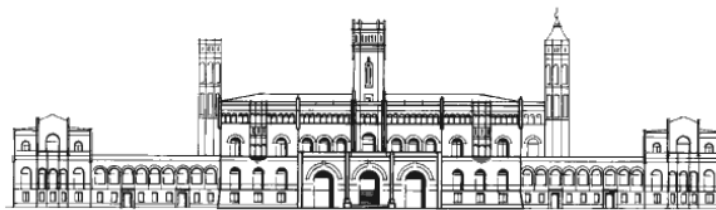




Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Fakultät für Mathematik und Physik

Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover



---

# **Bestimmung der Isotopenverhältnisse und Speziation von Iod-129/Iod-127 in Umweltproben aus Sellafield und Umgebung**

---

## **Masterarbeit**

eingereicht von

**Janina Molkenthin**

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Zweitprüfer: Prof. Dr. Georg Steinhauser

Hannover, den 26. August 2020



## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Masterarbeit 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 Prüfungsverfahrens gewesen ist.

---

Ort, Datum

Janina Molkenthin



## Kurzzusammenfassung

**Schlagwörter: Meerwasser, Sellafield, Iod-129/Iod-127-Verhältnisse, Speziation von Iod, IC-ICP-MS, AMS**

Iod-129 ist mit einer Halbwertszeit von 15,7 Millionen Jahren das langlebigste radioaktive Iodisotop. Zunächst in großen Mengen insbesondere durch atmosphärische Kernwaffentests freigesetzt, wird das heutige Inventar hauptsächlich durch Wiederaufbereitungsanlagen wie in La Hague (FR) und Sellafield (GB) bestimmt, wobei 90% des I-129 in flüssiger Form emittiert werden. Durch diese Emissionen wird das natürliche I-129/I-127-Verhältnis kontinuierlich erhöht. Im prä nuklearen Zeitalter lag das Verhältnis für marine Proben im Bereich  $10^{-12}$ , ist aber durch konstante Freisetzungen von I-129 seit den 1950er Jahren auf bis zu  $10^{-6}$  gestiegen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Entwicklung des I-129/I-127-Verhältnisses weiter zu verfolgen und Erkenntnisse über die Speziation beider Isotope in Meerwasser zu gewinnen.

Direkt vor der Wiederaufbereitungsanlage in Sellafield (GB) und aus der näheren Umgebung wurden Wasserproben zur Analyse entnommen, um Veränderungen in der Umwelt festzustellen. Mittels Messungen per Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), einer Kopplung aus ICP-MS und Ionenchromatographie (IC) sowie Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) wurden Isotopenverhältnisse im Bereich  $10^{-6}$  und I-129-Konzentrationen von  $10^{-11}$  g/kg bis  $10^{-10}$  g/kg gefunden. Um eine detaillierte Aussage über die chemischen Prozesse in den küstennahen Regionen treffen zu können, wurden die vorliegenden Iodspezies untersucht. Bezüglich I-127 ergaben sich Iodat/Iodid-Verhältnisse zwischen 0,18 und 2,4 und bezüglich I-129 zwischen 0,24 und 0,87. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass zwischen den Iodisotopen Unterschiede in den chemischen Spezies vorliegen. Im Hinblick auf die Auslässe aus den Wiederauf-

bereitungsanlagen kann daher von einem noch nicht erreichten chemischen Gleichgewicht der Isotope gesprochen werden.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Auswirkung unterschiedlicher Arten der Lagerung auf die chemische Speziation des Iods in Meerwasserproben. Dafür wurde über drei Monate ein Lagerungsexperiment mit Proben aus der Nordsee durchgeführt. Ein Anstieg des Iodat/Iodid-Verhältnisses war bei Proben zu verzeichnen, die Tageslicht ausgesetzt waren. Verschiedene Lagerungstemperaturen von  $-18^{\circ}\text{C}$  bis  $+18^{\circ}\text{C}$  hatten keinen deutlichen Einfluss auf die Spezies. Eine Stabilisierung war durch Zugabe von Natriumhydroxid möglich.

## Abstract

**Keywords: seawater, Sellafield, Iodine-129/Iodine-127 ratios, speciation of iodine, IC-ICP-MS, AMS**

With a half life of 15.7 million years, I-129 is a long-lived radioactive iodine isotope. Initially, large amounts were released through nuclear weapon testing, whereas today the global I-129 inventory is influenced by reprocessing plants as they can be found in La Hague (FR) and Sellafield (GB). Ninety percent of the I-129 is emitted in liquid form and leads to a continuous increase of the natural I-129/I-127 ratio. In the pre-nuclear age, ratios found in marine samples were in the range  $10^{-12}$ , but increased up to  $10^{-6}$  due to continuous release.

The aim of this thesis is to observe the I-129/I-127 ratios in Europe in respect of the releases from nuclear reprocessing plants and to gain detailed insight into the iodine speciation in seawater.

Water samples were taken directly in front and in the vicinity of the Sellafield reprocessing plant (GB) and analyzed to see changes in the environment. Measurements with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), a combination of ICP-MS and ion chromatography (IC) and accelerator mass spectrometry (AMS) showed isotope ratios in the range of  $10^{-6}$  and I-129-concentrations ranging from  $10^{-11}$  g/kg to  $10^{-10}$  g/kg. To be able to make detailed statements about the chemical processes in the coastal area, the present iodine species were examined. Regarding I-127, iodate/iodide ratios between 0.18 and 2.4 were found, regarding I-129, values between 0.24 and 0.87 were measured. The results show that the isotopes differ regarding the chemical species. With regard to the emissions from the reprocessing plants, the chemical equilibrium of the isotopes hasn't been reached yet.

Another part of this thesis deals with the impact of different kinds of storage on the chemical speciation of seawater samples. A storage experiment with samples from the North Sea has been conducted for three months. A rise in the

iodate/iodide ratio was observed for samples which were exposed to daylight. Varying storage temperatures from  $-18^{\circ}\text{C}$  to  $+18^{\circ}\text{C}$  didn't show an effect on the species. Stabilization was possible by addition of sodium hydroxide.



# Inhalt

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 Einleitung</b> .....   | <b>11</b> |
| <b>2 Theorie</b> .....  | <b>14</b> |
| 2.1 Iod .....   | 14        |
| 2.1.1 Iod – Eigenschaften, Vorkommen, Anwendungen .....                 | 14        |
| 2.1.2 Iod in Gewässern .....  | 17        |
| 2.1.3 Iodisotope.....   | 18        |
| 2.2 Wiederaufbereitung in Sellafield .....                              | 21        |
| 2.2.1 Nuklearkomplex Sellafield .....                                   | 21        |
| 2.2.2 Wiederaufbereitung mittels PUREX-Verfahren .....                  | 22        |
| 2.3 Geräte und Methoden zur Iodanalyse .....                            | 23        |
| 2.3.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)..... | 23        |
| 2.3.2 Ionenchromatographie (IC).....                                    | 24        |
| 2.3.3 Kopplung IC-ICP-MS.....   | 25        |
| 2.3.4 Beschleunigermassenspektrometrie (AMS).....                       | 26        |
| 2.4 Vorbehandlung und Konservierung von Wasserproben .....              | 27        |
| <b>3 Entnahme und Handhabung der Proben</b> .....                       | <b>29</b> |
| 3.1 Proben aus der Nordsee.....   | 29        |
| 3.1.1 Probenahme.....   | 29        |
| 3.1.2 Aufbereitung.....   | 31        |
| 3.1.3 Lagerungsexperiment.....  | 32        |
| 3.1.4 Probenvorbereitung und Messungen.....                             | 35        |
| 3.2 Proben aus Sellafield und Umgebung .....                            | 37        |
| 3.2.1 Probenahme.....   | 37        |
| 3.2.2 Aufbereitung und Lagerung .....                                   | 39        |
| 3.2.3 Probenvorbereitung und Durchführung der Messungen .....           | 39        |
| <b>4 Ergebnisse und Diskussion</b> .....                                | <b>47</b> |
| 4.1 Lagerungsexperiment mit Nordseewasser .....                         | 47        |
| 4.2 Wasserproben aus der Umgebung von Sellafield.....                   | 54        |
| 4.2.1 I-127-Konzentrationen .....                                       | 54        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.2.2 Iodat/Iodid-Verhältnisse .....                          | 57        |
| 4.2.3 I-129/I-127-Verhältnisse und I-129-Konzentrationen..... | 62        |
| <b>5 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>                    | <b>67</b> |
| <b>6 Anhang .....</b>   | <b>69</b> |
| 6.1 Verwendete Geräte und Materialien .....                   | 69        |
| 6.2 Ergänzende Informationen zu den Probenahmen.....          | 69        |
| 6.3 Ergänzende Informationen zu den Messungen.....            | 77        |
| <b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>                            | <b>79</b> |
| <b>Abbildungsverzeichnis .....</b>                            | <b>80</b> |
| <b>Tabellenverzeichnis.....</b>                               | <b>82</b> |
| <b>Literaturverzeichnis.....</b>                              | <b>83</b> |
| <b>Danksagung .....</b>                                       | <b>87</b> |

## 1 Einleitung

Jeder Mensch ist auf natürliche Weise ionisierender Strahlung ausgesetzt. Sie existiert in Form von kosmischer und terrestrischer Strahlung oder wird von Radionukliden emittiert, die über die Atemluft und die Nahrung aufgenommen werden. Durch anthropogene (menschlich verursachte) Quellen wie Kernwaffentests, Reaktorunfälle und Abfälle aus kerntechnischen Anlagen steigen die Anzahl und die Konzentration künstlich erzeugter Radionuklide in der Umwelt und tragen zu einer zusätzlichen Strahlenbelastung bei. Eine Erhöhung der Strahlenbelastung des Menschen kann mit einer ebenfalls erhöhten Wahrscheinlichkeit zum Auftreten gesundheitlicher Folgen, zu denen beispielsweise Krebserkrankungen gehören, führen.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem Isotop Iod-129 und seiner Ausbreitung in der Umwelt. Iod ist ein sehr mobiles Element, das sowohl in der Luft, im Wasser als auch im Boden vorkommt. Es ist ein für Mensch und Tier wichtiges Spurenelement, das die Schilddrüse zur Produktion von Hormonen benötigt. Wird viel radioaktives Iod aufgenommen, erhöht sich aufgrund einer möglichen Akkumulation das Risiko für Schilddrüsenkrebs.

I-129 wird auf natürliche Weise durch Spallationsreaktionen und Spontanspaltung von Actiniden, hauptsächlich U-238, erzeugt, aber auch bei Kernwaffenexplosionen und Reaktorunfällen freigesetzt [Michel,2012]. Heutzutage sind Anlagen zur Wiederaufbereitung von abgebrannten Brennstäben wie in La Hague (FR) am Ärmelkanal und in Sellafield (GB) an der Irischen See die größten Emittenten für I-129 in Europa (Abb.1) [Snyder,2010; Hou,2000; Aladahan,2000; Steinhauser,2014]. Neunzig Prozent werden in flüssiger Form direkt ins Meer abgegeben [Tosch,2010; Michel,2012].

In der Radioökologie wird statt des Gehalts an I-129 oft das Verhältnis zum stabilen I-127 angegeben, da die Menge an I-127 abhängig von der Art des Gewässers ist, aber sich insgesamt kaum ändert. Durch den Vergleich mit stabilem Iod



**Abb. 1: Lage der Wiederaufbereitungsanlagen in Sellafield (GB) und La Hague (FR).**  
[erstellt mit OpenStreetMap]

in der Umgebung kann die vorliegende I-129-Konzentration besser beurteilt werden. Untersuchungen an marinen Sedimenten haben ergeben, dass das Isotopenverhältnis im prä nuklearen Zeitalter noch im Bereich  $10^{-12}$  lag [Fehn, 1986; Moran, 1998], wohingegen heutzutage Werte von bis zu  $10^{-6}$  zu verzeichnen sind [Hölzer, 2018].

Am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS) ist die Forschung zu I-129 in der Umwelt eines der Hauptinteressengebiete und war Thema zahlreicher Veröffentlichungen, z.B. [Szidat, 2000; Ernst, 2003; Tosch, 2010; Daraoui, 2012; Raiwa, 2013; Schwinger, 2014; Daraoui, 2016; Köhler, 2020]. Dabei wurden zumeist nur die vorliegenden I-129/I-127-Verhältnisse betrachtet, jedoch seltener die chemischen Spezies, in denen die Isotope vorliegen. Um ein Gesamtbild über die Chemie des Iods im Meerwasser zu erhalten, wird in dieser Arbeit auch auf die Speziation eingegangen. Im Rahmen einer Doktorarbeit wurden Wasserproben in der Umgebung von La Hague genommen [Hölzer, 2018]. Ziele waren zum einen die Bestimmung der I-129/I-127-Isotopenverhältnisse für Gesamtiod sowie für die Iodid- und Iodatfraktionen und die Berechnung der I-129-

## 1 Einleitung

Konzentrationen, zum anderen eine Speziation der Proben für I-127 und I-129. Zum Vergleich wurden in dieser Arbeit Wasserproben aus Sellafield und Umgebung genommen und mit den gleichen Verfahren analysiert.

Die Proben wurden zunächst mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) gemessen, um die Konzentrationen an stabilem Iod zu bestimmen. Eine Ionenchromatographie (IC) wurde dazu genutzt, Iodid und Iodat zu trennen und aufzufangen. Diese Fraktionen sowie die unbehandelten Proben wurden anschließend für Messungen an einer Anlage für Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) vorbereitet, welche die I-129/I-127-Verhältnisse lieferten. Diese Ergebnisse wurden mit den I-127-Konzentrationen verrechnet, um die Konzentrationen und die Iodat/Iodid-Verhältnisse des radioaktiven Isotops zu bestimmen. Die Speziation für das stabile Iod erfolgte über eine Kopplung von IC und ICP-MS, bei der die IC zur Trennung und die ICP-MS zur Detektion verwendet wurde.

Oftmals liegt zwischen Probenahme und Analysen ein Zeitraum von mehreren Wochen, insbesondere, wenn der Ort der Entnahme weit entfernt ist oder noch eine Aufbereitung stattfinden muss. Je mehr Zeit vergeht, desto wahrscheinlicher ist es, dass sich die chemischen Verhältnisse nicht mehr im Ausgangszustand befinden und so die Messergebnisse verfälscht werden. Gerade Iod gilt als flüchtiges und lichtempfindliches Element. Eine gut gewählte Lagerung kann helfen, chemische Veränderungen zu verlangsamen. Um den Einfluss von Umweltfaktoren auf die beiden Hauptspezies, Iodid und Iodat, zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Lagerungsexperiment mit Wasser aus der Nordsee durchgeführt. Die Proben wurden teilweise mit Natriumhydroxid stabilisiert und unter verschiedenen Bedingungen (Raumtemperatur und Licht, Raumtemperatur (lichtgeschützt), gekühlt, tiefgekühlt) gelagert. Innerhalb von 13 Wochen wurde mehrmals das Iodat/Iodid-Verhältnis ermittelt.

## 2 Theorie

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für diese Arbeit gelegt. Es wird auf das Element Iod sowie seine Spezies und Isotope eingegangen, der Nuklearkomplex Sellafield vorgestellt, der Wiederaufbereitungsprozess von Brennstäben erläutert, die Funktionsweise der verwendeten Analysegeräte erklärt und die optimale Art der Probenlagerung behandelt.

### 2.1 Iod

#### 2.1.1 Iod – Eigenschaften, Vorkommen, Anwendungen

Iod ist im Periodensystem unter der Ordnungszahl 53 zu finden und gehört der 7. Hauptgruppe (bzw. der 17. IUPAC-Gruppe), den Halogenen, an. Der Ursprung des Namens liegt im griechischen Wort für violett, da Iod im gasförmigen Zustand diese Farbe annimmt (siehe Abb.2). Unter Normalbedingungen ( $T=0^{\circ}\text{C}$ ,  $p=1013,25\text{kPa}$ ) liegt Iod di-atomar ( $\text{I}_2$ ) und in Form von schwarzgrauen, metallisch glänzenden Blättchen vor. Aufgrund seiner hohen Elektronegativität neigt es dazu, mit vielen Elementen Verbindungen einzugehen. Beispiele hierfür sind Iodat ( $\text{IO}_3^-$ ) und Organoiodverbindungen wie Bromiodmethan. Tab.1 fasst die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften von Iod zusammen [Kahi,2014].

Schon seit dem 19. Jahrhundert wird Iod aus braunen Seealgen gewonnen. Heutzutage finden 90% der weltweiten Iodproduktion durch Extraktionen aus chilenischem Caliche (Nitratlagerungen) sowie Salzlaken in Gas- und Ölfeldern in Japan und den USA statt [Kaiho,2014].

## 2 Theorie

Tab. 1: Eigenschaften von Iod. [Kaiho, 2014]

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Atommasse               | 126,90447 u   |
| Ordnungszahl            | 53  |
| Gruppe, Periode, Block  | 17 (Halogene),<br>5, p  |
| Elektronenkonfiguration | [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup><br>2, 8, 18, 18, 7 |
| Elektronegativität      | 2,66 (Pauling)  |
| Dichte                  | 4,94 g/cm <sup>-3</sup>   |
| Schmelzpunkt            | 114 °C  |
| Siedepunkt              | 184 °C  |
| Tripelpunkt             | 113 °C  |

### Iod



Abb. 2: Kristallines Iod wird erhitzt. Die Färbung der dabei entstehenden Gase gibt dem Element seinen Namen. [seilnacht.com]

Iod kommt hauptsächlich in den Bereichen Gesundheit und Medizin, Landwirtschaft und innovative Materialien zum Einsatz [Kaiho, 2014]:

- Als Spurenelement ist Iod essentiell für die Existenz und das Wachstum von Menschen und Tieren. Es ist Bestandteil von Hormonen, die in der Schilddrüse produziert werden. Schon im Altertum war bekannt, dass die Einnahme von Seetang die Bildung eines Kropfs verhindern kann, einer Vergrößerung der Schilddrüse, die durch Iodmangel und eine damit einhergehende Schilddrüsenunterfunktion entsteht. Da Iod ausschließlich über die Ernährung aufgenommen werden kann, wird in Regionen mit geringem Iodgehalt in Böden und Trinkwasser die ausreichende Versorgung der Bevölkerung oft durch iodiertes Salz sichergestellt. Eine Überversor-

gung führt hingegen zu einer Schilddrüsenüberfunktion, bei der es zu vermehrter Hormonproduktion in der Schilddrüse und einer Beschleunigung der Stoffwechselprozesse im Körper kommt.

- Aufgrund seines hohen Atomgewichts kann Iod Röntgenstrahlen gut absorbieren und ist als Kontrastmittel geeignet. Diese Stoffe ermöglichen die Darstellung weicher Gewebe bei Röntgenuntersuchungen.
- Einige radioaktive Isotope werden in der Nuklearmedizin verwendet (siehe Kap. 2.1.3). Insgesamt gibt es weltweit mehr als 15 Arzneimittel und medizinische Produkte (Stand 2015), die radioaktives Iod beinhalten.
- Iodtinkturen (alkoholische Iodlösungen) wurden schon im frühen 19. Jahrhundert zum Desinfizieren benutzt, konnten jedoch inzwischen durch hautfreundlichere Alternativen mit Iodophoren (Iodkomplexen) wie Povidon-Iod ersetzt werden. Sie wirken gegen Bakterien (insbesondere auch Tuberkulose-Bazillen), Viren und Pilze.
- In der Landwirtschaft kommt Iod als Bestandteil von Herbiziden, Fungiziden und Insektiziden zum Einsatz.
- Die in LCDs (Flüssigkristallanzeigen) verwendeten polarisierenden Filter werden üblicherweise aus Polyvinylalkoholfilmen hergestellt, die mit Iodatomen dotiert wurden.



### 2.1.2 Iod in Gewässern

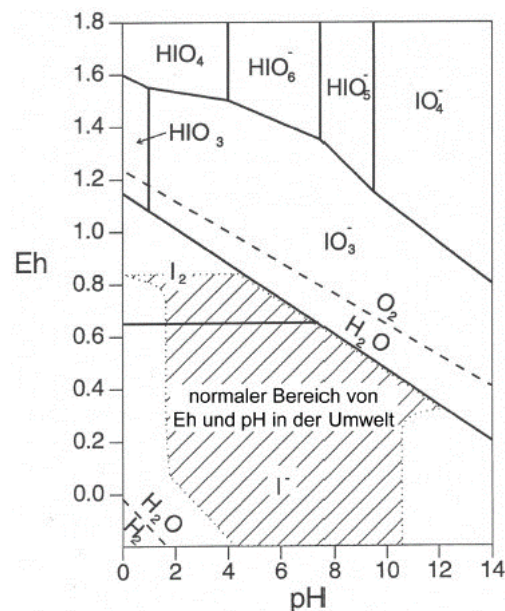
Gewässer unterscheiden sich stark bezüglich ihres Iodgehalts. Mit durchschnittlich 40 bis 60  $\mu\text{g/l}$  kommt das meiste Iod in Meeren und Ozeanen vor [Wong, 1991; Chance, 2014]. Auch im Wasser lebende Organismen nehmen Iod auf. So wurden in Fischen 0,1 bis 3,3 mg/kg, in Seegräsern und Schalentieren wie Shrimps 100 bis 200 mg/kg und in Algen sogar bis zu 350 mg/kg gefunden [Lee, 1994; Dominguez-González, 2017; Mesko, 2016; Han, 2016]. Studien zu Flüssen ergaben Werte von 3  $\mu\text{g/l}$  für die freie Natur, aber 15 bis 20  $\mu\text{g/l}$  in Stadtnähe [Whitehead, 1984]. Untersuchtes Regenwasser enthielt 1,5 bis 2,5  $\mu\text{g/l}$  [Whitehead, 1984].

