A.7.: Makarov Bassin [Alfimov et al., 2004]

 Proban 2011

Tabelle A.8.: Nordpol [Alfimov et al., 2004]Proben 2011Proben 2001

Proben 2011			Proben 2001		
Tiefe [m]	$^{129}\mathrm{I}\ \frac{Atome}{Liter}$	±	Tiefe [m]	$^{129}\mathrm{I}~\frac{Atome}{Liter}$	±
5	3,7E+09	6,8E+04	5	1,71E+09	8,00E+07
250-278	2,3E+09	4,3E+04	300	4,10E+08	3,00E+07
750	$2,\!6E\!+\!09$	4,8E+04	500	4,40E+08	2,00E+07
1800	2,9E+08	8,9E+03	1000	3,70E + 08	2,00E+07
2500	6,8E+07	7,1E+03	2500	$3,\!60\mathrm{E}\!+\!07$	4,00E+06
4238	<ekg< td=""><td><ekg< td=""><td>3900</td><td>7,00E+06</td><td>1,00E+06</td></ekg<></td></ekg<>	<ekg< td=""><td>3900</td><td>7,00E+06</td><td>1,00E+06</td></ekg<>	3900	7,00E+06	1,00E+06

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe, und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahren gewesen ist.

Unterschrift