Die Chemie des Iods in Wasser ist aufgrund der vielen Oxidationsstufen sehr komplex. In welcher Form es vorliegt, hängt vom Zusammenspiel diverser Umweltfaktoren wie Eh- und pH-Werten sowie dem Vorkommen von Mikroorganismen und Algen ab [Ernst, 2003; Carpenter, 2003]. Algen akkumulieren viel Iod, welches sie bei oxidativem Stress als Iodid an die Umgebung abgeben. Um welche Verbindungen es sich genau handelt, hängt von der Algenspezies ab [Fuge, 2015; Han, 2016; Giese, 1999]. Das Eh-pH-Diagramm in Abb. 2 zeigt, dass Iod an Reaktionen in der Umwelt vor allem als Iodid ( $\text{I}^-$ ) und molekulares Iod ( $\text{I}_2$ ) teilnimmt (schraffierter Bereich). Im Meer tritt Iod hauptsächlich als Iodid, Iodat ( $\text{IO}_3^-$ ) und in organischen Verbindungen auf, wobei in aeroben Gewässern Iodat die dominierende Spezies ist. Aerob bedeutet, dass gelöster Sauerstoff vorhanden ist und bestimmte chemische Reaktionen möglich sind. In sauerstoffreichen Milieus wie der Grenzschicht Wasser-Luft liegen oftmals oxidierende Bedingungen vor, wodurch sich der Eh-Wert in den höheren Bereich verschiebt und somit Iodat die thermodynamisch stabilere Form ist. Die direkte Oxidation von Iodid zu Iodat ist jedoch kinetisch gehemmt [Wong, 1991]. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass Regenwasser hauptsächlich Iodat enthält [Hou, 2009] und Iod in Flüssen größtenteils in organisch gebundener Form vorliegt [Gilfedder, 2010].

Die Erkenntnisse aus den verschiedenen Studien sind in Tab.2 zusammengefasst. Detailliertere Erklärungen zur Chemie des Iods in Gewässern finden sich beispielsweise in [Hölzer,2018] und [Köhler,2020].

**Tab. 2: Iodgehalt und dominierende Iodspezies in verschiedenen Gewässern.** Die Tabelle fasst die Ergebnisse der im Text erwähnten Studien zusammen.

| Probe                   | Iodgehalt in $\mu\text{g/l}$ | dominierende Spezies           |
|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Meerwasser              | 40 bis 60                    | aerob: Iodat<br>anaerob: Iodid |
| Flusswasser (Stadtnehe) | 15-20                        | organisch gebundenes Iod       |
| Flusswasser (Stadtnehe) | 3                            | organisch gebundenes Iod       |
| Regenwasser             | 1,5 – 2,5                    | Iodat                          |



**Abb. 2: Eh-pH-Diagramm von Iod.** Die schraffierte Fläche kennzeichnet den normalen Eh- und pH-Bereich in der Umwelt. [Klipsch,2005]

### 2.1.3 Iodisotope

Es gibt 38 nachgewiesene Iodisotope mit Massen zwischen 108 und 145, wobei nur I-127 stabil ist. Die für den Menschen aufgrund ihrer Anwendungsbereiche bedeutsamsten Radioisotope werden kurz vorgestellt und in Tab.3 aufgezählt.

I-125 und I-131 werden seit den 1950er-Jahren zu nuklearmedizinischen Zwecken eingesetzt [Kaiho,2014]. I-125 wird aus Xenon erbrütet und wurde damals für das inzwischen überholte RIA (Radioimmunassay) -Verfahren zum Nachweis kleinster Mengen einer bestimmten Substanz (z.B. Hormone) am lebenden Ob-

## 2 Theorie

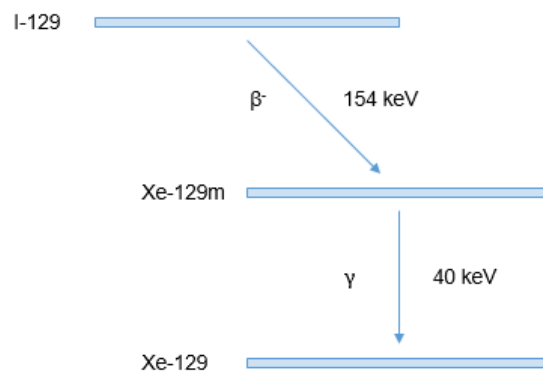
**Tab. 3: Physikalische Eigenschaften und Anwendungsbereiche ausgewählter Iodisotope.** [Kaiho, 2014]

| Isotop | HWZ    | Zerfallsart                 | Gamma- oder Röntgenenergie (Intensität) | Anwendungsbereiche                                  |
|--------|--------|-----------------------------|---|---|
| I-125  | 59,4d  | Elektroneneinfang (100%)    | 35keV (7%)                              | Nuklearmedizin                                      |
| I-129  | 15,7Ma | $\beta^-$ (100%)<br>154 keV | 40keV (100%)                            | Tracer in Umweltprozessen, retrospektive Dosimetrie |
| I-131  | 8,03d  | $\beta^-$ (100%),<br>608keV | 364keV (63%)<br>637keV (7%)             | Nuklearmedizin                                      |

jekt mittels Antigen-Antikörper-Reaktionen verwendet [Berson, 1968; Wajchenberg, 1978]. Aktuell wird I-125 als umschlossene Strahlenquelle für die interne Strahlentherapie (Brachytherapie) gebraucht, beispielsweise als I-125-"Samen" (Iod auf Silber umhüllt mit Titanium) zur inneren Anwendung bei Prostatakrebs [Stock, 1998].

Auch I-131 findet Gebrauch in der internen Strahlentherapie. Es entsteht als Nebenprodukt in nuklearen Reaktoren. Neben der kurzen Halbwertszeit ist der entscheidende Vorteil für die Medizin die Zerfallsart, da dieses Isotop sowohl eine Gamma- als auch eine Betaemission aufweist. Radioaktives Natriumiodid wird zur Behandlung von Schilddrüsenüberfunktion verwendet, da die emittierten Betaeteilchen eine passende Reichweite von 0,5 bis 2mm in Gewebe haben [Nofal, 1966]. Iod Tositumomab (I-131), ein mit I-131 markierter monoklonarer Antikörper (MoAbs), ist ein Arzneimittel für die Radioimmuntherapie [Kaminski, 2000]. Die Halbwertszeit von I-131 ist ähnlich zur biologischen Halbwertszeit von MoAbs in vivo. In der Bildgebung wurde I-131 inzwischen durch I-123 ersetzt, das Gammastrahlen geringerer Intensität aussendet [Mandel, 2001].

In der Medizin keine Anwendung findet das I-129, welches im Mittelpunkt dieser Arbeit steht. Der  $\beta$ -Strahler ist mit einer Halbwertszeit von 15,7 Millionen Jahren das mit Abstand langlebigste Iodisotop. Es zerfällt zu metastabilem Xe-129m, das eine Halbwertszeit von 8,9 Tagen hat und unter Aussendung eines  $\gamma$ -Quants in seinen Grundzustand übergeht. Das Zerfallsschema ist in Abb. 3 dargestellt.



**Abb. 3: Zerfallsschema von I-129.**

I-129 wird auf natürliche Weise durch Wechselwirkung von Xenon mit energiereichen Teilchen aus kosmischer Strahlung (Spallation) und durch Spontanspaltung von Actiniden, hauptsächlich U-238, erzeugt [Michel, 2012]. Es kommt als Tracer in Umweltprozessen zum Einsatz, beispielsweise bei der Bestimmung von Transportzeiten und -richtungen von Wassermassen im Meer [Hou, 2000; Hou, 2007]. Die retrospektive Dosimetrie ist ein weiteres Anwendungsgebiet. Die nach einem Reaktorunfall verursachte I-131-Dosis lässt sich anhand des zum Zeitpunkt der Freisetzung bekannten I-131/I-129-Verhältnisses und der Depositionsdichten des langlebigeren I-129 im Nachhinein abschätzen [Schmidt, 1998; Michel, 2005].

## **2.2 Wiederaufbereitung in Sellafield**

Wiederaufbereitungsanlagen sind heutzutage die größten Emittenten von I-129. Im Folgenden werden der Nuklearkomplex Sellafield und der dort betriebene Wiederaufbereitungsprozess kurz vorgestellt.

### **2.2.1 Nuklearkomplex Sellafield**

Der Nuklearkomplex Sellafield, ehemals Windscale, liegt in der englischen Grafschaft Cumbria, direkt an der Irischen See (Kap. 1, Abb.1). Das Gelände wurde anfangs zur Produktion von waffenfähigem Plutonium, später aber auch zur Stromerzeugung und Lagerung nuklearer Abfälle genutzt. Von 1947 an bis in die 50er Jahre wurden auf dem Gebiet mehrere kerntechnische Anlagen gebaut, unter anderem das weltweit erste kommerziell betriebene Kernkraftwerk Calder Hall (1956-2003) sowie die dazugehörige Wiederaufbereitungsanlage B205 (1964-~2020) zum Abtrennen von Uran und Plutonium aus den abgebrannten Brennstäben der Magnox (magnesium non oxidizing) - Reaktoren. Die neuere Einrichtung THORP (Thermal Oxide Reprocessing Plant) (1994-2018) diente zum Recyclen von oxidischen Brennstoffen aus britischen und ausländischen Leichtwasserreaktoren. Da ein Ausbau der Anlagen aus Kostengründen nicht möglich war, wurde entschieden, die Wiederaufbereitung nach Verarbeitung der letzten Brennstäbe einzustellen und mit dem Rückbau von Sellafield begonnen (Abb.4 und 5). Das Gelände wird weiterhin als Zwischenlager für nukleare Abfälle genutzt. Weltweit bekannt wurde die Anlage durch zahlreiche Störfälle wie einen Reaktorbrand (1957). Sellafield gehört der britischen Atomaufsichtsbehörde NDA (Nuclear Decommissioning Agency) und wird von der Gesellschaft Sellafield Ltd. betrieben [NDA,2020].



Abb. 4: Nuklearkomplex Sellafield (2019).

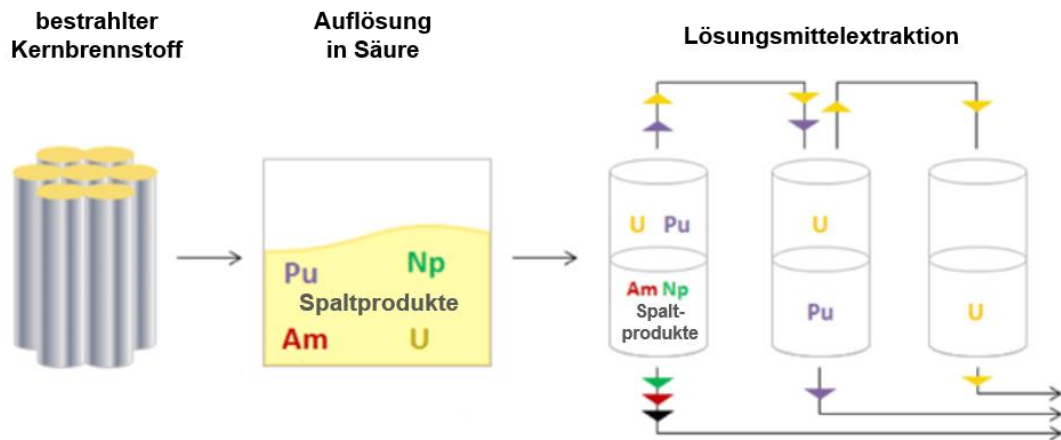


Abb. 5: Rückbau des Schornsteins von Reaktor Pile-1 in Sellafield (2019).

### 2.2.2 Wiederaufbereitung mittels PUREX-Verfahren

Bei der Wiederaufbereitung werden die Bestandteile abgebrannter Brennstäbe voneinander getrennt und teilweise wiederverwertet. Extrahierte Kernbrennstoffe können zur Herstellung neuer Brennstäbe genutzt werden, radioaktiver Abfall wie Spaltprodukte, Hüllrohr- und Strukturmaterialien müssen dagegen endgelagert werden. Allgemein verläuft das Verfahren folgendermaßen: Durch Zerkleinerung und Zusatz von Säure werden die Brennelemente in eine wässrige Lösung überführt. Anschließend können Uran und Plutonium mittels Fällung, Lösungsmittel-extraktion und Ionenaustausch von den restlichen Stoffen abgetrennt werden. In Sellafield wie auch La Hague verläuft die Wiederaufbereitung nach dem PUREX (Plutonium-Uranium-Reduction by Extraction) -Verfahren, das in Abb.6 vereinfacht dargestellt wird. Zunächst wird dabei der Brennstoff durch siedende Salpetersäure in ein Metallnitrat umgewandelt. Durch das Hinzufügen von Tri-n-butylphosphat (TBP) können die Uran- und Plutonium-Nitrate über Bildung stabiler Komplexe aus der Mutterlauge extrahiert und chemisch weiterverarbeitet werden. Festphasen bildende Spaltprodukte in der wässrigen Lösung werden durch Eindampfen abgetrennt, gasförmige und leichtflüchtige Substanzen, unter anderem I-129, gelangen dagegen in den Abgasstrom, wo sie bis auf zulässige Konzentrationen ausgefiltert werden.

## 2 Theorie



**Abb. 6: Vereinfachtes Schema des PUREX-Prozesses.** [Clark, 2018]

Weitere Informationen zu den chemischen Vorgängen sind beispielweise in [Nash, 2011] und [Zahoransky, 2015] zu finden.

### 2.3 Geräte und Methoden zur Iodanalyse

Zur Analyse der Wasserproben wurden verschiedene Geräte verwendet, deren allgemeine Funktionsweise und spezielle Rolle in dieser Arbeit kurz erklärt werden soll. Weitere Informationen zu den Messungen sind in Kapitel 3 zu finden.

#### 2.3.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

In der Massenspektrometrie werden die Moleküle der Probe ionisiert, nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt und detektiert. Um Kollisionen zwischen den Teilchen zu vermeiden, herrscht im Inneren des Geräts ein Hochvakuum. Bei der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma geschehen die Atomisierung und Ionisierung über ein Plasma, das Temperaturen bis zu 10000K erreicht. Die Ionen werden fokussiert und in einen Quadrupol geleitet, wo sie nach ihren Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen aufgetrennt und danach detektiert werden. Vorteile der Methode ICP-MS sind die niedrigen Nachweisgrenzen und

die simultane Bestimmung einer Vielzahl von Elementen innerhalb kurzer Zeit. [Kraj, 2008]

In dieser Arbeit wurde das Modell ICAP Q von THERMO FISHER SCIENTIFIC verwendet, das detailliert in [Hölzer, 2018] beschrieben wird, um die Konzentration von stabilem Iod in Wasserproben zu bestimmen. Das Auftreten von isobaren Interferenzen verhindert eine Messung von I-129, da Xe-129 anteilig im Argon vorhanden ist. Andere Verfahren, wie die in dieser Arbeit verwendete Beschleunigermassenspektrometrie (2.3.4), machen hingegen eine Abtrennung der störenden Isobaren möglich.

### **2.3.2 Ionenchromatographie (IC)**

Die Ionenchromatographie (IC) ist eine flüssigkeitschromatographische Trennmethode, die für anorganische sowie organische Ionen geeignet ist und auf dem Prinzip des Ionenaustauschs beruht. Hauptbestandteil ist eine Trennsäule mit stationärer Phase, die an ihrer Oberfläche elektrische Ladungen trägt. Diese werden durch entgegengesetzte, bewegliche Ionen eines Eluenten (mobile Phase) besetzt und können gegen andere Ionen ausgetauscht werden. Ionisch vorliegende Moleküle oder Elemente der Probe können an entsprechende Stellen binden, wodurch sie zurückgehalten (retardiert) werden. Somit entsteht eine zeitliche Trennung, wobei sich die Retentionszeit nach Dauer und Intensität dieser Wechselwirkung richtet. Bei der IC wird für eine empfindliche Registrierung der Ionen ein Leitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Da der Eluent selbst Ionen in hohen Konzentrationen enthält, wird zur Unterdrückung der Eigenleitfähigkeit zusätzlich eine Suppressorsäule verwendet. [Kraj, 2008]

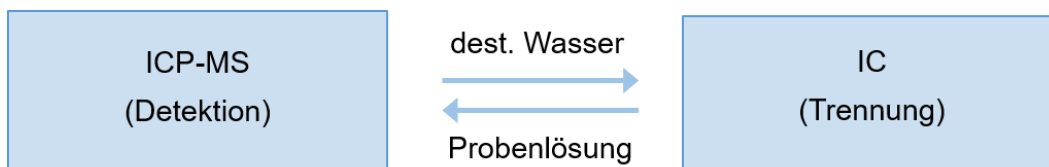
In dieser Arbeit wurde mit dem Modell DIONEX ICS-2000 von THERMO FISHER SCIENTIFIC die Separation von Iodat und Iodid durchgeführt. Trennsäule war die Anionenaustauschersäule DIONEX RFIC IONPAC AS20 (2 x 250mm) und der



Eluent KOH. In diesem Fall konkurrieren Hydroxyl- und Probeionen um die freien Ionenaustauscherplätze.

### 2.3.3 Kopplung IC-ICP-MS

In bestimmten Fällen werden die Methoden Ionenchromatographie und Massenspektrometrie miteinander kombiniert, um spezifische Fragestellungen beantworten zu können. Die IC dient dabei zur Trennung der Ionen in der Probenlösung, welche für die Detektion weiter zur ICP-MS geleitet wird. Währenddessen wird mithilfe der ICP-MS Wasser in den Suppressor der IC gepumpt, um ein Austrocknen zu verhindern. Das Schema der Kopplung wird in Abb.7 dargestellt.

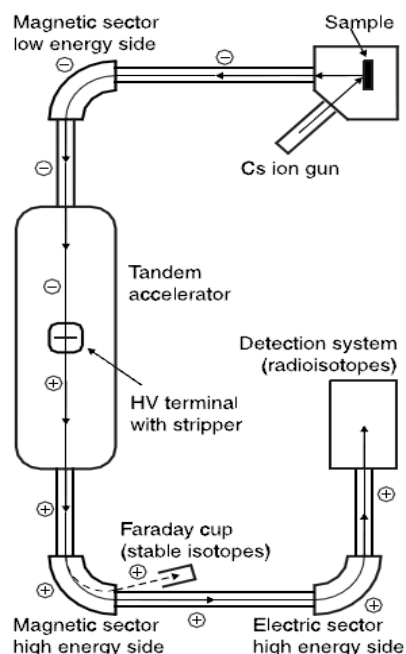


**Abb. 7: Schema der Kopplung IC-ICP-MS.**

Die Kopplung wurde zur Messung des Iodat/Iodid-Verhältnisses gewählt und nach [Hölzer,2018] realisiert. Da Meerwasser nicht nur die Hauptspezies von Iod, sondern auch viele verschiedene gelöste Anionen enthält, reicht der Leitfähigkeitsdetektor der IC für solche Messungen nicht aus. Die Ionen koeluieren teilweise und die Peaks im Chromatogramm überlappen sich. Durch die Massenselektion in der ICP-MS werden dagegen ausschließlich Signale des Iods detektiert. Ohnehin ist die Nachweisgrenze der ICP-MS wegen der Kombination aus Massenselektion und Detektionsmechanismus um ein Vielfaches besser als die der IC, jedoch ist eine Auftrennung der in der Probe enthaltenen Analyten und Spezies über den Massenanalysator nach dem induktiv gekoppelten Plasma nicht möglich. Durch eine Kopplung werden so die Vorteile beider Methoden optimal genutzt.

### 2.3.4 Beschleunigermassenspektrometrie (AMS)

In der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) werden Isotopenverhältnisse gemessen. Abb. 8 zeigt den typischen Aufbau einer AMS-Anlage mit Tandembeschleuniger. Negative Cäsium-Ionen aus einer Ionenquelle treffen dabei auf die Probe, bei der sie negative Sekundärionen auslösen, die beschleunigt werden. Ein Magnet selektiert sie nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis und lässt nur die gewünschten Ionen durch. Im darauffolgenden Beschleuniger passieren sie den sogenannten Stripper, ein Gas oder eine Folie, wo sie einige ihrer Elektronen verlieren. Die nun positiv geladenen Ionen werden durch einen zweiten Magneten nochmals nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis selektiert. Die Ionen des ausgewählten stabilen Isotops werden anschließend von einem Faraday-Detektor registriert, während die radioaktiven Komponenten eine weitere Selektion in einem elektrischen Sektor durchlaufen. Der Nachweis erfolgt beispielweise durch einen Gasionisationsdetektor. [Kraj, 2008]



**Abb. 8: Typischer Aufbau einer Massenspektrometrie-Anlage mit Tandembeschleuniger.**  
[Kraj, 2008]

## 2 Theorie

Die Messungen zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse I-129/I-127 wurden an der Beschleunigeranlage VIENNA ENVIRONMENTAL RESEARCH ACCELERATOR (VERA) in Wien durchgeführt. Basis ist ebenfalls ein Tandembeschleuniger. Ein zur Ionen-Laser-Wechselwirkung (ILIAMS) entwickelter Anbau ermöglicht die Messung von Radioisotopen im gesamten Bereich der Nuklidkarte sowie die Abtrennung von Isobaren [Steier, 2004; VERA].

### **2.4 Vorbehandlung und Konservierung von Wasserproben**

Bevor erste Analysen an Umweltproben stattfinden können, bedarf es oft einer Vorbehandlung. Wie genau diese aussieht, richtet sich nach den Forschungszielen. Bei Wasserproben sind meist entweder die gelösten oder die an Feststoffpartikeln adsorbierten Analyten von Interesse, weswegen eine Filtration vorgenommen wird. Die gelöste Fraktion passiert den Filter, während das suspendierte Material aufgefangen wird. Beruhend auf Erkenntnissen aus der Bakteriologie gilt ein Porendurchmesser von  $0,45\mu\text{m}$  als optimal. Unbehandeltes Wasser enthält häufig hohe Algen- und Bakterienkonzentrationen oder mineralische Bestandteile, in welchen die gelösten Spezies inkorporiert werden können und somit den gelösten Anteil reduzieren. Die Filtration kann mit Druck oder Vakuum durchgeführt werden. Dabei ist zu beachten, dass ein Überdruck von mehr als 0,2bar zur Zerstörung von Phytoplanktonzellen und damit zur Erhöhung der Metallkonzentration und des Gehaltes an gelösten organischen Substanzen führen kann. [Selen, 1998]

Bestenfalls sollte die Analyse unmittelbar im Anschluss an die Probenahme stattfinden. Ist dies nicht möglich, müssen die Proben, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung, konserviert werden, um Veränderungen vorzubeugen. Es werden drei Arten von Konservierung unterschieden: Kühlung, Tiefkühlung und Zugabe von Chemikalien. Bei der Kühlung treten die geringsten Veränderungen auf. Für mikrobiologische Zwecke werden Werte von  $4^{\circ}\text{C}$  bis maximal Grundwasser-

temperatur empfohlen. Beim Gefrieren kann es aufgrund von Entmischung (Gefrieranreicherung) und Ausfällung beim Überschreiten von Lösungsgleichgewichten zu Veränderungen kommen. Die Zugabe von Chemikalien sollte als letzte Möglichkeit in Betracht gezogen werden und darf keinen Einfluss auf die nachfolgenden Untersuchungen haben. [Selent, 1998]

Bei Studien zu Iod sollten die Wasserproben an einem dunklen Ort gelagert werden, da das Element lichtempfindlich reagiert. Das bedeutet, dass Iodverbindungen durch Photolyse aufgebrochen werden können; somit liegt Iod entweder als Iodid oder in Form von Radikalen vor, die weitere Reaktionen eingehen können. Die Stabilisierung kann über Zusatz einer Base, beispielsweise Natriumhydroxid (NaOH), erfolgen. [Tosch, 2012]

## **3 Entnahme und Handhabung der Proben**

In diesem Kapitel wird beschrieben, wo und wie die Proben genommen und wie sie im Labor für die Messungen vorbereitet wurden. In Kapitel 3.1 geht es um die Probenahme an der Nordsee, in Kapitel 3.2 um die Probenahme bei Sellafield.

### **3.1 Proben aus der Nordsee**

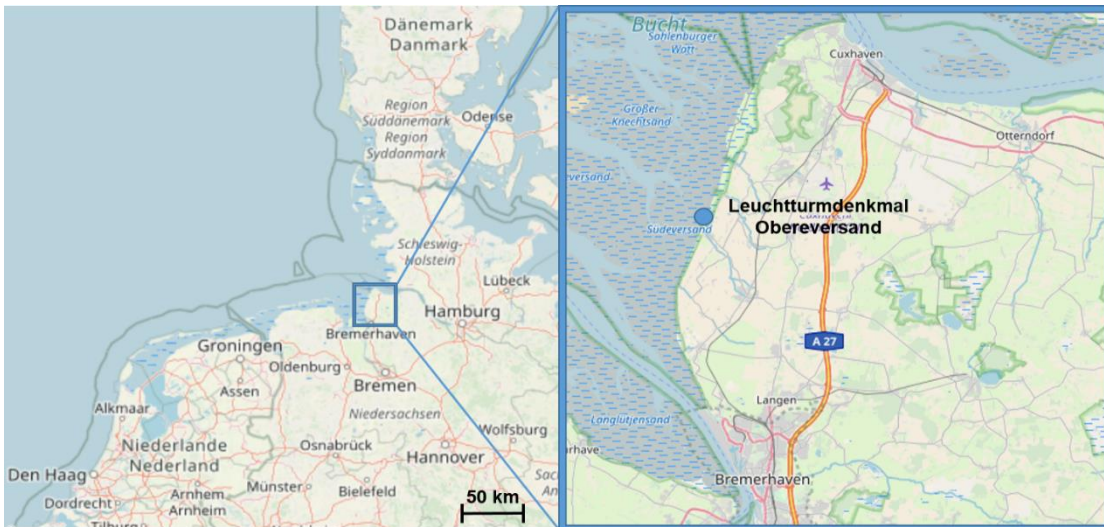
Die Art, wie Proben gelagert werden, kann chemische Reaktionen innerhalb der Proben begünstigen oder verlangsamen (siehe Kap.2.4). Auch der Faktor Zeit spielt eine Rolle. Je mehr Zeit seit der Probenahme vergangen ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass sich die Probe nicht mehr im chemischen Ausgangszustand befindet. Insbesondere für die Analyse der chemischen Speziation sind entsprechende Änderungen der Matrix oder des Analyten selbst kritisch zu betrachten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Lagerungsexperiment mit Wasser aus der Nordsee durchgeführt, um die Auswirkungen auf das Iodat-/Iodid-Verhältnis zu untersuchen.

Alle verwendeten Probengefäße wurden zuvor mit 2%-iger Salpetersäure und destilliertem Wasser gereinigt.

#### **3.1.1 Probenahme**

Die Probenahme erfolgte beim Leuchtturmdenkmal Obereversand zwischen Bremerhaven und Cuxhaven (siehe Abb.9 und 10; für Details, siehe Anhang). Ausschlaggebend für die Wahl des Ortes war, dass er weit genug von Flussmündungen entfernt liegt, da in Süßwasser ein geringerer Iodgehalt vorliegt, und Hin- und Rückfahrt innerhalb eines Tages möglich sind, um die Proben möglichst zeitnah in die vorgesehenen Lagerungsbedingungen bringen zu können. Die Fahrtzeit vom Probenahmeort zurück zum Labor in Hannover betrug etwa 2 Stunden.

### 3 Entnahme und Handhabung der Proben



**Abb. 9: Lage des Probenahmeortes an der Nordsee.** Das Leuchtturmdenkmal Obereversand bei Dorum liegt zwischen Bremerhaven und Cuxhaven. [erstellt mit OpenStreetMap]



**Abb. 10: Leuchtturmdenkmal Obereversand (2019).**

Für die Probenahme wurde eine Stelle am Steg, etwa 10 Meter entfernt vom Strand, gewählt (Abb.11). Der Boden unterhalb des Stegs war steinig und stark von Algen bewachsen. Das Wasser wurde mithilfe einer Vorrichtung von der Meeresoberfläche geschöpft (Abb.12) und in insgesamt 10 zuvor gereinigte Kautexflaschen á 2l abgefüllt, die während der Rückfahrt lichtgeschützt in einer Metallbox gelagert wurden. Zur Hälfte der Proben wurden je zwei NaOH-Pellets hinzugefügt.

### 3 Entnahme und Handhabung der Proben



**Abb. 11: Probenahmestelle beim Leuchtturmdenkmal Obversand.** Die Proben wurden auf der rechten Seite des Stegs entnommen.



**Abb. 12: Entnahme der Proben.** Als Hilfsmittel wurde eine Metallstange benutzt, an deren Ende eine Kautexflasche befestigt ist.

#### 3.1.2 Aufbereitung

Bei Probenahmen kann kaum verhindert werden, dass auch Sand, Erde sowie allerlei Mikroorganismen in die Auffanggefäße geschwemmt werden. Ein Großteil davon kann durch Filtrieren eliminiert werden.

Von den insgesamt 20l Wasser wurden je 8l mit und ohne NaOH filtriert. Dazu wurde eine saubere Kautexflasche in einen Exsikkator gestellt (Abb. 13). Eine Nutsche, deren Hals mit Parafilm eingewickelt worden ist, wurde in die obere Öffnung des Deckels gesteckt. In die Nutsche wurde Filterpapier gelegt. Es hat sich herausgestellt, dass ein Filter mit einem Rückhaltebereich von 0,45 bis 0,7µm (Glasfilter Rotilabo®, Typ CR263, ROTH) am besten geeignet ist. Durch das Anlegen eines niedrigen Vakuums, appliziert durch ein Pumpsystem, wurde die Durchflussrate erhöht. Das Wasser wurde solange gleichmäßig eingefüllt, bis der Bodensatz erreicht wurde, welcher durch Schütteln aufgeschwemmt und

### 3 Entnahme und Handhabung der Proben

ebenfalls zugegeben wurde. Der Filter wurde mit einem Spatel entnommen, eingetütet, eingeschweißt und im Kühlschrank gelagert, um für mögliche spätere Analysen zur Verfügung zu stehen (Abb. 14). Anschließend wurden die leere Flasche, der Spatel und die Nutsche gereinigt und der Vorgang konnte von Neuem beginnen.



**Abb. 13: Aufbau zum Filtrieren der Proben.**



**Abb. 14: Filtrierte Probe und Filterpapier.** Das Filterpapier steht für mögliche weitere Analysen zur Verfügung.

#### 3.1.3 Lagerungsexperiment

Für das Experiment wurden vier verschiedene Lagerungsbedingungen ausgewählt:

- bei Raumtemperatur (RT), auf der Fensterbank
- bei Raumtemperatur, lichtgeschützt (RT\_Ig), in einem Schrank
- gekühlt (Kü), im Kühlschrank
- tiefgekühlt (TKü), im Gefrierfach



### *3 Entnahme und Handhabung der Proben*

Da Iod ist ein flüchtiges und lichtempfindliches Element ist, wurde die Hypothese aufgestellt, dass die größten Veränderungen in den Spezies bei Einwirkung von Wärme und Licht stattfinden. Für die gekühlten und tiefgekühlten Proben wurden dagegen geringere Schwankungen erwartet.

Gemessen wurde nach Beginn der Lagerung nach einer, zwei, vier, neun und dreizehn Wochen. Die folgenden Schritte wurden jeweils für die bereits filtrierten Proben mit und ohne NaOH-Zusatz ausgeführt und werden in Abb. 15 verdeutlicht. Vor der Aufteilung auf verschiedene Lagerungsorte (in Woche 0) wurde eine Nullmessung durchgeführt: Per Dreifachmessung wurde das Iodat/Iodid-Verhältnis des Wassers aus einer der Flaschen bestimmt. Dann erfolgte eine Abfüllung der Proben in 100ml-Flaschen, wobei für jeden geplanten Messdurchgang (pro Lagerungsbedingung, pro Woche) drei Flaschen vorbereitet wurden, um einzelne Messfehler durch die Mehrfachbestimmung ausschließen und später den Mittelwert nehmen zu können. Die insgesamt 60 Flaschen wurden anschließend unter den jeweiligen Bedingungen eingelagert. Aufgrund langer Messzeiten mussten die Messungen auf mehrere Wochentage verteilt werden. In jeder Woche wurden montags die RT-Proben gemessen, dienstags die RT\_Ig-Proben, mittwochs die Kü-Proben und donnerstags die TKü-Proben.

Mit einer Flasche á 2l wurde ein „Worst Case“-Szenario nachgestellt: Die Wasserprobe wurde ohne jegliche Aufbereitung auf eine Fensterbank gestellt, um sie Umwelteinflüssen wie Wärme und Sonneneinstrahlung auszusetzen, und erst nach 13 Wochen gemessen.

3 Entnahme und Handhabung der Proben

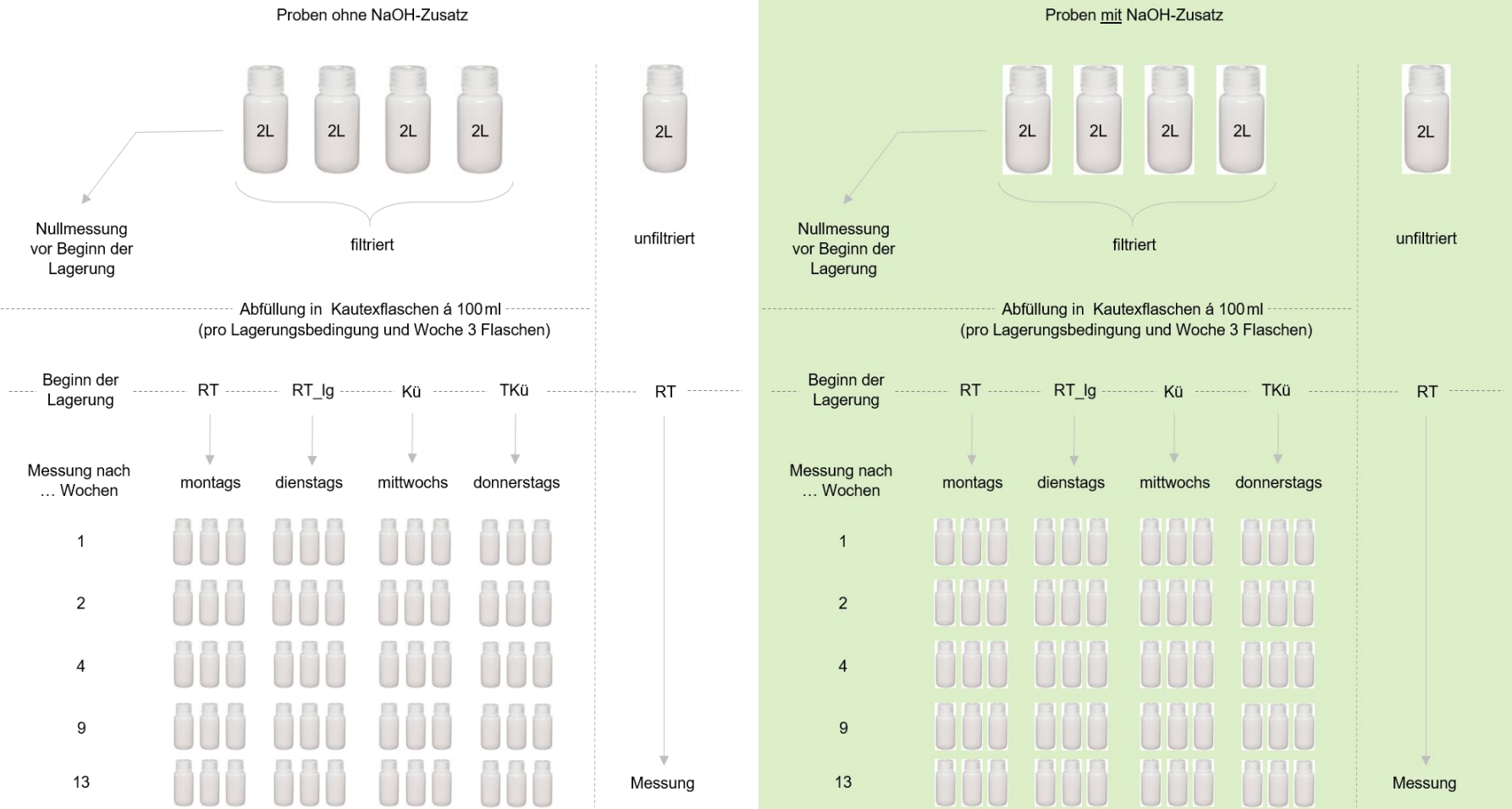
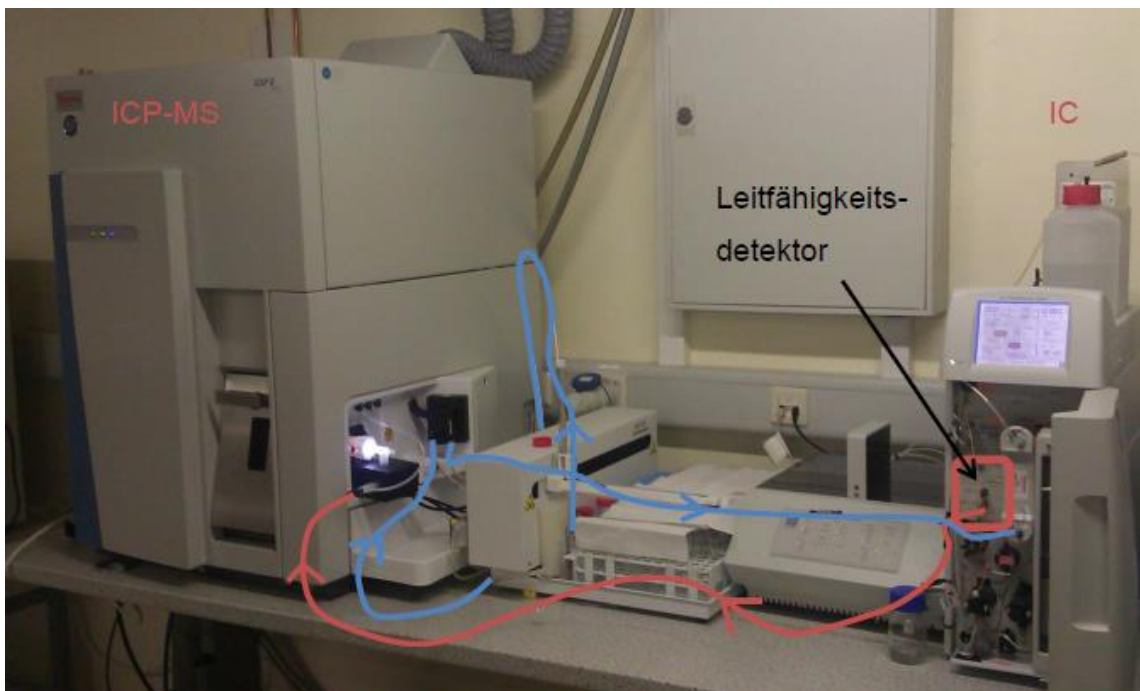


Abb. 15: Design des Lagerungsexperiments. Proben ohne (links) und mit (rechts) NaOH-Zusatz wurden parallel gemessen.

### 3.1.4 Probenvorbereitung und Messungen

Um das Iodat/Iodid-Verhältnis zu messen, wurde die IC mit der ICP-MS gekoppelt (Abb. 16) [Hölzer, 2018]. Der Probenschlauch der IC wurde mit dem Zerstäuber der ICP-MS verbunden. Mit dem Autosampler der ICP-MS wurde zeitgleich destilliertes Wasser durch den Suppressor der IC gepumpt, um ein Austrocknen zu verhindern.



**Abb. 16: Kopplung der IC (rechts) mit der ICP-MS (links).** Die Probenlösung (rot) läuft von der IC in den Probeneinlass der ICP-MS, während mithilfe der Pumpe der ICP-MS destilliertes Wasser (blau) in den Suppressor der IC geleitet wird. [Hölzer,2018]

Vor Beginn der Versuchsreihe wurde zunächst eine Kalibrierung mit jeweils fünf Iodid- und Iodatstandards (0,5ppb, 1ppb, 5ppb, 10ppb, 20ppb) vorgenommen. Die Meerwasserproben wurden zur Verringerung der Salzfracht im Verhältnis 1:5 mit destilliertem Wasser verdünnt, um einerseits dadurch auftretende Schäden zu minimieren und andererseits Peakverschiebungen im Chromatogramm zu

### 3 Entnahme und Handhabung der Proben

vermeiden. Für alle Messungen wurden Vials (Probengefäße) mit einem Fassungsvermögen von 5ml verwendet. Zwischen zwei Proben wurde immer ein Blank (destilliertes Wasser) gesetzt, um potentiellen Memoryeffekten entgegenzuwirken.

Um konstante Messbedingungen und somit auch ein stabiles Signal zu erhalten, wurde nach Einschalten der Pumpe an der IC bzw. nach Start des Plasmas an der ICP-MS eine gewisse Zeit zum Equilibrieren verwendet. Das erneute Befechten und Ausrichten der stationären Phase der IC wurde durch Anlegen einer langsamen Flussrate für eine Stunde erreicht. Das sogenannte Einbrennen des Plasmas, entsprechend dem Erreichen einer konstanten Plasmatemperatur, benötigte eine halbe Stunde. An beiden Geräten wurden über die Programme Chromeleon bzw. Qtegra die in Tab.4 aufgeführten Parameter eingestellt und die Messsequenzen erstellt. Die Messdauer betrug 24,5 Minuten, inklusive einer vorangestellten 10-minütigen Equilibrationszeit, während derer die Probenschleife mit der Probenlösung gefüllt wurde. Der anschließende Trennvorgang verlief mit KOH-Gradienten, beginnend bei 1 mmol KOH über 10mmol ab der 17. Minute bis hin zu 50mmol (Tab.5).

**Tab. 4: Starteinstellungen an der IC.**

| Parameter            | Wert       |
|----------------------|------------|
| Data Collection Rate | 5          |
| Pump Flowrate        | 0,25ml/min |
| Strom Suppressor     | 31 mA      |
| Heater               | 30 °C      |
| c (KOH)              | 1 mM       |

**Tab. 5: KOH-Gradient an der IC.**

| Zeit in min | c (KOH) in mmol |
|-------------|-----------------|
| -10         | 1               |
| 0           | 1               |
| 7           | 10              |
| 13,5        | 50              |
| 14,5        | 50              |

### *3 Entnahme und Handhabung der Proben*

Nach Erreichen der optimalen Messbedingungen wurden die Geräte über Schlauchverbindungen gekoppelt. Die Messung wurde zuerst an der IC und zwei Minuten später an der ICP-MS gestartet, da erst nach dieser Zeit die Probe durch den Verbindungsschlauch gelangt und beim Zerstäuber angekommen ist. Die Software Qtegra zeigt die Echtzeitsignale von Iod und Xenon in einem Chromatogramm an.

## **3.2 Proben aus Sellafield und Umgebung**

Im Rahmen einer vergangenen Arbeit, durchgeführt von Alex Hölzer, wurden Wasserproben nahe La Hague genommen, um den Einfluss der Wiederaufbereitungsanlage auf das I-129/I-127-Verhältnis zu betrachten [Hölzer, 2008]. Die gleichen Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit für Proben aus Sellafield und Umgebung durchgeführt.

### **3.2.1 Probenahme**

Der Nuklearkomplex Sellafield liegt im Nordwesten Englands, direkt an der Irischen See. Innerhalb von drei Tagen wurden insgesamt 18 Orte angefahren (siehe Abb. 17 und 18; für Details, siehe Anhang), 16 davon südlich der Anlage gelegen. Es wurde nicht ausschließlich das Meer beprobt, sondern auch Flüsse und ein See. An allen Standorten wurde oberflächennah Wasser entnommen, an einigen auch Sediment und Algen, welche jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht analysiert worden sind. Jeweils zwei Kautexflaschen mit je 1 Liter Fassungsvermögen wurden randvoll mit Wasser befüllt; eine Flasche wurde zur Stabilisation mit NaOH versetzt. Die Algen wurden per Hand aufgesammelt, eingetütet und in verschließbaren Plastikeimern aufbewahrt.

### 3 Entnahme und Handhabung der Proben



**Abb. 17: Lage der Probenahmeorte an der Irischen See.** Die Nummerierung richtet sich nach der zeitlichen Reihenfolge der Entnahme. [erstellt mit OpenStreetMap]

Zur Entnahme des Sediments wurde ein Stechrohr verwendet (Abb. 19). Das Sediment wurde herausgedrückt, eingetütet und ebenfalls in Plastikemern aufbewahrt.



**Abb. 18: Beispielhafter Probenahmeort.** (15, Knott End-on-Sea).



**Abb. 19: Entnahme von Sediment.** Es wurde ein Stechrohr benutzt.



### 3 Entnahme und Handhabung der Proben

Auch eine Probenahme direkt vor dem Nuklearkomplex Sellafield war möglich (Abb.20). Dabei wurde eine Probe aus dem Meer entnommen und zwei aus dem Fluss Calder, der direkt durch die Anlage fließt (Abb.21).



**Abb. 20: Vor Sellafield.** Eine Probenahme direkt vor dem Gelände war möglich.



**Abb. 21: River Calder.** Der Fluss fließt direkt durch das Gelände von Sellafield und wurde ebenfalls beprobt.

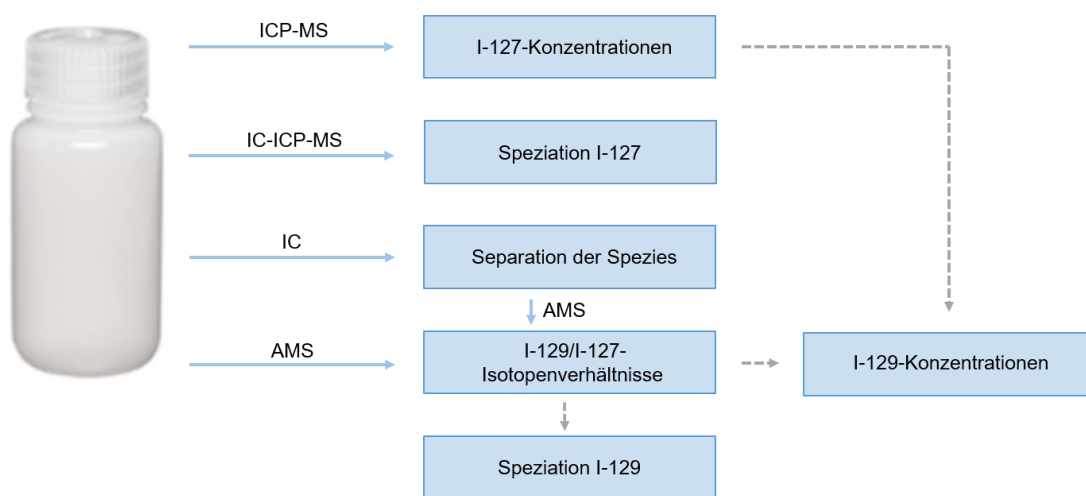
#### 3.2.2 Aufbereitung und Lagerung

Alle Wasserproben wurden nach dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Verfahren filtriert und in einer Kühlkammer aufbewahrt. Diese Art der Lagerung erschien aufgrund der Ergebnisse des Lagerungsexperiments als geeignet und wurde daher ausgewählt.

#### 3.2.3 Probenvorbereitung und Durchführung der Messungen

Es wurden verschiedene Messungen durchgeführt. Ziel war zum einen eine Speziation der Proben, zum anderen die Bestimmung der I-129/I-127-Isotopenverhältnisse für Gesamtiod sowie für die Iodid- und Iodatfraktionen und letztendlich die Berechnung der I-129-Konzentrationen. Das Messkonzept wird in Abb.22 verdeutlicht. Die filtrierten Proben wurden zunächst per ICP-MS gemessen, um die Konzentrationen an stabilem Iod zu bestimmen. Für die weiterführenden Messungen wurden 8 für die Küstenregion repräsentative Proben ausgewählt. Die

Speziation von I-127 erfolgte über eine Kopplung von IC und ICP-MS. Die IC wurde dazu genutzt, um Iodid und Iodat zu trennen und aufzufangen. Diese Fraktionen sowie die unbehandelten Proben wurden anschließend für AMS-Messungen vorbereitet, welche die I-129/I-127-Verhältnisse lieferten. Diese Ergebnisse wurden mit den I-127-Konzentrationen verrechnet, um die I-129-Konzentrationen zu bestimmen. Auch die Speziation von I-129 konnte mithilfe der Isotopenverhältnisse vorgenommen werden.



**Abb. 22: Messkonzept für die Proben aus der Irischen See.**

Im Folgenden werden die Vorbereitungen und Durchführungen der Messungen erläutert.

#### ICP-MS

Zur Bestimmung der Konzentration des stabilen Iods wurden die Proben zunächst per ICP-MS (Modell ICAP Q, Autosampler CETAC ASX-520, THERMO FISHER SCIENTIFIC) gemessen. Für die Kalibration des Geräts wurden Iodid-Standards (0,1 ppb, 0,5 ppb, 1 ppb, 2 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 20 ppb) auf Basis eines IC-Standards von Fluka hergestellt. Als Matrix diente dabei eine 0,01-molare TMAH-



### *3 Entnahme und Handhabung der Proben*

Lösung, die als Base für eine Erhöhung der Stabilität des gelösten Iods sorgt. Die Verdünnung der Proben, ebenfalls angesetzt in der TMAH-Matrix, wurde so gewählt, dass die Konzentrationen im Bereich der angefertigten Standards lagen.

Die Messungen der Standards sowie der Proben mit und ohne NaOH-Zusatz wurden hintereinander mithilfe der Software Qtegra durchgeführt. Im Hinblick auf die Qualitätssicherung wurde nach jeder fünften Probe erneut der 5ppb-Standard gemessen. Potentielle Messunsicherheiten, die auf Schwankungen in der Plasmaleistung zurückzuführen sind, können somit mathematisch in der Auswertung korrigiert werden. Um Akkumulationen und Memory-Effekte zwischen den Messungen zu vermeiden, wurde zwischen jeder Probenmessung jeweils einmal mit HNO<sub>3</sub>-Lösung (2%) und mit TMAH-Lösung (0,01M) gespült. Dabei dient die Salpetersäure zum Auswaschen der Schläuche und damit zur Reduktion des Untergrunds, das TMAH zur Generierung eines alkalischen Milieus für die Proben.

#### **IC-ICP-MS**

Die Messungen mittels IC-ICP-MS wurden zum einen für die Berechnung der Iodat/Iodid-Verhältnisse in den Proben, zum anderen für die Bestimmung der Retentionszeiten für den späteren Auffang der Spezies in Vorbereitung auf die AMS-Messungen verwendet. Die Proben wurden im Verhältnis 1:5 mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Messungen wurden analog zu denen der Nordsee-Proben durchgeführt (siehe 3.1.4).

#### **IC**

Die IC wurde ohne Kopplung genutzt, um die Spezies in den Proben voneinander zu trennen und einzeln aufzufangen, damit mittels AMS-Messungen die I-129/I-127-Verhältnisse für die Fraktionen analysiert werden konnten. Die Proben wurden unverdünnt in die Vials mit einem Fassungsvermögen von 5ml gefüllt. Da die Probenschleife nur ein Fassungsvermögen von 100µL besitzt, erfolgten sechs Trennungen pro Probe, damit genug Material für die spätere Aufbereitung zur

### 3 Entnahme und Handhabung der Proben

Verfügung stand. Der Probenschlauch wurde vom Suppressor getrennt und die Fraktionen wurden in Plastikröhrchen mit Schraubdeckeln aufgefangen und bis zur AMS-Probenaufbereitung im Kühlschrank gelagert. Während der 24-minütigen Messzeit (inklusive Equilibrationszeit) wurde von Minute 10 bis 14,5 Iodat, von Minute 14,5 bis 20 Iodid aufgefangen. In den Suppressor wurde derweil über den Autosampler des ICP-MS destilliertes Wasser gepumpt, um ein Austrocknen zu verhindern. Sonstige Einstellungen an der IC entsprechen denen der IC-ICP-MS-Messungen.

#### AMS

Durch die Messungen per AMS kann das I-129/I-127-Verhältnis bestimmt werden. Dies sollte für die ausgewählten Proben sowohl für das Gesamtiod als auch für die Iodat- und Iodidfraktion geschehen, die zuvor per IC-Trennung aufgefangen wurden. Da für die AMS-Messungen die Proben als Feststoff vorliegen mussten, wurde zuvor eine Aufbereitung durchgeführt, bei der das Iod als Silberiodid ausgefällt und anschließend in kleine Kupferbehältnisse (Targets) gepresst wird. Das Verfahren wird nachfolgend schrittweise beschrieben und in Abb. 29 zusammengefasst.

**Vorbereitung der Probe** Die benötigte Probenmenge richtet sich nach dem zu erwartenden Isotopenverhältnis. In diesem Fall wurden 5g der Probe eingewogen und mit 100 µL einer Woodward-Iod-Lösung (das entspricht etwa 3mg WWI) vermengt. Woodward-Iod weist ein sehr geringes I-129/I-127-Verhältnis (Bereich  $10^{-14}$ ) auf, wodurch das gesamte Verhältnis in der Probe gesenkt wird. Dadurch wird sichergestellt, dass die Werte im Messbereich der AMS-Anlage liegen und zudem eine Kontamination unwahrscheinlicher gemacht. Bei der Auswertung der Messergebnisse wird das WWI wieder herausgerechnet. Durch das Hinzufügen von 5ml Calciumhypochlorit ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ) (2%) wird während 15-minütiger Rührzeit das in der Probe vorliegende Iod zu Iodat oxidiert. Die nachfolgende Zugabe von 10ml Natriumhydrogensulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) (1M) sowie 20 ml Hydroxylaminhydro-

### 3 Entnahme und Handhabung der Proben

chlorid ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCL}$ ) (1 M) und die daraus folgende Oxidation von Sulfid zu Sulfat bewirken, dass alles Iodat zu Iodid reduziert wird. So befinden sich alle Halogenide in der Oxidationsstufe -1 und können voneinander getrennt werden. Insbesondere Chlorid ist im Meerwasser in großen Mengen enthalten. Mithilfe von Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ) bzw. Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) wird der pH-Wert der Probe auf 5-6 eingestellt.

**Vorbereitung der Säule** Eine Trennsäule wird mit einem Ablaufschlauch verbunden und mit etwas Quarzwolle und 5g Anionenaustauscherharz (DOWEX<sup>®</sup> 1x8) befüllt. Das Harz wird mit 25ml Kaliumnitratlösung ( $\text{KNO}_3$ ) (0,5M) konditioniert.

**Spülung** Die vorbereitete Probe wird auf die Säule gegeben. Die in Lösung vorliegenden Anionen wechselwirken mit dem Anionenaustauscherharz und werden gebunden, wobei das Iodid im Vergleich zum Chlorid die höhere Affinität aufweist und somit stärker fixiert wird. Nach Spülungen mit 20ml destilliertem Wasser, 50ml  $\text{KNO}_3$  (0,5M) und 15ml  $\text{KNO}_3$  (2,25M) ist ein Großteil des Chlorids ausgewaschen, das vor allem als Kaliumchlorid vorliegt. Das Chlorid an den funktionellen Gruppen des Harzes wird dabei durch Nitrat ausgetauscht.

**Vorbereitung der Zentrifugengläschen** Drei Zentrifugengläschen werden mit 100µl konzentrierter  $\text{HNO}_3$  und 200µl Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) befüllt.

**Elution & Auffang** Der Ablaufschlauch wird abgezogen und nacheinander durch die Zentrifugengläschen ersetzt (Abb.23), in denen die mit weiterem  $\text{KNO}_3$  (2,25M) gelösten Fraktionen aufgefangen werden. Das vorliegende Silbernitrat reagiert mit Kaliumchlorid zu Silberchlorid (weiß) und Kaliumnitrat sowie mit Kaliumiodid (gelblich) zu Silberiodid und Kaliumnitrat (Abb.24). Die Stoffe können durch die unterschiedliche Färbung unterschieden werden. Durch die vorherige Zugabe von  $\text{HNO}_3$  wird die Bildung von störendem Silbercarbonat unterbunden.



**Abb. 23: Auffang der Fraktionen.**



**Abb. 24: Fraktionen.** Die obere wird verworfen, da sie zu viel Silberchlorid enthält.

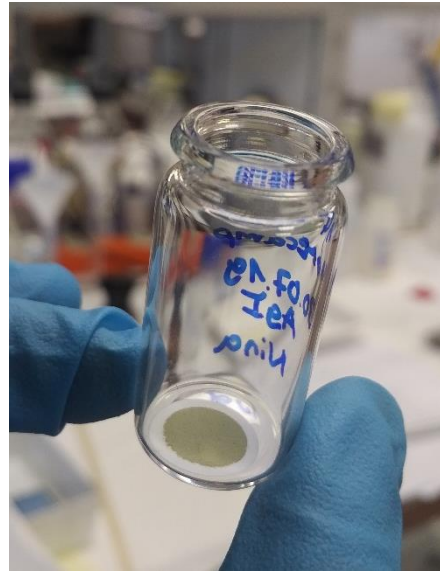
**Lagerung** Die Zentrifugengläser werden mit Parafilm verschlossen und mindestens bis zum nächsten Tag an einem dunklen Ort gelagert. Auf diese Weise wird die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von leicht flüchtigem  $I_2$  und elementarem Silber reduziert. Fraktionen mit zu viel Silberchlorid werden verworfen, weswegen für die weitere Probenpräparation meist nur die zweite und dritte Fraktion verwendet werden.

**Filtration** Das Filtersystem besteht aus einer Saugflasche, die mit einer Pumpe verbunden und mit einer Hahn'schen Nutsche verschlossen wird (Abb.25). In die Nutsche wird ein Cellulosenitratfilter geklemmt und mit etwas destilliertem Wasser befeuchtet. Die ausgesuchten Fraktionen werden mithilfe einer Pipette darauf gegeben. Der AgI-Niederschlag sammelt sich auf dem Filter. Der Filter wird anschließend in einem Schraubdeckelglas aufbewahrt und in einem Ofen oder einem Exsikkator getrocknet (Abb.26).

### 3 Entnahme und Handhabung der Proben



**Abb. 25: Hahn'sche Nutsche.** Der Filter wird darin eingeklemmt.



**Abb. 26: Filter mit Probe.**

**Pressen** Für die AMS-Messungen muss die Probe in spezielle Behältnisse (Targets) gefüllt werden, in diesem Fall in Targets aus Kupfer (Abb.27). Das AgI wird vom Filter abgekratzt, abgewogen und im Verhältnis 1:5 mit Silberpulver gemischt. Der Zusatz von Silber dient zur Steigerung der Leitfähigkeit, damit in der Anlage leichter negativ geladene Ionen erzeugt werden können. Alles wird mit einem Mörser verrieben und in das Target gefüllt. Ein kurzes Stück Kupferdraht dient als Verschluss der Targets und wird mithilfe eines Presswerkzeugs darauf gepresst (Abb.28).

### 3 Entnahme und Handhabung der Proben

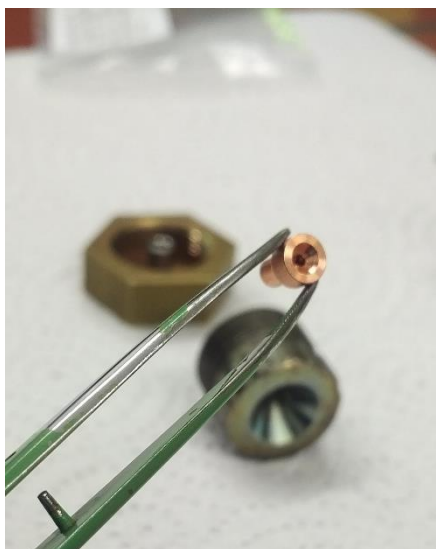


Abb. 27: Target aus Kupfer.



Abb. 28: Vorrichtung zum Pressen der Probe in das Target.

Es wurden insgesamt 24 Proben (das Gesamtiod sowie die Iodid- und Iodatfraktionen von ausgewählten 8 Proben), 3 Blanks (mit destilliertem Wasser als Ausgangsstoff, 150ml) zur Bestimmung einer Erkennungsgrenze sowie 2 Meerwasser-Standards gemessen. Abb.29 fasst die Schritte der Aufbereitung von Probenvorbereitung bis Lagerung nochmals zusammen.

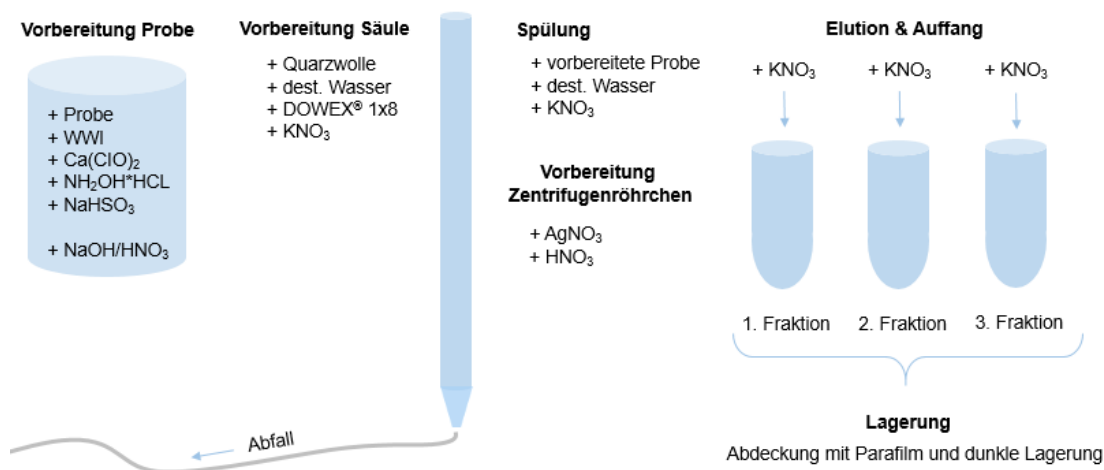


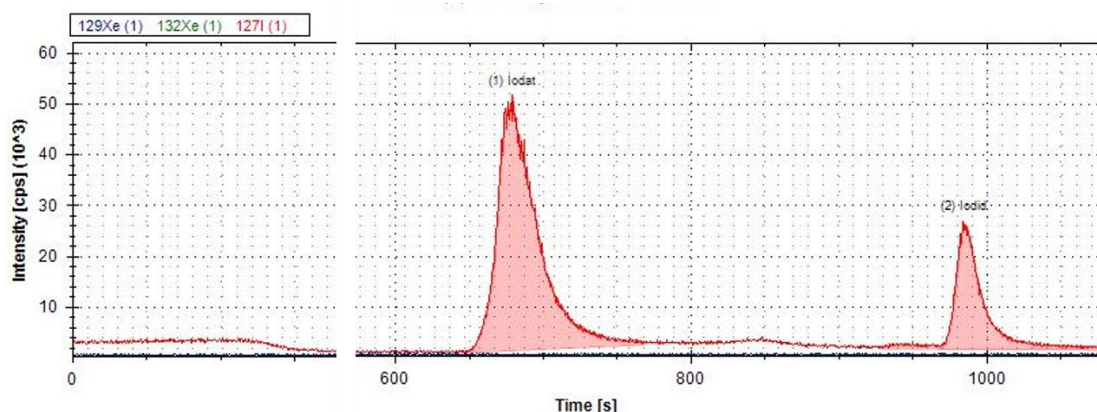
Abb. 29: Aufbereitung für AMS-Messungen: Von der Wasserprobe zum Silberiodid.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Lagerungsexperiments sowie die Befunde der Untersuchungen des bei Sellafield entnommenen Wassers vorgestellt und diskutiert.

### 4.1 Lagerungsexperiment mit Nordseewasser

Für jede Probe wurde mittels IC-ICP-MS ein Chromatogramm (siehe Abb.30) aufgenommen, das in Form von Peaks die Intensitäten der Spezies in Abhängigkeit der Zeit anzeigt. Die Retentionszeiten lagen bei  $680 \pm 50$ s für Iodat und  $980 \pm 50$ s für Iodid. Messgröße war die Fläche unterhalb des Peaks; zur Berechnung des Iodat/Iodid-Verhältnisses wurden die Peakflächen verwendet.

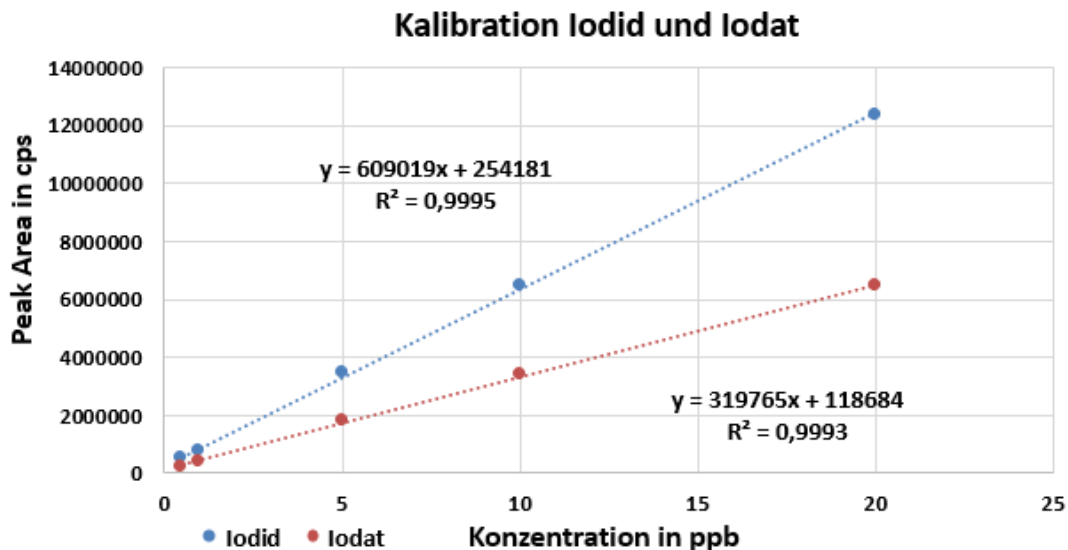


**Abb. 30: Chromatogramm einer Meerwasserprobe per IC-ICP-MS.** Iodat wird zuerst abgetrennt ( $t=680$ s), gefolgt von Iodid ( $t=980$ s).

Für eine vorherige Kalibration der IC-ICP-MS wurden jeweils fünf Standards im Bereich 0,5 bis 20ppb für Iodid und Iodat gemessen. Die Kalibriergeraden sind in Abb.31 dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß (lineare Regression) liegt für Iodid bei 0,9995 und für Iodat bei 0,9993, was auf eine lineare Korrelation zwischen der Konzentration der Spezies und der Größe der Peakfläche im Chromatogramm hinweist. Die Steigungen unterscheiden sich um den Faktor 1,9. Grund



dafür ist, dass die Messungen an unterschiedlichen Tagen vorgenommen wurden und die Messeffizienzen von Tag zu Tag variieren können. Die Achsenabschnitte sind durch einen gewissen Untergrund bedingt, der aber hinsichtlich der Höhe der Iodgehalte in den Proben kein Problem darstellt.

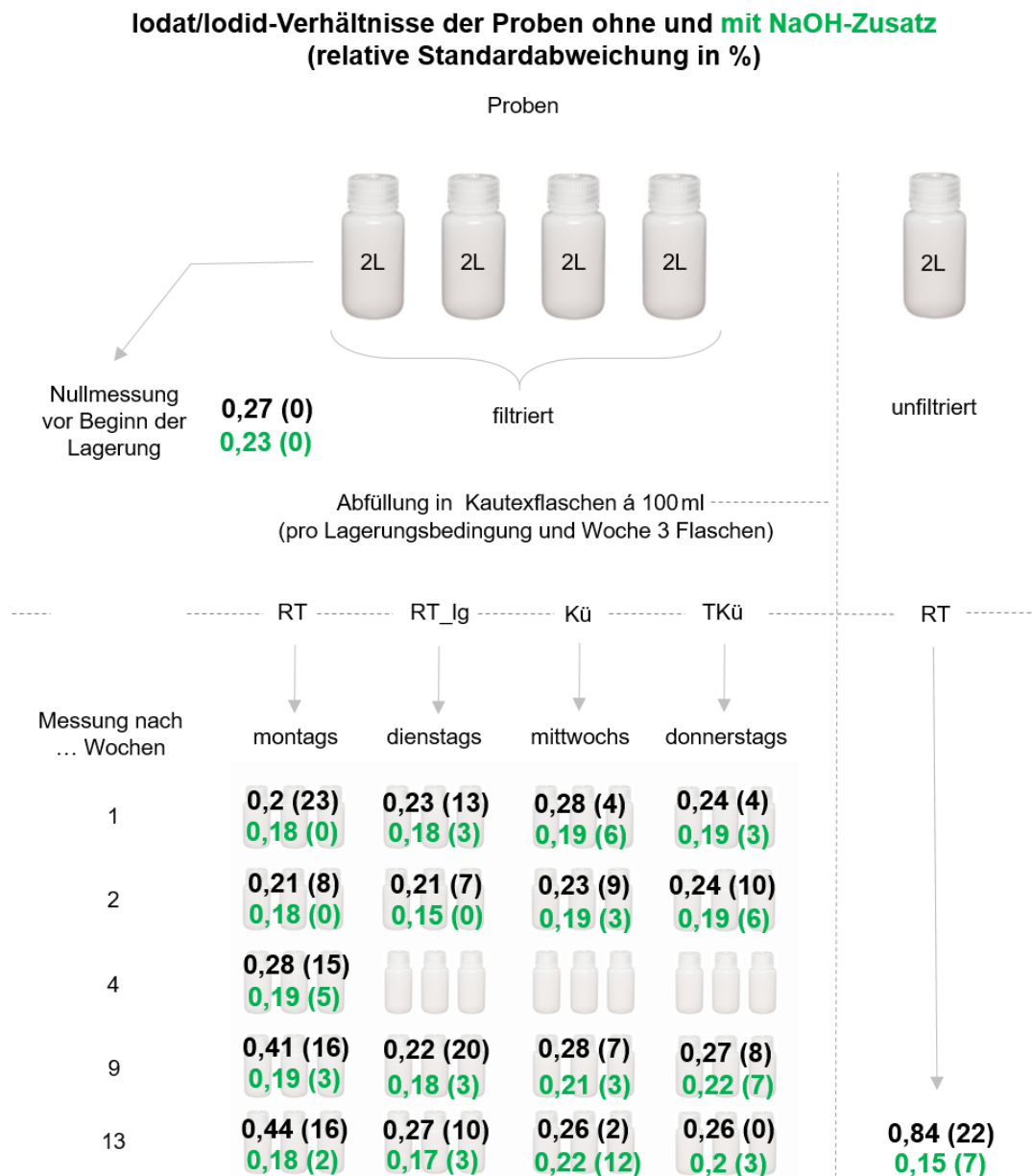


**Abb. 31: Kalibration der IC-ICP-MS auf Iodid und Iodat.** Es wurden jeweils 5 Standards (0,5 bis 20 ppb) angefertigt.

Der Verlauf des Experiments wurde in Kapitel 3.1.3 bereits erläutert und wird in Abb.32 nochmals zusammen mit den Ergebnissen sowie den relativen Standardabweichungen gezeigt. Die Nullmessung (Dreifachmessung) vor Aufteilung der Proben auf die verschiedenen Lagerungsbedingungen („Woche 0“) ergibt für das Wasser ohne NaOH-Zusatz (schwarz) ein Iodat/Iodid-Verhältnis von 0,27, für das Wasser mit NaOH-Zusatz (grün) einen Wert von 0,23. Pro Woche und Lagerungsbedingung wurde anschließend das Wasser aus den drei vorbereiteten Flaschen gemessen und der Mittelwert berechnet. Aufgrund von technischen Schwierigkeiten konnten in der vierten Woche einige Messungen nicht durchgeführt werden. Allgemein ist zu beobachten, dass die relative Standardabweichung für die Proben ohne Zusatz von NaOH im Mittel höher liegt (10%) als bei denen mit Zusatz (3,6%), also oft eine breitere Streuung der drei Messwerte vorlag.



## 4 Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 32: Ergebnisse des Lagerungsexperiments.** Es sind die Mittelwerte aus jeweils drei Messungen des Iodat/Iodid-Verhältnisses abgebildet. In Klammern steht die relative Standardabweichung in %. Werte in schwarz gehören zu den Proben ohne, Werte in grün zu den Proben mit NaOH-Zusatz.

Bis auf eine Ausnahme liegen die nach der ersten Woche gemessenen Verhältnisse unterhalb derer, die die Nullmessung ergeben hat. Zuerst werden die Ergebnisse für die nicht mit NaOH stabilisierten Proben vorgestellt. Die größten Veränderungen zeigen die bei der Lagerung Wärme und Licht ausgesetzten Proben (RT): nach 13 Wochen Lagerung ist ein Anstieg des Iodat/Iodid-Verhältnisses auf mehr als den doppelten Wert von 0,2 (RSD: 23%) (nach Woche 1) auf 0,44 (RSD: 16%) zu verzeichnen, verglichen mit dem Nullwert (0,27) ein Anstieg um 63%. Die anderen Proben zeigen nach 13 Wochen keine (Raumtemperatur, lichtgeschützt (RT\_Ig)) oder nur eine geringe (Kühlung (Kü), Tiefkühlung (TKü)) Abweichung vom Nullwert. Für das unfiltrierte, Licht und Wärme ausgesetzte Wasser („Worst-Case-Szenario“) ist eine Verdreifachung des ursprünglichen Verhältnisses auf 0,84 (RSD: 22%) zu beobachten. Die Verhältnisse der stabilisierten Proben liegen nach der ersten Woche bei 0,18 bis 0,19 und weisen über die gesamte Zeit nur geringe Schwankungen auf. Nach 13 Wochen sind alle Werte noch immer unterhalb des vor Lagerungsbeginn gemessenen Verhältnisses von 0,23: 0,18 (RT), 0,17 (RT\_Ig), 0,22 (Kü) und 0,2 (TKü). Für das unfiltrierte Wasser ergibt sich ein Verhältnis von 0,15 (RSD: 7%).

Tab.6 zeigt die höchsten und niedrigsten gemessenen Verhältnisse innerhalb der Messreihen sowie die Differenz an.

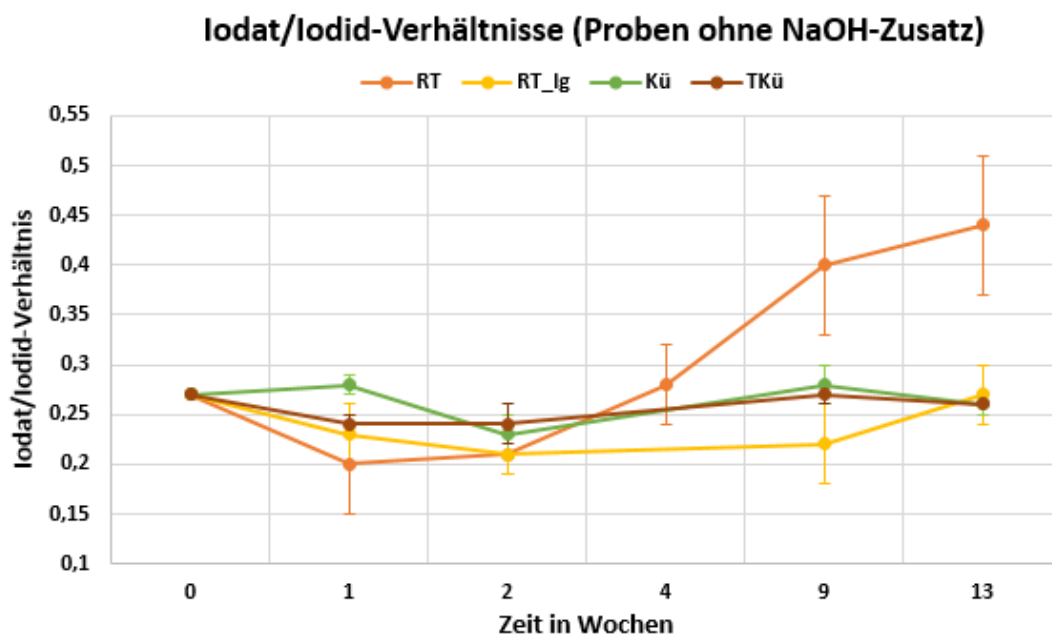
**Tab. 6: Schwankungen des Iodat/Iodid-Verhältnisses innerhalb der Messreihen.**

|                  | unstabilisiert |       |      |      | stabilisiert |       |      |      |
|------------------|----------------|-------|------|------|--------------|-------|------|------|
| Iodat/Iodid      | RT             | RT_Ig | Kü   | TKü  | RT           | RT_Ig | Kü   | TKü  |
| <b>Maximum</b>   | 0,44           | 0,27  | 0,28 | 0,27 | 0,23         | 0,23  | 0,23 | 0,23 |
| <b>Minimum</b>   | 0,2            | 0,21  | 0,23 | 0,24 | 0,18         | 0,15  | 0,19 | 0,19 |
| <b>Differenz</b> | 0,24           | 0,06  | 0,05 | 0,03 | 0,05         | 0,08  | 0,04 | 0,04 |

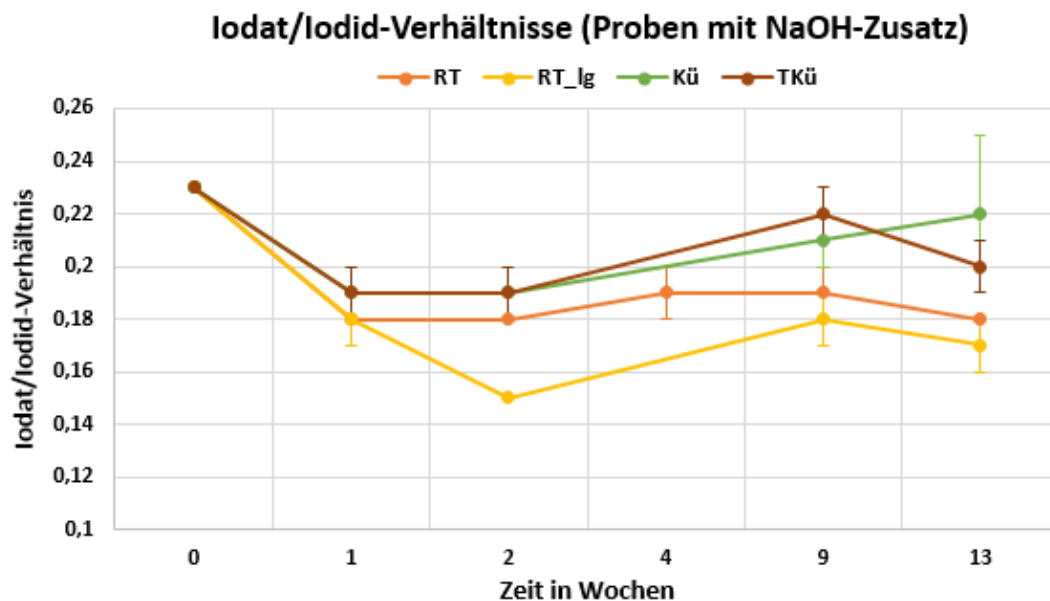
#### 4 Ergebnisse und Diskussion

Abgesehen von der unstabilierten RT-Messreihe variieren die Verhältnisse maximal in einem Bereich von 0,08. Für die Lagerungsbedingungen der Proben ohne NaOH-Zusatz ergibt sich bei Anordnung nach größter bis niedrigster Stabilität folgende Reihenfolge: Tiefkühlung, Kühlung, Raumtemperatur mit Lichtschutz, Raumtemperatur. Bei den Proben mit NaOH-Zusatz ist die Reihenfolge ähnlich: Tiefkühlung und Kühlung, Raumtemperatur, Raumtemperatur mit Lichtschutz.

Um die Daten besser vergleichen und mögliche Trends erkennen zu können, wurden sie ebenfalls graphisch dargestellt (Abb.33 und 34). Auffallend ist, dass erst ab Woche 4 das Verhältnis der unstabilierten, bei Raumtemperatur und Lichteinstrahlung gelagerten Proben den bei der Nullmessung ermittelten Wert übersteigt und weiter ansteigt.



**Abb. 33: Graphische Darstellung der Iodat/Iodid-Verhältnisse der Proben ohne NaOH-Zusatz.** Dargestellt sind die Mittelwerte der Dreifachbestimmungen mit entsprechenden Standardabweichungen. Der größte Anstieg des Verhältnisses ist nach 13 Wochen für die Proben zu verzeichnen, die Licht und Wärme ausgesetzt waren.



**Abb. 34: Graphische Darstellung der Iodat/Iodid-Verhältnisse der Proben mit NaOH-Zusatz.** Dargestellt sind die Mittelwerte der Dreifachbestimmungen mit entsprechender Standardabweichung. Nach 13 Wochen in den verschiedenen Lagerungsbedingungen sind alle Verhältnisse im Vergleich zum Wert der Nullmessung gesunken.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die Iodat/Iodid-Verhältnisse der stabilisierten Proben nach 13 Wochen geringfügig gesenkt haben, aber während der gesamten Messzeit kleinere Schwankungen zu verzeichnen waren. Ein eindeutiger Trend kann daher – und unter Berücksichtigung der relativen Standardabweichungen – für keine der Lagerungsbedingungen festgemacht werden. Für die Proben ohne NaOH-Zusatz, die Licht ausgesetzt waren, ist dagegen nach Ablauf des Experiments eine Verdopplung (filtriert) bzw. Verdreifachung (unfiltriert) des Verhältnisses messbar. Für die filtrierten Proben steigt das Verhältnis dabei jedoch erst nach der vierten Woche über den bei der Nullmessung ermittelten Wert an. Für die anderen Lagerungsbedingungen ist wie bei den stabilisierten Proben ebenfalls kein klarer Trend erkennbar.

In dem aus der Nordsee entnommenem Wasser lag anfangs rund viermal mehr Iodid als Iodat vor. Ob dieses Verhältnis repräsentativ für den Küstenabschnitt ist, bleibt unklar, da nur dieser Ort (Leuchtturmdenkmal Obereversand, Dorum)

#### *4 Ergebnisse und Diskussion*

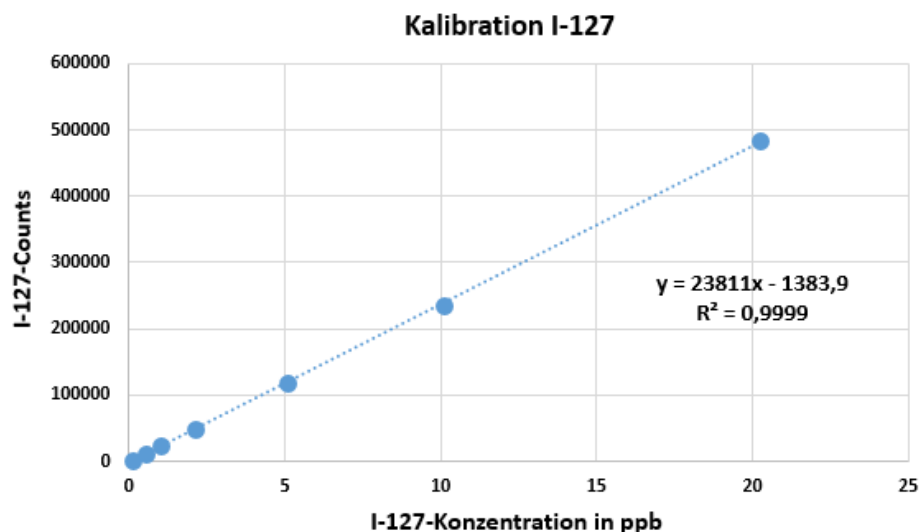
beprobte wurde. Ein hohes Aufkommen von Algen an der Entnahmestelle deutet allerdings auf einen Zusammenhang mit der Verteilung der Spezies hin, da die Pflanzen (wie in 2.1.2 erwähnt) viel Iod akkumulieren und dieses bei oxidativem Stress, beispielsweise starker Sonneneinstrahlung, als Iodid an die Umgebung abgeben [Fuge, 2015; Han, 2016; Giese, 1999].

Da es sich bei Iod um ein photosensitives Element handelt, wurde die angenommene Hypothese bestätigt, dass bei einer Lagerung unter Lichteinstrahlung und ohne chemische Stabilisierung durch NaOH die größten Veränderungen auftreten. Die Verdopplung des Iodat/Iodid-Verhältnisses nach 13 Wochen impliziert eine Umwandlung eines Teils des Iodids zu Iodat. Die Verdreifachung des Verhältnisses im unfiltrierten Wasser lässt sich auf die Existenz von Mikroorganismen zurückführen. Zwischen den Verhältnissen in den (tief)gekühlten und bei Raumtemperatur (lichtgeschützt) gelagerten Proben sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen. Das Experiment wurde im Winter durchgeführt und die vor Licht zu schützenden Proben in einen Schrank im Labor gestellt, sodass die Temperatur aller Voraussicht nach nie über 18°C gestiegen ist. Folglich haben im betrachteten Zeitraum Temperaturen bis zu dieser Grenze keinen deutlich messbaren Einfluss auf das Iodat/Iodid-Verhältnis in Meerwasser. Eine Stabilisierung der Proben durch Zugabe der Base Natriumhydroxid war erfolgreich, da selbst im unfiltrierten Wasser das Verhältnis nicht gestiegen ist.

## 4.2 Wasserproben aus der Umgebung von Sellafield

### 4.2.1 I-127-Konzentrationen

Die I-127-Konzentrationen wurden per ICP-MS ermittelt. Vor der Messung der Proben wurde das Gerät anhand von 7 Iodid-Standards (0,1 bis 20 ppb) kalibriert. Abb.35 zeigt die Kalibriergerade. Da die lineare Regression ein Bestimmtheitsmaß von 0,9999 aufweist, kann ein linearer Zusammenhang zwischen Iodkonzentration und gemessenen Counts im Kalibrationsbereich vorausgesetzt werden. Eine Steigung von 23811 pro ppb lässt auf eine ausreichende Sensitivität der Messungen schließen. Der Achsenabschnitt von -1383,9 ist eine Folge des Messuntergrunds, der sich durch eine schlechte Ionisationsleistung und schwankende Plasmaleistungen ergibt.



**Abb. 35: Kalibration der ICP-MS auf I-127.** Es wurden sieben Standards im Bereich von 0,1 bis 20ppb angefertigt.

Die Proben wurden anschließend gemessen und nach DIN ISO 32645 ausgewertet. Tab.7 stellt die I-127-Konzentrationen und Unsicherheiten dar. Proben, die aus Seen, Flüssen sowie Flussmündungen stammen, wurden blau markiert und weisen Konzentrationen von 1,4 bis 11 ppb auf. Es ergibt sich ein Mittelwert

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 7: Gefundene I-127-Konzentrationen und Unsicherheiten.** Proben aus Seen, Flüssen und Flussmündungen wurden blau markiert.

| Nr. | Gewässer, Ort                                 | I-127-Konz.<br>in ppb | Unsicherheit (±)<br>in ppb |
|-----|---|-----------------------|----------------------------|
| 1   | See: Pine Lake, Warton/Carnforth              | 5,4                   | 0,16                       |
| 2   | Fluss: River Bela                             | 3,5                   | 0,14                       |
| 3   | Meer: Storth/Milnthorpe                       | 3,5                   | 0,24                       |
| 4   | Meer: Bootle                                  | 15                    | 0,50                       |
| 5   | Fluss: River Esk, Seitenarm, Muncaster Castle | 3,6                   | 0,15                       |
| 6   | Fluss: River Esk, Muncaster Castle            | 1,4                   | 0,13                       |
| 7   | Fluss: River Esk, Ravenglass                  | 3,4                   | 0,16                       |
| 8   | Meer: Drigg                                   | 24                    | 0,68                       |
| 9.1 | Fluss: River Calder, Sellafield               | 5,5                   | 0,34                       |
| 9.2 | Fluss: River Calder, Seitenarm, Sellafield    | 3,7                   | 0,16                       |
| 9.3 | Meer: Sellafield                              | 2,7                   | 0,12                       |
| 10  | Meer: Seascale                                | 17                    | 0,44                       |
| 11  | Meer: Braystones                              | 15                    | 0,41                       |
| 12  | Meer: Askam-in-Furness                        | 2,6                   | 0,12                       |
| 13  | Meer: Rampside                                | 28                    | 0,96                       |
| 14  | Meer: Morecampe                               | 18                    | 0,50                       |
| 15  | Meer: Knott End-on-Sea                        | 33                    | 1,1                        |
| 16  | Fluss: River Wyre, Seitenarm, Hambleton       | 6,1                   | 0,20                       |
| 17  | Fluss: River Wyre, Hambleton                  | 11                    | 0,19                       |
| 18  | Meer: Southport                               | 35                    | 1,3                        |
|     | Mittelwert (Meerwasser)                       | 19                    | 11,2 (59%)                 |
|     | Mittelwert (Flüsse, Seen)                     | 4,7                   | 2,6 (55%)                  |

von 4,7 ppb mit relativer Standardabweichung (RSD) von 55%. Die für Meerwasser gefundenen Konzentrationen sind insgesamt höher und reichen bis 35 ppb. Hier liegen Mittelwert und relative Standardabweichung bei 19 ppb und 59%. Da es zwischen Süß- und Salzwasser große Unterschiede hinsichtlich der Ionenkonzentrationen gibt (siehe 2.1.3), wurde eine entsprechende Einteilung der Proben in die zwei Kategorien gewählt. Bei Betrachtung der gesamten Spannweite der Konzentrationen liegt die relative Standardabweichung wegen der starken Streuung bei 91%.

Die gefundenen I-127-Konzentrationen für Meerwasser liegen insgesamt etwas unterhalb der Ergebnisse aus anderen Studien, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

**Tab. 8: Gefundene I-127-Konzentrationen aus verschiedenen Studien.**

| <b>Probenahmeorte</b>             | <b>I-127 (min.)<br/>in ppb</b> | <b>I-127 (max.)<br/>in ppb</b> | <b>Quelle</b>    |
|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Nord- und Ostsee,<br>offenes Meer | 30                             | 50                             | Tosch, 2010      |
| Nordatlantik,<br>offenes Meer     | 36                             | 42                             | Raiwa, 2013      |
| weltweit,<br>offenes Meer         | 40                             | 60                             | Chance, 2014     |
| Umgebung von La Hague,<br>Küste   | 36,6                           | 52                             | Hölzer, 2018     |
| Dänemark,<br>Küste (eine Probe)   | 23,5                           | 23,5                           | Hölzer, 2018     |
| Umgebung von Sellafield,<br>Küste | 2,6                            | 35                             | Molkenthin, 2020 |



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Diese Probenahmen fanden jedoch größtenteils auf dem offenen Meer statt, nicht wie in dieser Arbeit direkt an der Küste. Grund für die niedrigen Konzentrationen und die starke Streuung ist die Beschaffenheit der beprobten Küstenregion mit vielen Buchten und Süßwasserzuläufen aus Flüssen. Zudem sind die nördlichste und südlichste Entnahmestelle rund 100km (Luftlinie) voneinander entfernt. Die für die Seen, Flüsse und Flussmündungen gefunden Konzentrationen fallen insgesamt geringer aus, was den Erwartungen entspricht.

Für die weiterführenden Messungen wurden 8 Proben ausgewählt: 4, 8, 10, 11, 13, 14, 15, 18 (Abb.36). Die direkt vor Sellafield genommenen Proben gehören nicht dazu, da die Iodkonzentration wegen des Einflusses des Flusswassers relativ niedrig ist.

### 4.2.2 Iodat/Iodid-Verhältnisse

Über die IC-ICP-MS-Messungen konnten die Iodat/Iodid-Verhältnisse für stabiles Iod bestimmt werden (siehe Tab.9). Sie reichen von 0,18 bei Rampside (13) bis 2,4 bei Seascale (10) und Braystones (11) und ergeben gemittelt einen Wert von 1,2 mit einer relativen Standardabweichung von  $\pm 85\%$ . Wird die Lage der Probenahmeorte betrachtet (Abb.36), fällt auf, dass die vier im Norden entnommenen Proben mehr Iodat, die vier im Süden entnommenen Proben mehr Iodid aufweisen. Diese Gegebenheit legt eine Aufteilung in zwei Datensätze nahe: Für die Proben 4 bis 11 ergibt sich ein Mittelwert von 2,1 (RSD: 19%), für die Proben 13 bis 18 ein Wert von 0,27 (RSD: 34%).

Zur Ermittlung der Verhältnisse der Spezies für I-129 (Tab.9) wurden im Vorfeld die Iodat- und Iodidfraktionen per IC getrennt aufgefangen, aufbereitet und ebenfalls mittels AMS gemessen. Aus den Isotopenverhältnissen, die für Iodat gemittelt bei  $1,2 \cdot 10^{-7}$  (RSD: 50%), für Iodid bei  $1,8 \cdot 10^{-7}$  (RSD: 39%) liegen, konnten

Tab. 9: Iodat/Iodid-Verhältnisse für I-127 und I-129.

| Nr.                | Ort        | $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$<br>I-127 | $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$<br>I-129 |
|--------------------|------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 4                  | Bootle     | 1,6                                 | 0,87                                |
| 8                  | Drigg      | 1,9                                 | 0,36                                |
| 10                 | Seascale   | 2,4                                 | 0,56                                |
| 11                 | Braystones | 2,4                                 | 0,48                                |
| 13                 | Rampside   | 0,18                                | 0,50                                |
| 14                 | Morecampe  | 0,40                                | 0,24                                |
| 15                 | Knott      | 0,24                                | 0,36                                |
| 18                 | Southport  | 0,25                                | 0,78                                |
| Mittelwert gesamt: |            | 1,2                                 | 0,52                                |
| 4-11:              |            | 2,1                                 |                                     |
| 13-18:             |            | 0,27                                |                                     |
| Unsicherheit ges.: |            | $\pm 1,0$ (85%)                     | $\pm 0,22$ (42%)                    |
| 4-11:              |            | $\pm 0,39$ (19%)                    |                                     |
| 13-18:             |            | $\pm 0,09$ (34%)                    |                                     |

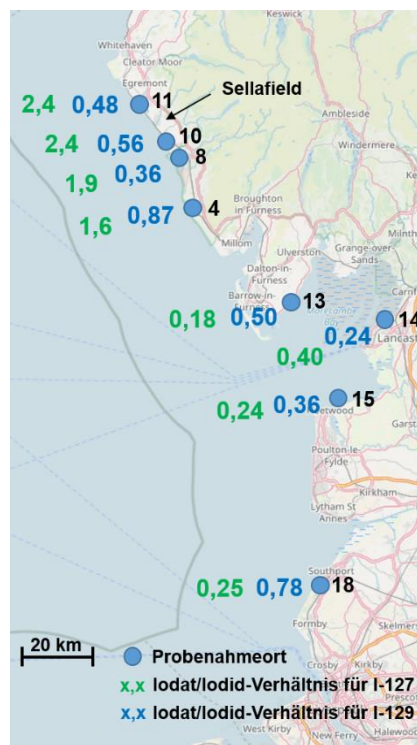


Abb. 36: Karte der Probenahmeorte an der Irischen See mit den gemessenen Iodat/Iodid-Verhältnissen. Werte für I-127 in grün, für I-129 in blau. [erstellt mit OpenStreetMap]

die I-129-Massen berechnet und mithilfe dieser Werte die Iodat/Iodid-Verhältnisse bestimmt werden. Sie reichen von 0,24 bei Morecamp (13) bis 0,87 bei Bootle (4) mit einem Mittelwert von 0,52 (RSD: 42%). Es ist nicht ersichtlich, dass die Verhältnisse wie bei I-127 in zwei Datensätze aufgeteilt werden können, da sie durchgehend kleiner 1 sind und insgesamt weniger streuen als die Werte für I-127 (Abb.36).

Die Ergebnisse implizieren, dass I-129 größtenteils als Iodid vorliegt. Für stabiles Iod ist keine klare Aussage zu treffen; in der Nähe von Sellafield überwiegt das Iodat, weiter im Süden das Iodid. Als Grund dafür sind regionale Veränderungen der Landschaft zu vermuten. Wie im Theorieteil bereits erwähnt, stoßen Algen

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

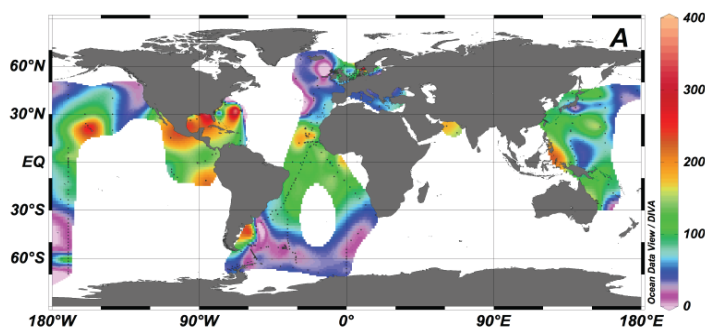
bei oxidativem Stress, beispielsweise bei starker Sonneneinstrahlung, zuvor aufgenommenes Iod in Form von Iodid aus.

Es gibt nur wenige Übereinstimmung mit anderen Studien (siehe Tab.10). Im Zentrum des Ärmelkanals liegen die Iodat/Iodid-Verhältnisse für stabiles Iod zwischen 3,52 und 9,28, durchschnittlich ergibt sich ein Wert von 5,95 (RSD: 39,3%) [Hou,2007]. An der Küste um La Hague ergeben sich Werte zwischen 2,69 und 7,39 mit einem Mittelwert von 4,39 (RSD: 32,7%) [Hölzer,2018]. An keiner Probenahmestelle wurde mehr Iodid gefunden, es liegt mindestens das 2,7-fache an Iodat-127 vor. Für I-129 liegen die Werte von Hou et al. zwischen 1,17 und 1,95 mit einem Durchschnitt von 1,55 (RSD: 19,5%). Bei Hölzer erstrecken sich die Verhältnisse von 1,02 bis 4,49 mit 2,6 (RSD: 42,6%) im Mittel. Es wird deutlich, dass in der verglichenen Literatur das Iodat die dominierende chemische Spezies ist, wohingegen in dieser Arbeit für die Umgebung von Sellafield in der Gesamtheit der Proben mehr Iodid-129 vorgelegen hat.

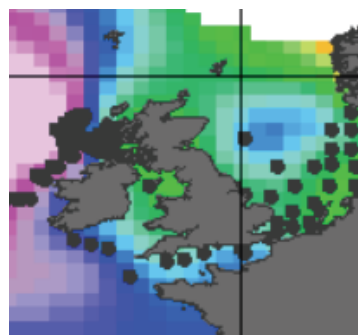
**Tab. 10: Vergleich der Iodat/Iodid-Verhältnisse mit Hou et al. (2007) und Hölzer.** Verglichen werden die Minimal-, Maximal- sowie Mittelwerte für I-127 und I-129 mit den Ergebnissen aus [Hou,2007] und [Hölzer,2018].

|                                 | Hou                 | Hölzer                       | Molkenthin                     |
|---------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------|
| <b>Probenahmeorte</b>           | Ärmelkanal, Zentrum | Umgebung von La Hague, Küste | Umgebung von Sellafield, Küste |
| <b>Anzahl der Proben</b>        | 6                   | 10                           | 8                              |
| <b>Iodat/Iodid I-127 (min.)</b> | 3,52                | 2,69                         | 0,18                           |
| <b>Iodat/Iodid I-127 (max.)</b> | 9,28                | 7,39                         | 2,4                            |
| <b>Iodat/Iodid I-127 (MW)</b>   | 5,59 (±39,3%)       | 4,39 (±32,7%)                | 1,2 (±85%)                     |
| <b>Iodat/Iodid I-129 (min.)</b> | 1,17                | 1,02                         | 0,24                           |
| <b>Iodat/Iodid I-129 (max.)</b> | 1,95                | 4,49                         | 0,87                           |
| <b>Iodat/Iodid I-129 (MW)</b>   | 1,55 (±19,5%)       | 2,6 (±42,6%)                 | 0,52 (±42%)                    |

Eine Gemeinsamkeit zwischen den Ergebnissen der drei Probenahmen gibt es jedoch: Das Iodat/Iodid-Verhältnis für I-127 ist (bezogen auf die Mittelwerte) immer ein Vielfaches des Verhältnisses für I-129. Es ergeben sich Faktoren von 3,6 (Hou et al.), 1,7 (Hölzer) und 2,3 (diese Arbeit). Wird für die Umgebung von Sellafield allerdings, wie oben beschrieben, eine Aufteilung in zwei Datensätze bezüglich des I-127 vorgenommen, liegen die Faktoren bei 4 (Norden) und 0,5 (Süden). Chance et al. haben Daten zu Iodidkonzentrationen im oberflächennahen Meerwasser weltweit zusammengetragen und ausgewertet [Chance,2014]. Es existiert ein ausgeprägter Gradient; die Konzentration von Iodid steigt mit abnehmendem Breitengrad und ist somit in tropischen Gewässern am höchsten. Laut der Studien sind hohe Wassertemperaturen und niedrige Gehalte an Nitrat Indikatoren für ein hohes Aufkommen von Iodid. Die Abbildungen 37 und 39 zeigen die kartierten Konzentrationen von Iodid und Iodat in nM, die Ausschnitte in Abbildungen 38 und 40 die Werte für die Umgebung von Großbritannien. Laut Karte ist Iodid an in der Irischen See höher konzentriert (schätzungsweise 100nM bis 140nM) als im Ärmelkanal (50nM bis 70nM).



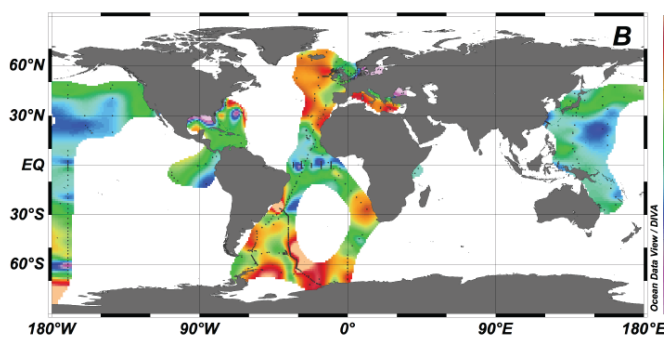
**Abb. 37: Iodidkonzentrationen an der Meeresoberfläche.** Angaben in nM. Es existiert ein Gradient entlang der Breitengrade. [Chance,2014]



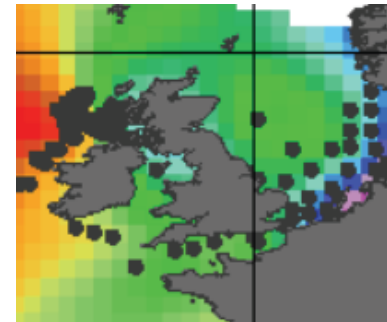
**Abb. 38: Iodidkonzentrationen an der Meeresoberfläche (Ausschnitt).** In der Irischen See liegen die Konzentrationen höher als im Ärmelkanal. [Chance,2014].

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

Iodat liegt dagegen im Ärmelkanal höher konzentriert (320 nM bis 360 nM) vor als in der Irischen See (270 nM bis 300 nM). Insgesamt überwiegt für beide Gewässer das Iodat, wobei sich die Konzentrationen von Iodat und Iodid im Ärmelkanal stärker unterscheiden. Dieser Befund deckt sich mit den gefundenen Iodat/Iodid-Verhältnissen von Hou et al., Hölzer und aus dieser Arbeit.



**Abb. 39: Iodatkonzentrationen an der Meeresoberfläche.** Angaben in nM. [Chance, 2014]

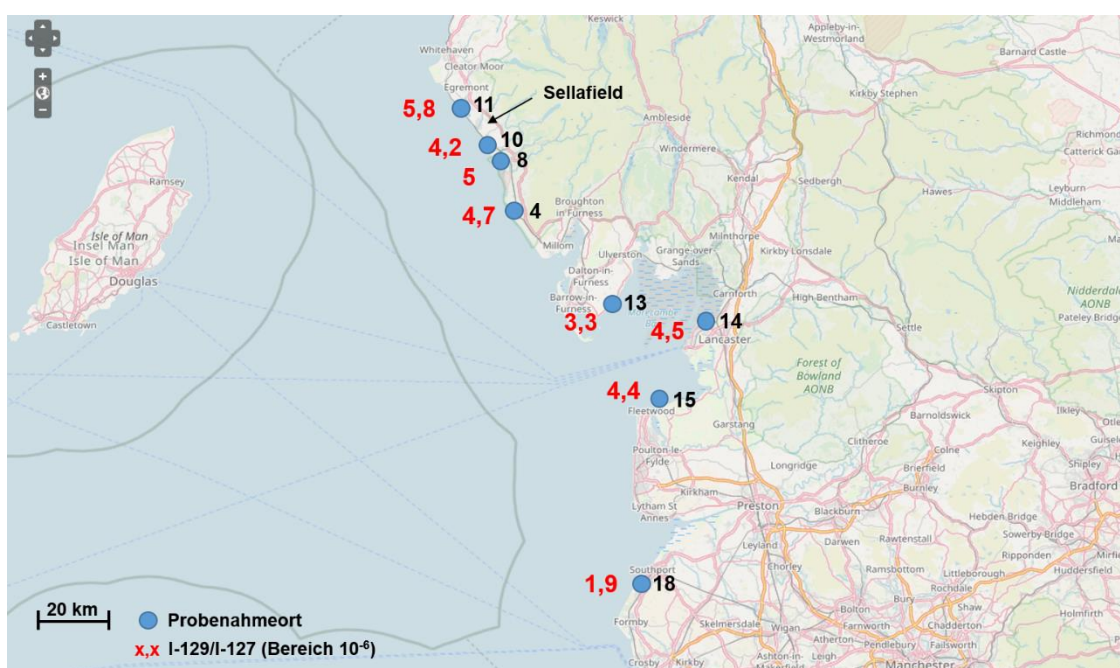


**Abb. 40: Iodatkonzentrationen an der Meeresoberfläche (Ausschnitt).** In der Irischen See sind geringere Werte als im Ärmelkanal zu finden. [Chance, 2014]

Es ist anzumerken, dass es sich bei den Abbildungen von Chance et al. um Beschreibungen der Wasserflächen anhand relativ weniger Datenpunkte handelt (verglichen mit dem Gesamtvolumen der Meere und Ozeane). Dennoch weisen die Daten insgesamt deutlich auf einen Gradienten hin. Zudem hat die Irische See bedingt durch die geografischen Gegebenheiten eine geschützte Lage; gerade an den Küstenregionen dürfte es zu längeren Liegezeiten des Wassers kommen. Somit ist es durchaus plausibel, dass an den küstennahen Bereichen erhöhte Iodidkonzentrationen auftreten.

### 4.2.3 I-129/I-127-Verhältnisse und I-129-Konzentrationen

Die per AMS gemessenen und mit dem bei der Probenaufbereitung hinzugefügten Woodward-Iod verrechneten I-129/I-127-Verhältnisse werden in Abb. 41 sowie in Tab. 11 dargestellt und liegen für das Gesamtiod im Bereich  $10^{-6}$ . Sie reichen von  $1,9 \cdot 10^{-6}$  bei Southport (18), dem am südlichsten und am weitesten entfernten Probenahmeort von Sellafield, bis  $5,8 \cdot 10^{-6}$  bei Braystones (11), der nördlichsten und nächsten Probenahmestelle zu Sellafield. Im Mittel beträgt das Verhältnis  $4,2 \cdot 10^{-6}$  (RSD: 29%).



**Abb. 41: Karte der Probenahmeorte an der Irischen See mit den gemessenen I-129/I-127-Verhältnissen für das gesamte Iod. Alle Werte liegen im Bereich  $10^{-6}$ . [erstellt mit Open-StreetMap]**

Über die Isotopenverhältnisse und die gemessenen Konzentrationen an stabilem Iod können auch die I-129-Konzentrationen ermittelt werden (Tab. 11), die zwischen  $6,2 \cdot 10^{-11}$  (Southport, 18) und  $1,4 \cdot 10^{-10}$  g/kg (Knott End-on-Sea) betragen. Im Durchschnitt ergibt sich ein Wert von  $1,0 \cdot 10^{-10}$  g/kg (RSD: 22%).

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 11: I-129/I-127-Verhältnisse und I-129-Konzentrationen.** Die Isotopenverhältnisse liegen im Bereich  $10^{-6}$ , die I-129-Konzentrationen bei  $10^{-11}$  bis  $10^{-10}$  g/kg.

| Nr. | Ort              | I-129/I-127 (gesamt)<br>in $10^{-6}$ | I-129 (gesamt)<br>in $10^{-10}$ g/kg |
|-----|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 4   | Bootle           | 4,7                                  | 1,0                                  |
| 8   | Drigg            | 5,0                                  | 1,2                                  |
| 10  | Seascale         | 4,2                                  | 1,0                                  |
| 11  | Braystones       | 5,8                                  | 1,0                                  |
| 13  | Rampside         | 3,3                                  | 1,2                                  |
| 14  | Morecampe        | 4,5                                  | 1,0                                  |
| 15  | Knott End-on-Sea | 4,4                                  | 1,4                                  |
| 18  | Southport        | 1,9                                  | 0,6                                  |
|     | Mittelwert:      | 4,2                                  | 1,0                                  |
|     | Unsicherheit     | $\pm 1,2$ (29%)                      | $\pm 0,2$ (22%)                      |

Die Isotopenverhältnisse und Konzentrationen an radioaktivem Iod liegen im erwarteten Bereich für die Umgebung einer Wiederaufbereitungsanlage. Die von [Hölzer, 2018] gefundenen Verhältnisse für die Umgebung von La Hague befinden sich ebenfalls im Bereich  $10^{-6}$  mit einem Maximalwert von  $8,2 \cdot 10^{-6}$  in wenigen km Entfernung von der Anlage und einem Minimalwert von  $2,7 \cdot 10^{-6}$  am entlegensten Probenahmeort (260 km östlich von La Hague).

Ergebnisse von Probenahmen in der Nord- und Ostsee und der Irischen See erstrecken sich über mehrere Größenordnungen von  $10^{-10}$  bis  $10^{-6}$  (bis maximal  $3 \cdot 10^{-6}$  vor La Hague und Sellafield) [Tosch, 2010]. Aus verschiedenen Tiefen des Nordatlantiks stammende Proben weisen Verhältnisse von  $10^{-11}$  bis  $10^{-8}$  auf [Raiwa, 2013]. Die Isotopenverhältnisse verringern sich bei Entfernung von den



Anlagen zwar aufgrund von Verdünnungseffekten, trotzdem liegen alle gemessenen Werte weit oberhalb des natürlichen, pränukearen I-129/I-127-Verhältnisses ( $10^{-12}$ ). Auch die errechneten Konzentrationen an I-129 entsprechen den Ergebnissen anderer Studien. Die in der Küstenregion um La Hague gemessenen Konzentrationen befinden sich in der Größenordnung  $10^{-10}$  g/kg [Hölzer, 2018]. Von Hou et al. auf dem Ärmelkanal entnommene Proben zeigen Werte von  $10^{-13}$  (im Westen) bis  $10^{-10}$  g/kg (in der Mitte und im Osten).

Während in dieser Arbeit größtenteils das Gebiet südlich von Sellafield im Fokus steht, hat H.R. Kinch Umweltproben von der englischen und schottischen Küste nördlich der Anlage entnommen und analysiert [Kinch, 2019]. Abb.42 zeigt die Entnahmestellen, die bis zu 270km entfernt liegen (Port Appin).



**Abb. 42: Lage der Probenahmeorte von [Kinch, 2019].** Es wurden 11 Orte beprobt, 10 davon nördlich von Sellafield. Die nördlichste Probenahmestelle Port Appin liegt 270 km entfernt von Sellafield. Die Probe aus Ravenglass wurde nicht auf I-129 analysiert.



#### 4 Ergebnisse und Diskussion

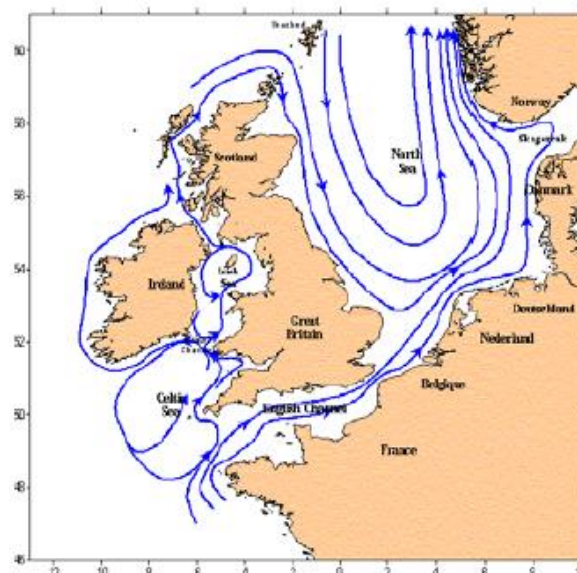
An jedem Ort (ausgenommen Ravensglass) wurden zwei Wasserproben entnommen und per AMS gemessen. Die in Tab. 12 aufgelisteten I-129-Konzentrationen reichen von  $10^{-10}$  nahe Sellafield bis  $10^{-12}$ g/kg in Schottland. Zur Speziation liegen keine Daten vor.

**Tab. 12: I-129-Konzentrationen in der Region nördlich von Sellafield.** An insgesamt 10 Orten wurden jeweils zwei Wasserproben entnommen und per AMS gemessen [Kinch,2019]. Die Ergebnisse liegen im Bereich  $10^{-12}$  bis  $10^{-10}$ g/kg (nahe Sellafield). (Werte wurden einer grafischen Darstellung entnommen und tabellarisiert).

| Probenahmeorte | I-129 (Probe 1)<br>in g/kg | I-129 (Probe 2)<br>in g/kg |
|----------------|----------------------------|----------------------------|
| Nethertown     | $5,9 \cdot 10^{-10}$       | $8,1 \cdot 10^{-10}$       |
| Parton         | $5,8 \cdot 10^{-11}$       | $5,6 \cdot 10^{-11}$       |
| Maryport       | $6,5 \cdot 10^{-11}$       | $8,9 \cdot 10^{-11}$       |
| Allonby        | $7,3 \cdot 10^{-11}$       | $7,3 \cdot 10^{-11}$       |
| Rockcliffe     | $6,1 \cdot 10^{-11}$       | $6,2 \cdot 10^{-11}$       |
| Garlieston     | $3,6 \cdot 10^{-11}$       | $4,5 \cdot 10^{-11}$       |
| Killiantringan | $1,1 \cdot 10^{-11}$       | $1,1 \cdot 10^{-11}$       |
| Maidens        | $1,7 \cdot 10^{-11}$       | $1,6 \cdot 10^{-11}$       |
| Dunstaffnage   | $3,2 \cdot 10^{-12}$       | $4,3 \cdot 10^{-12}$       |
| Port Appin     | $4,3 \cdot 10^{-12}$       | $4,3 \cdot 10^{-12}$       |

Der in Nethertown gemessene Wert übersteigt den in dieser Arbeit ermittelten Maximalwert von  $1,4 \cdot 10^{-10}$ g/kg und zeigt die größte Differenz zwischen den zwei Messwerten. Als Grund wird ein Abflussrohr vermutet, das Abwasser von Sellafield ins Meer leitet und in der Nähe der Stadt liegt. Die Erhöhung der I-129-Konzentration in diesem Bereich ist auf die fehlende Vermischung der flüssigen Auslässe und des Meerwassers zurückzuführen. An den meisten Entnahmestellen ähneln sich jedoch die Messwerte beider Proben. Sie lassen insgesamt darauf

schließen, dass die I-129-Konzentration mit wachsender Entfernung zu Sellafield abnimmt. Es wurde ein „Halbierungsabstand“ von 64 km abgeschätzt; nach etwa dieser Distanz halbiert sich die Konzentration. Für die auf der Südseite von Sellafield gefundenen Werte kann kein solcher Abstand geschätzt werden, da die Konzentration nicht kontinuierlich mit der Entfernung zu Sellafield sinkt. Dies lässt sich unter Einbezug der Meeresströmungen erklären (Abb.43). McMahon et al. haben festgestellt, dass von Sellafield emittierte konservative Tracer wie Tc-99 und Sr-90 sich gemäß den Hauptmeeresströmungen verteilen [McMahon, 2005]. Auch I-129 zählt dazu, da es lange Zeit gelöst im Meerwasser verbleibt. Ein Großteil des Iods bewegt sich Richtung Norden in den Arktischen Ozean, während ein kleiner Teil südlich in den Atlantischen Ozean abfließt [Vivo-Vilches, 2018]. Abb. 43 zeigt zudem eine Kreisströmung entgegen dem Uhrzeigersinn um die Isle of Man – es ist anzunehmen, dass eine gewisse Menge der von Sellafield abgegebenen Radionuklide um die Insel zirkuliert und aus südwestlicher Richtung wieder auf die britische Westküste trifft. Diese Strömungsverhältnisse sind die Erklärung für die erhöhten Isotopenverhältnisse in Morecampe (14) und Knott End-on-Sea (15).



**Abb. 43: Strömungen in der Irischen See und umliegenden Meeren.** [McMahon, 2005]

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erfolgreich ein Lagerungsexperiment durchgeführt, durch das Fehler bei der weitergehenden Analytik von Iod aufgrund falscher Lagerungsbedingungen ausgeschlossen werden können, wenn entsprechende Vorkehrungen getroffen werden. Das Experiment mit Wasser aus der Nordsee hat gezeigt, dass sich das Iodat/Iodid-Verhältnis im Laufe der Zeit erhöht, wenn die Proben Licht ausgesetzt sind. Nach 13 Wochen war eine Verdopplung (filtriert) bzw. Verdreifachung (unfiltriert) der Werte messbar. Für die Lagerung bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $-18^{\circ}\text{C}$  bis  $18^{\circ}\text{C}$  sind keine merklichen Unterschiede festzustellen. Um Veränderungen in den Spezies kleinstmöglich zu halten, sollte somit das Wasser filtriert und eine lichtgeschützte Lagerung gewählt werden. Eine Stabilisierung ist über Zugabe einer Base wie Natriumhydroxid möglich. Bestenfalls sollten Proben möglichst zeitnah gemessen werden. Um weitere Informationen über die Wirkung von äußeren Einflüssen auf die Spezies zu gewinnen, könnte das Experiment um weitere Lagerungsbedingungen (beispielsweise höhere Temperaturen, verschiedene Arten von Beleuchtung) erweitert und auf einen größeren Zeitraum ausgedehnt werden.

Die Proben wurden alle oberflächennah an einem Ort (Leuchtturmdenkmal Obereversand bei Dorum an der Helgoländer Bucht) genommen und wiesen anfänglich ein Iodat/Iodid-Verhältnis von 1:4 auf. Mutmaßlicher Grund für den hohen Iodidanteil ist der starke Algenbewuchs an der Probenahmestelle. Bei weiteren Speziesexperimenten mit mehreren Probenahmestellen könnte genauer untersucht werden, welchen Einfluss Variablen wie Vegetation, Küstennähe und Wassertiefe auf das Verhältnis nehmen.

Ein weiteres Thema dieser Arbeit war die Untersuchung von I-127 und I-129 in Meerwasser rund um den Nuklearkomplex Sellafield (GB). Die Analyse der an der britischen Westküste entnommenen Wasserproben liefert wichtiges Datenmaterial, um die zukünftige Entwicklung und Verteilung der I-129-Emissionen aus Wiederaufbereitungsanlagen beurteilen und die Speziation des Radionuklids

besser verstehen zu können. Es wurden Messungen per ICP-MS, IC-ICP-MS und AMS durchgeführt. Für stabiles Iod ergaben sich Konzentrationen von 1,4 bis 35 µg/kg. Gründe für die große Streuung und die vergleichsweise niedrigen Werte sind die zusätzliche Beprobung von Seen, Flüssen und Flussmündungen sowie der Süßwassereintrag im Meer durch viele Flusszuläufe in der Region. Für weiterführende Messungen wurden 8 Proben ausgewählt. Es wurden I-129/I-127-Verhältnisse im Bereich von  $10^{-6}$  und I-129-Konzentrationen von  $10^{-11}$  bis  $10^{-10}$  g/kg gefunden. Diese Größenordnungen werden durch vorangegangene Untersuchungen nahe La Hague bestätigt und beweisen den Einfluss der Emissionen aus Sellafield auf das Isotopenverhältnis. Die I-129/I-127-Verhältnisse bezüglich der Iodat- und Iodidfraktionen liegen im Bereich  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$ .

Die Iodat/Iodid-Verhältnisse schwanken für das stabile Iod insgesamt zwischen 0,2 und 2,4. Eine Aufteilung in zwei Datensätze impliziert, dass I-127 nahe Sellafield größtenteils in Form von Iodat vorliegt (Verhältnisse kleiner 1), weiter entfernt im Süden hauptsächlich als Iodid (Verhältnisse größer 1). Die für I-129 gemessenen Iodat/Iodid-Verhältnisse von 0,24 bis 0,87 sprechen dafür, dass das Radionuklid überwiegend als Iodid vorkommt. Ergebnisse anderer Studien zeigen dagegen für beide Isotope das Iodat als dominierende Spezies auf. Gründe für die gefundenen erhöhten Iodidkonzentrationen könnten geographische Unterschiede wie ein höheres Aufkommen von Algen in der südlichen Küstenregion, Strömungsprofile sowie die geschützte Lage der Irischen See und somit längere Liegezeiten des Wasser sein.

Mit Ausnahme von einem Ort lagen die beprobten Stellen ausschließlich südlich von Sellafield. Zum Vergleich wäre eine Probenahme nördlich von Sellafield möglich. Für diese Region liegen schon Daten für die I-129-Konzentrationen vor [Kinch, 2019], allerdings wurde keine Speziation durchgeführt. Falls ein Schiff zur Verfügung steht, wäre auch eine Probenahme im offenen Meer vor Sellafield und Umgebung (oder gar bis nach Bremerhaven) interessant, um die Veränderungen im I-129/I-127-Verhältnis zu untersuchen.

## 6 Anhang

### 6.1 Verwendete Geräte und Materialien

Tab. 13: Verwendete Geräte und Materialien.

| Gerät/Material | Details  |
|----------------|--|
| AMS            | VERA   |
| IC             | Dionex ICS-2000, Thermo Fisher Scientific<br>Autosampler: AS 40, Thermo Fisher Scientific<br>Schutzsäule: RFIC IonPac AG20 2 x 50 mm Guard<br>Anionentrennsäule: DIONEX RFIC IonPac AS20 2 x 250 mm<br>Suppressor: |
| ICP-MS         | iCap Q, Thermo Fisher<br>Autosampler: Cetac ASX-520  |
| Filterpapier   | Glasfilter Rotilabo®, Typ CR263, ROTH  |
| Waage          | Feinwaage CPA225D, Sartorius   |

### 6.2 Ergänzende Informationen zu den Probenahmen

Tab. 14: Ergänzende Informationen zur Probenahme an der Nordsee.

| Anzahl und Art der Proben | Ort                                      | Koordinaten                 | Datum       | Zeit  |
|---------------------------|--|-----------------------------|-------------|-------|
| 20l Wasser                | Leuchtturmdenkmal<br>Obereversand, Dorum | N53°44'30.2"<br>E8°30'51.5" | 11.11. 2019 | 12:15 |


Auf dem YouTube-Kanal des IRS gibt es ein von Karl Heinz Iwanek zusammengeschnittenes Videos zur Probenahme mit dem Titel „Probenahme Sellafield | Cumbria 2019“.

**Tab. 15: Ergänzende Informationen zur Probenahme an der Irischen See.**

| Nr. | Art der Probe | Gewässer, Ort                                 | Koordinaten                 | Entfernung zu Sellafield (Luftlinie) in km | Datum      | Zeit  | Foto   |
|-----|---------------|---|-----------------------------|--|------------|-------|--|
| 1   | Wasser        | Pine Lake,<br>Warnton/Carnforth               | N54°08.676'<br>W002°44.980' | 57,5                                       | 11.03.2019 | 13:52 |   |
| 2   | Wasser        | River Bela zwischen<br>Beetham und Milnthorpe | N54°12.998'<br>W002°46.425' | 52,4                                       | 11.03.2019 | 14:15 |  |




## 6 Anhang




|   |                                 |   |                             |      |            |       |  |
|---|---------------------------------|---|-----------------------------|------|------------|-------|--|
| 3 | Wasser,<br>Sediment             | Meer,<br>Storth/Milnthorpe                | N54°13.166'<br>W002°48.402' | 50,2 | 11.03.2019 | 15.04 |   |
| 4 | Wasser,<br>Sediment,<br>Seetang | Meer,<br>Bootle                           | N54°18.209'<br>W003°25.269' | 12,7 | 12.03.2019 | 09:43 |   |
| 5 | Wasser                          | River Esk, Seitenarm,<br>Muncaster Castle | N54°21.279'<br>W003°21.852' | 11,2 | 12.03.2019 | 10:30 |  |

|   |                                 |                          |                             |      |            |       |  |
|---|---------------------------------|--------------------------|-----------------------------|------|------------|-------|--|
| 6 | Wasser,<br>Sediment             | River Esk,<br>Ravenglass | N54°21.318'<br>W003°22.037' | 11,2 | 12.03.2019 | 10:45 |   |
| 7 | Wasser,<br>Sediment,<br>Seetang | River Esk,<br>Ravenglass | N54°21.087'<br>W003°24.460' | 9,5  | 12.03.2019 | 11:14 |   |
| 8 | Wasser,<br>Sediment             | Meer,<br>Drigg           | N54°22.324'<br>W003°28.117' | 5,7  | 12.03.2019 | 12:09 |  |







## 6 Anhang

|    |                     |  |                             |     |            |       |  |
|----|---------------------|--|-----------------------------|-----|------------|-------|--|
| 9  | Wasser,<br>Sediment | River Calder, Seitenarm (9.1),<br>River Calder (9.2),<br>Meer (9.3),<br>Sellafield | N54°24.601'<br>W003°30.253' | 0,8 | 12.03.2019 | 13:02 |   |
| 10 | Wasser              | Meer,<br>Seascale  | N54°23.714'<br>W003°29.107' | 2,8 | 12.03.2019 | 14:14 |   |
| 11 | Wasser              | Meer,<br>Braystones  | N54°26.385'<br>W003°32.514' | 3,5 | 12.03.2019 | 15:01 |  |

|    |                     |                           |                             |      |            |       |  |
|----|---------------------|---------------------------|-----------------------------|------|------------|-------|--|
| 12 | Wasser,<br>Sediment | Meer,<br>Askam-in-Furness | N54°10.906'<br>W003°12.939' | 32,2 | 13.03.2019 | 09:36 |   |
| 13 | Wasser,<br>Sediment | Meer,<br>Rampside         | N54°05.218'<br>W003°09.626' | 43   | 13.03.2019 | 10:31 |   |
| 14 | Wasser,<br>Sediment | Meer,<br>Morecampe        | N54°05.009'<br>W002°50.073' | 57,2 | 13.03.2019 | 12:54 |  |

## 6 Anhang

|    |                    |                                     |                             |      |            |       |  |
|----|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------|------|------------|-------|--|
| 15 | Wasser,<br>Seetang | Meer,<br>Knott End-on-Sea           | N53°55.733'<br>W002°59.361' | 64   | 13.03.2019 | 13:48 |                   |
| 16 | Wasser             | River Wyre, Seitenarm,<br>Hambleton | N53°52.641'<br>W002°57.799' | 69,7 | 13.03.2019 | 14:35 | <br>[Google Maps] |
| 17 | Wasser             | River Wyre,<br>Hambleton            | N53°51.785'<br>W002°57.572' | 71,5 | 13.03.2019 | 14:43 |                  |

|    |        |                    |                             |      |            |       |   |
|----|--------|--------------------|-----------------------------|------|------------|-------|---|
| 18 | Wasser | Meer,<br>Southport | N53°38.531'<br>W003°01.769' | 91,6 | 13.03.2019 | 16:32 |  |
|----|--------|--------------------|-----------------------------|------|------------|-------|---|

### 6.3 Ergänzende Informationen zu den Messungen

Tab. 16: Rohdaten der AMS-Messung (VERA).

| Name der Probe   | VERA ID | I-129/I-127 | Unsicherheit ( $\pm$ ) |
|------------------|---------|-------------|------------------------|
| Blank_1          | JM_A1   | 1,546E-12   | 4,6E-14                |
| Blank_2          | JM_A2   | 1,569E-12   | 4,9E-14                |
| Blank_3          | JM_A3   | 5,226E-13   | 1,7E-14                |
| Standard_1       | JM_A4   | 6,075E-12   | 3,8E-13                |
| Standard_2       | JM_A5   | 5,737E-12   | 1,3E-13                |
| Bootle           | JM_A6   | 1,598E-10   | 4,7E-12                |
| Bootle _lodat    | JM_A7   | 1,105E-11   | 8,1E-13                |
| Bootle _lodid    | JM_A8   | 1,264E-11   | 3,5E-13                |
| Drigg            | JM_B1   | 2,033E-10   | 5,5E-12                |
| Drigg_lodat      | JM_B2   | 6,095E-12   | 1,5E-13                |
| Drigg_lodid      | JM_B3   | 1,705E-11   | 7,0E-13                |
| Seascale         | JM_B4   | 1,631E-10   | 6,0E-12                |
| Seascale_lodat   | JM_B5   | 5,635E-12   | 2,1E-13                |
| Seascale_lodid   | JM_B6   | 1,010E-11   | 2,3E-13                |
| Braystones       | JM_B7   | 1,558E-10   | 4,6E-12                |
| Braystones_lodat | JM_B8   | 4,357E-12   | 1,1E-13                |
| Braystones_lodid | JM_C1   | 9,147E-12   | 1,0E-13                |
| Rampside         | JM_C2   | 1,894E-10   | 3,8E-12                |
| Rampside_lodat   | JM_C3   | 4,789E-12   | 9,4E-14                |
| Rampside_lodid   | JM_C4   | 9,647E-12   | 2,1E-13                |
| Morecampe        | JM_C5   | 1,581E-10   | 2,3E-12                |

|                 |       |           |         |
|-----------------|-------|-----------|---------|
| Morecampe_lodat | JM_C6 | 3,119E-12 | 5,6E-14 |
| Morecampe_lodid | JM_C7 | 1,299E-11 | 3,3E-13 |
| Knott End       | JM_C8 | 2,241E-10 | 1,0E-11 |
| Knott End_lodat | JM_D1 | 4,362E-12 | 2,0E-13 |
| Knott End_lodid | JM_D2 | 1,224E-11 | 3,5E-13 |
| Southport       | JM_D3 | 1,023E-10 | 3,1E-12 |
| Southport_lodat | JM_D4 | 5,972E-12 | 1,6E-13 |
| Southport_lodid | JM_D5 | 7,645E-12 | 2,2E-13 |

## Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung                    | Bedeutung   |
|------------------------------|---|
| AgI                          | Silberiodid   |
| AgNO <sub>3</sub>            | Silbernitrat  |
| AMS                          | Beschleunigermassenspektrometrie                          |
| Ca(ClO) <sub>2</sub>         | Calciumhypochlorid  |
| HNO <sub>3</sub>             | Salpetersäure   |
| I <sup>-</sup>               | Iodid   |
| IC                           | Ionenchromatographie                                      |
| ICP-MS                       | Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma       |
| IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Iodat   |
| KNO <sub>3</sub>             | Kaliumnitrat  |
| NaHSO <sub>3</sub>           | Natriumhydrogensulfit                                     |
| NaOH                         | Natriumhydroxid   |
| NH <sub>2</sub> OH           | Hydroxylammoniumhypochlorit                               |
| PUREX                        | Plutonium Uranium Reduction by Extraction                 |
| RSD                          | Relative Standard Derivation, relative Standardabweichung |
| TMAH                         | Tetramethylammoniumhydroxid                               |
| VERA                         | Vienna Environmental Research Accelerator                 |
| WWI                          | Woodward-Iod  |

## Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Abb. 1: Lage der Wiederaufbereitungsanlagen in Sellafield (GB) und La Hague (FR).                   | 12 |
| Abb. 2: Eh-pH-Diagramm von Iod.   | 18 |
| Abb. 3: Zerfallsschema von I-129.   | 20 |
| Abb. 4: Nuklearkomplex Sellafield (2019).   | 22 |
| Abb. 5: Rückbau des Schornsteins von Reaktor Pile-1 in Sellafield (2019).                           | 22 |
| Abb. 6: Vereinfachtes Schema des PUREX-Prozesses.   | 23 |
| Abb. 7: Schema der Kopplung IC-ICP-MS.  | 25 |
| Abb. 8: Typischer Aufbau einer Massenspektrometrie-Anlage mit Tandembeschleuniger.                  | 26 |
| Abb. 9: Lage des Probenahmeortes an der Nordsee.  | 30 |
| Abb. 10: Leuchtturmdenkmal Obereversand (2019).   | 30 |
| Abb. 11: Probenahmestelle beim Leuchtturmdenkmal Obereversand.                                      | 31 |
| Abb. 12: Entnahme der Proben.   | 31 |
| Abb. 13: Aufbau zum Filtrieren der Proben.  | 32 |
| Abb. 14: Filtrierte Probe und Filterpapier.   | 32 |
| Abb. 15: Design des Lagerungsexperiments.   | 34 |
| Abb. 16: Kopplung der IC (rechts) mit der ICP-MS (links).   | 35 |
| Abb. 17: Lage der Probenahmeorte an der Irischen See.   | 38 |
| Abb. 18: Beispielhafter Probenahmeort.  | 38 |
| Abb. 19: Entnahme von Sediment.   | 38 |
| Abb. 20: Vor Sellafield.  | 39 |
| Abb. 21: River Calder.  | 39 |
| Abb. 22: Messkonzept für die Proben aus der Irischen See.   | 40 |
| Abb. 23: Auffang der Fraktionen.  | 44 |
| Abb. 24: Fraktionen.  | 44 |
| Abb. 25: Hahnsche Nutsche.  | 45 |
| Abb. 26: Filter mit Probe.  | 45 |
| Abb. 27: Target aus Kupfer.   | 46 |
| Abb. 28: Vorrichtung zum Pressen der Probe in das Target.   | 46 |
| Abb. 29: Aufbereitung für AMS-Messungen: Von der Wasserprobe zum Silberiodid.                       | 46 |
| Abb. 30: Chromatogramm einer Meerwasserprobe per IC-ICP-MS.   | 47 |
| Abb. 31: Kalibration der IC-ICP-MS auf Iodid und Iodat.   | 48 |
| Abb. 32: Ergebnisse des Lagerungsexperiments.   | 49 |
| Abb. 33: Graphische Darstellung der Iodat/Iodid-Verhältnisse der Proben ohne NaOH-Zusatz.           | 51 |
| Abb. 34: Graphische Darstellung der Iodat/Iodid-Verhältnisse der Proben mit NaOH-Zusatz.            | 52 |
| Abb. 35: Kalibration der ICP-MS auf I-127.  | 54 |
| Abb. 36: Karte der Probenahmeorte an der Irischen See mit den gemessenen Iodat/Iodid-Verhältnissen. | 58 |
| Abb. 37: Iodidkonzentrationen an der Meeresoberfläche.  | 60 |
| Abb. 38: Iodidkonzentrationen an der Meeresoberfläche (Ausschnitt).                                 | 60 |
| Abb. 39: Iodatkonzentrationen an der Meeresoberfläche.  | 61 |
| Abb. 40: Iodatkonzentrationen an der Meeresoberfläche (Ausschnitt).                                 | 61 |



## *Abbildungsverzeichnis*

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Abb. 41: Karte der Probenahmeorte an der Irischen See mit den gemessenen I-129/I-127-Verhältnissen für das gesamte Iod.</b> | <b>62</b> |
| <b>Abb. 42: Lage der Probenahmeorte von [Kinch, 2019].</b>   | <b>64</b> |
| <b>Abb. 43: Strömungen in der Irischen See und umliegenden Meeren.</b>   | <b>66</b> |

## Tabellenverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Tab. 1: Eigenschaften von Iod.  | 15 |
| Tab. 2: Iodgehalt und dominierende Iodspezies in verschiedenen Gewässern.           | 18 |
| Tab. 3: Physikalische Eigenschaften und Anwendungsbereiche ausgewählter Iodisotope. | 19 |
| Tab. 4: Starteinstellungen an der IC.   | 36 |
| Tab. 5: KOH-Gradient an der IC.   | 36 |
| Tab. 6: Schwankungen des Iodat/Iodid-Verhältnisses innerhalb der Messreihen.        | 50 |
| Tab. 7: Gefundene I-127-Konzentrationen und Unsicherheiten.                         | 55 |
| Tab. 8: Gefundene I-127-Konzentrationen aus verschiedenen Studien.                  | 56 |
| Tab. 9: Iodat/Iodid-Verhältnisse für I-127 und I-129.                               | 58 |
| Tab. 10: Vergleich der Iodat/Iodid-Verhältnisse mit Hou et al. (2007) und Hölzer.   | 59 |
| Tab. 11: I-129/I-127-Verhältnisse und I-129-Konzentrationen.                        | 63 |
| Tab. 12: I-129-Konzentrationen in der Region nördlich von Sellafield.               | 65 |
| Tab. 14: Verwendete Geräte und Materialien.   | 69 |
| Tab. 15: Ergänzende Informationen zur Probenahme an der Nordsee.                    | 69 |
| Tab. 16: Ergänzende Informationen zur Probenahme an der Irischen See.               | 70 |
| Tab. 17: Rohdaten der AMS-Messung (VERA).   | 77 |

## Literaturverzeichnis

| Abkürzung                | Details  |
|--------------------------|--|
| Berson, 1968             | Berson, S.A., Yalow, R.S. (2006). General principles of radioimmunoassay. 1968.  |
| Carpenter, 2003          | Carpenter, L. J. (2003). Iodine in the marine boundary layer. Chemical reviews, 103(12), 4953-4962.  |
| Chance, 2014             | Chance, R., Baker, A. R., Carpenter, L., & Jickells, T. D. (2014). The distribution of iodide at the sea surface. Environmental Science: Processes & Impacts, 16(8), 1841-1859.  |
| Clark, 2018              | Clark, A.E., Yang, P. & Shafer, J.C. (2018). Coordination of Actinides and the Chemistry Behind Solvent Extraction (pp. 237-282). John Wiley & Sons Ltd.   |
| Daraoui, 2012            | Daraoui, A., Michel, R., Gorny, M., Jakob, D., Sachse, R., Synal, H. A., & Alfimov, V. (2012). Iodine-129, Iodine-127 and Caesium-137 in the environment: soils from Germany and Chile. Journal of environmental radioactivity, 112, 8-22.                       |
| Daraoui, 2016            | Daraoui, A., Tosch, L., Gorny, M., Michel, R., Goroncy, I., Herrmann, J., ... & Walther, C. (2016), Iodine-129, Iodine-127 and Cesium-137 in seawater from the North Sea and the Baltic Sea, Journal of environmental radioactivity, 162, 289-299.               |
| Dominguez-González, 2017 | Domínguez-González, M. R., Chiocchetti, G. M., Herbello-Hermelo, P., Vélez, D., Devesa, V., & Bermejo-Barrera, P. (2017). Evaluation of iodine bioavailability in seaweed using in vitro methods. Journal of agricultural and food chemistry, 65(38), 8435-8442. |
| Ernst, 2003              | Ernst, T. (2003). Anthropogenes Iod-129 als Tracer für Umweltprozesse - Ein Beitrag zum Verhalten von Spurenstoffen bei der Migration in Böden und beim atmosphärischen Transport. Dissertation, Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.       |
| Gey, 2008                | Gey, M.H. Instrumentelle Analytik und Bioanalytik, 2008. Springer Verlag, 2, 91-171.   |
| Giese, 1999              | Giese, B., Laturus, F., Adams, F. C., & Wiencke, C. (1999). Release of volatile iodinated C1- C4 hydrocarbons by marine macroalgae from various climate zones. Environmental science & technology, 33(14), 2432-2439.  |
| Gilfedder, 2010          | Gilfedder, B. S., Petri, M., Wessels, M., & Biester, H. (2010). An iodine mass-balance for Lake Constance, Germany: Insights into  |

|                |  |
|----------------|--|
|                | iodine speciation changes and fluxes. <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> , 74(11), 3090-3111.  |
| Hölzer, 2018   | Hölzer, A. (2018). Simultane Quantifizierung von I127- und I129-Spezies in Umweltproben mittels IC-ICP-MS und AMS. Dissertation, Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.   |
| Hou, 2000a     | Hou, X. L., Dahlgard, H. & Nielsen, S. P. (2000). Iodine-129 time series in Danish, Norwegian and northwest Greenland coast and the Baltic Sea by seaweed. <i>Estuarine, Coastal and Shelf Science</i> , 51(5), 571-584.   |
| Hou, 2007      | Hou, X., Aldahan, A., Nielsen, S. P., Possnert, G., Nies, H., & Hedfors, J. (2007). Speciation of 129I and 127I in seawater and implications for sources and transport pathways in the North Sea. <i>Environmental science &amp; technology</i> , 41(17), 5993-5999.   |
| Hou, 2009      | Hou, X., Aldahan, A., Nielsen, S. P., & Possnert, G. (2009). Time series of 129I and 127I speciation in precipitation from Denmark. <i>Environmental science &amp; technology</i> , 43(17), 6522-6528.   |
| Kaiho, 2014    | Kaiho, T. (2014). Iodine chemistry and applications. John Wiley & Sons.  |
| Kaminski, 2000 | Kaminski, M. S., Estes, J., Zasadny, K. R., Francis, I. R., Ross, C. W., Tuck, M., ... & Stagg, R. (2000). Radioimmunotherapy with iodine 131I tositumomab for relapsed or refractory B-cell non-Hodgkin lymphoma: updated results and long-term follow-up of the University of Michigan experience. <i>Blood, The Journal of the American Society of Hematology</i> , 96(4), 1259-1266. |
| Kinch, 2019    | Kinch, H. R. (2019). Sellafield-derived 14C and 129I in the UK West Coast intertidal environment (Doctoral dissertation, University of Glasgow).   |
| Klipsch, 2005  | Klipsch, K. (2005). Bestimmung von 129I und 127I in Umweltproben zwecks der Ermittlung radiologischer Parameter des 129I auf seinem Weg von Quellen durch die Nahrungskette bis zum Menschen. Dissertation, Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.  |
| Köhler, 2020   | Köhler, F. (2020). Spektrometrische Untersuchungen und Speziation von I-129 in Umweltproben. Dissertation, Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.   |
| Kraj, 2008     | Kraj, A., Desiderio, D. M., & Nibbering, N. M. (2008). Mass spectrometry: instrumentation, interpretation, and applications (Vol. 20). John Wiley & Sons.  |
| Lee, 1994      | Lee, S. M., Lewis, J., Buss, D. H., Holcombe, G. D., & Lawrance, P. R. (1994). Iodine in British foods and diets. <i>British Journal of Nutrition</i> , 72(3), 435-446.  |

## Literaturverzeichnis

|               |  |
|---------------|--|
| Mandel, 2001  | Mandel, S. J., Shankar, L. K., Benard, F., Yamamoto, A., & Alavi, A. (2001). Superiority of iodine-123 compared with iodine-131 scanning for thyroid remnants in patients with differentiated thyroid cancer. <i>Clinical nuclear medicine</i> , 26(1), 6-9.   |
| McMahon, 2005 | McMahon, C. A., Fegan, M., Wong, J., Long, S. C., McKittrick, L., Thomas, K., ... & Wong, J. (2005). Transfer of conservative and non-conservative radionuclides from the Sellafield Nuclear Fuel Reprocessing plant to the coastal waters of Ireland. <i>Radioprotection</i> , 40(1), S629.   |
| Mesko, 2016   | Mesko, M. F., Toralles, I. G., Hartwig, C. A., Coelho Jr, G. S., Muller, A. L., Bizzi, C. A., & Mello, P. A. (2016). Bromine and iodine contents in raw and cooked shrimp and its parts. <i>Journal of agricultural and food chemistry</i> , 64(8), 1817-1822.   |
| Michel, 2005  | Michel, R., Handl, J., Ernst, T., Botsch, W., Szidat, S., Schmidt, A., ... & Schnabel, C. (2005). Iodine-129 in soils from Northern Ukraine and the retrospective dosimetry of the iodine-131 exposure after the Chernobyl accident. <i>Science of the total environment</i> , 340(1-3), 35-55.  |
| Michel, 2012  | Michel, R., Daraoui, A., Gorny, M., Jakob, D., Sachse, R., Tosch, L., ... & Stocker, M. (2012). Iodine-129 and iodine-127 in European seawaters and in precipitation from Northern Germany. <i>Science of the total environment</i> , 419, 151-169.  |
| Nash, 2011    | Nash, K. L., & Lumetta, G. J. (Eds.). (2011). <i>Advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment</i> . Elsevier.  |
| NDA, 2020     | Blog der Nuclear Decommissioning Authority, abgerufen am 18.06.2020:<br><a href="https://nda.blog.gov.uk/2018/09/07/what-is-sellafield/">https://nda.blog.gov.uk/2018/09/07/what-is-sellafield/</a><br><a href="https://nda.blog.gov.uk/2017/01/24/end-in-sight-for-reprocessing-nuclear-fuel-at-sellafield/">https://nda.blog.gov.uk/2017/01/24/end-in-sight-for-reprocessing-nuclear-fuel-at-sellafield/</a> |
| Nofal, 1966   | Nofal, M. M., Beierwaltes, W. H., & Patno, M. E. (1966). Treatment of hyperthyroidism with sodium iodide I 131: A 16-year experience. <i>Jama</i> , 197(8), 605-610.   |
| Raiwa, 2013   | Raiwa, M. (2013). <i>Analyse von I-129 in Atlantikwasser</i> . Bachelorarbeit, Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  |
| Schmidt, 1998 | Schmidt, A. (1998). <i>Iod-129 und stabiles Iod in Umweltproben - Qualitätskontrolle von Analysemethoden und Untersuchungen zur Radioökologie und zur retrospektiven Dosimetrie</i> . Dissertation, Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.  |

|                    |  |
|--------------------|--|
| Schwinger, 2014    | Schwinger, A.M. (2014). Deutschlandweite Untersuchung der <sup>129</sup> I- und <sup>127</sup> I-Inventare und ihres Isotopenverhältnisses in verschiedenen Umweltkompartimenten. Dissertation, Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.                          |
| Selent, 1998       | Selent, K. D. (1998). Die Probenahme von Wasser: ein Handbuch für die Praxis. Oldenbourg Industrieverlag.  |
| Steier, 2004       | Steier, P., Golser, R., Kutschera, W., Priller, A., Vockenhuber, C., & Winkler, S. (2004). VERA, an AMS facility for “all” isotopes. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 223, 67-71.                        |
| Stock, 1998        | Stock, R. G., Stone, N. N., Tabert, A., Iannuzzi, C., & DeWyngaert, J. K. (1998). A dose–response study for I-125 prostate implants. International Journal of Radiation Oncology* Biology* Physics, 41(1), 101-108.  |
| Szidat, 2000       | Szidat, S. (2000). Iod-129: Probenvorbereitung, Qualitätssicherung und Analyse von Umweltmaterialien. Dissertation, Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.  |
| Tosch, 2010        | Tosch, L. (2010). Untersuchung von Wasserproben aus der Nordsee auf I-129. Dissertation, Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.   |
| VERA               | Website der Isotopenphysik an der Universität Wien, abgerufen am 04.07.2020:<br><a href="https://isotopenphysik.univie.ac.at/vera/">https://isotopenphysik.univie.ac.at/vera/</a>  |
| Vivo-Vilches, 2018 | Vivo-Vilches, C., López-Gutiérrez, J. M., Perriáñez, R., Marcinko, C., Le Moigne, F., McGinnity, P., ... & Villa-Alfageme, M. (2018). Recent evolution of <sup>129</sup> I levels in the Nordic Seas and the North Atlantic Ocean. Science of the Total Environment, 621, 376-386. |
| Wajchenberg, 1978  | Wajchenberg, B. L., Pinto, H., Souza, I. T. T., Lerário, A. C., & Pieroni, R. R. (1978). Preparation of iodine-125-labelled insulin for radioimmunoassay: comparison of lactoperoxidase and chloramine-T iodination.   |
| Whitehead, 1984    | Whitehead, D. C. (1984). The distribution and transformations of iodine in the environment. Environment International, 10(4), 321-339.   |
| Wong, 1991         | Wong, G. T. (1991). The marine geochemistry of iodine. Rev. Aquat. Sci., 4, 45-73.   |
| Zahoransky, 2015   | Zahoransky, R., Allelein, H. J., Bollin, E., & Oehler, H. (2015). Energietechnik. Springer Fachmedien Wiesbaden.   |

## **Danksagung**

Diesen Abschnitt möchte ich allen Personen widmen, die mich während meiner Masterarbeit unterstützt haben.

In erster Linie gilt mein Dank Prof. Dr. Clemens Walther – dafür, dass ich meine Arbeit am IRS anfertigen und sogar meine eigenen Proben in England und an der Nordseeküste nehmen durfte.

Vielen Dank auch an Prof. Dr. Georg Steinhauser für die Bereitschaft, diese Arbeit als Zweitprüfer zu beurteilen.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Francis Livens, der uns so freundlich in Manchester empfangen und am zweiten Tag der Probenahme begleitet hat.

Danke an Dr. Jan Visscher vom Ludwig-Franzius-Institut für die Leihgabe der Probenahmegeräte.

Ich danke weiterhin Dr. Peter Steier und Dr. Johannes Lachner von der Universität Wien für die Durchführung der AMS-Messungen meiner Proben.

Ich kann mich unmöglich an all die Gelegenheiten erinnern, bei denen mir mal jemand am Institut geholfen hat. Danke an euch alle für die ganzen Tipps, Erklärungen und die tatkräftige Unterstützung! Besonders an diejenigen, die während meiner Messzeiten ständig die schweren Argonflaschen für mich gewechselt haben...

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Fabian, der mir stets bei meiner Arbeit geholfen hat, egal, wie viel er selbst zu tun hatte.

Weiterhin möchte ich Stefan dafür danken, dass er so zuverlässig für unsere Sicherheit im Labor sorgt und den Kontrollbereich täglich viele Stunden geöffnet lässt, damit alle Mitarbeiter ihre Arbeit schaffen.

Beate und Hilal haben sich die Zeit genommen, mir die Probenaufbereitung für die AMS-Messungen zu zeigen, mit mir meinen Arbeitsplatz im Labor einzurichten und die Proben zu pressen. Ganz lieben Dank euch beiden! Ich habe gerne mit euch gearbeitet.

Karl Heinz hat Fabian und mich während der Zeit in England als „Transporter“, Fotograf und erfahrener Probenehmer begleitet. Du hast uns sicher durch den Linksverkehr und um die engsten Kurven Cumbrias gefahren. Durch deine schönen Fotos und den Film wird mir unsere Reise noch in vielen Jahren lebhaft in Erinnerung bleiben. Danke für alles!

Ein großes Dankeschön auch an das Team der Nordsee-Probenahme, Annika und Rebecca, für eure Hilfe und den lustigen Tag!

Von ganzem Herzen danke ich Annika – ohne dich wäre die Zeit am IRS nicht die gleiche gewesen. Du hast mich motiviert oder dich mit mir zusammen aufgeregt, je nachdem, was ich gerade mehr brauchte. Unsere gegenseitigen Besuche im Labor, die gemeinsamen Teepausen, das Pastakochen, die Spaziergänge zu Rewe, um neue Nervennahrung zu holen...daran werde ich mich gerne zurück-erinnern. Und danke nochmals für das Masterarbeit-schreiben-Motivations-Paket! ♥

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die sich stets erkundigt haben, wie es mit der Arbeit vorangeht und mich aufgemuntert haben, wenn es mal Schwierigkeiten gab.