## Zur Geochemie des Jods

B. Voland

## Zusammenfassung

Das geochemische Verhalten des ausgesprochen biophilen Elementes Jod wird wesentlich bestimmt durch:

- kristallchemische Besonderheiten, die der außerordentlich große lonenradius des Jodids bedingt,
- die leichte Uberführbarkeit des Jodids zum elementaren Jod durch Sonnenenergie,
- die mögliche enzymatische Reduktion des Jodates zum Jodid durch Organismen im Meerwasser,
- die jodanreicherung insbesondere durch marine Organismen.

Aufgrund des großen lonenradius des Jodids ist Jod nicht in die Gitter der Minerale magmatischer Gesteine einbaubar. Sie sind an Jod verarmt. Jod verläßt das magmatische System mit den Restlösungen und Gasen.
In Sedimenten besteht zwischen Jodgehalt und dem Anteil organischen Kohlenstoffs ein enger korrelativer Zusammenhang. Er wird möglich, da insbesondere marine Organismen die Fähigkeit zur Anreicherung des Jodes haben. Bei der Verfestigung der Sedimente (Diagenese) verläßt Jod über die Porenlösungen das System und reichert sich in den Formationswässern an. Bei Uberführung der Diagenes in das Stadium der Metamorphose verläßt weiteres Jod das Gestein, so daß metamorphe Gesteine generell an Jod verarmt sind.
Die Jodgehalte der Böden sind abhängig von der Bodenart und den der Bodenart entsprechenden pedogeochemischen Prozessen. Jodgehalte und die Gehalte an organischem Kohlenstoff stehen in positiver Korrelation.
Aufgrund des Jodtransportes von der Meeresoberfläche über die Atmosphäre zum Land weisen Böden in Meeresnähe höhere Jodgehalte als in Meeresferne auf. Dieser Prozeß beeinflußt gleichzeitig wesentlich die Jodgehalte der Luft, der Oberflächenwässer und der Pflanzen.

## Summary

The geochemical behaviour of the high-degree biophilic element iodine is essentially characterised by

- crystalline particularities resulting from the extraordinarily large ion radius of the iodide,
- the ready convertibility of the iodide to elementary iodine by solar energy.
- the possibility of an enzymatical reduction of iodate to iodide by organisms in the sea water,
- the iodine concentration especially by sea organisms.

Because of the large ion radius of the iodide iodine cannot be incorporated in the lattice of the minerals of magmatic rocks. These have a low iodine content. lodine leaves the magmatic system with the residual solutions and gases.
In sediments there is a close correlation between iodine content and the portion of organic carbons. This becomes possible because especially sea organisms have the capacity of concentrating the iodine content. During the solidification of the sediments diagenesis the iodine leaves the system via the pore solutions and accumulates in the formation waters. During the transition of the diagenesis to the stage of metamorphosis, further iodine leaves the rocks, so that metamorphic rocks usually show a very low content of iodine.
The iodine content in the soil depends on the kind of soil and the pedogeochemical processes corresponding to the kind of soil. lodine contents and the content of organic carbons show a positive correlation.
Because of the iodine transport from the surface of the sea via the atmosphere to the land, soils in the vicinity of the sea show a higher iodine content than at sites located at a greater distance from the sea. This process at the same time influences considerably the iodine content of the air, the surface waters and the plants.

## Обобщение

Геохимические свойства явно биофильного элемента йода существенно определяют посредством:

- кристаллохимических особенностей обусловливающих чрезвычайно большой ионный радиус йодидов
- лёгкой способности йодидов переходить в элементарный йод под действием солнечной энергии
- возможное энзиматическое восстановление йодатов в йодиды посредством организмов морской воды
- накопление йода посредством морских организмов.

Вследствие большого ионного радиуса йодидов йод не способен встраиваться в решётку минералов магматических горных пород. Они обеднены йодом. Йод покидает магматические системы с остаточными растворами и газами.
В седиментах между содержанием йода и долей органических углеродов имеется тесная коррелятивная связь. Она возможна, потому что особенно морские организмы имеют способность накапливать йод. При укреплении седиментов (Диагенез) йод уходит через порные растворы из системы и накапливается в возникших водоемах. При переходе диагенеза в стадию метаморфоза дальнейший йод покидает горные породы, так что метаморфные горные породы полностью обеднены йодом. Йодные запасы почвы зависят от вида почвы и соответствующих педогеохимических процессов почвы.

Запасы йода и запасы органических углеродов стоят в положительной корреляции.
Вследствие транспорта йода с поверхности моря через атмосферу на землю, почва вблизи моря показывает более высокие содержания йода, чем отдаленные от моря. Этот процесс одновременно показывает существенное влияние на содержание йода в воздухе, поверхности воды и растений.

## 1. Vorbemerkung

Das im Jahre 1811 vom Pariser Salpetersieder Courtois bei der Untersuchung von Seealgen und Tangen entdeckte Halogen Jod gehört zu jenen Elementen, die durch die Geochemie relativ schlecht untersucht sind.
Die meisten der vor 1960 an geologischem Material bestimmten Jodwerte liegen zu hoch. So wiesen Goles und Anders (1962) nach, daß die am häufigsten verwendeten Werte von v. Fellenberg und Lunde (1926, 1927) ca. 5-45 mal höher liegen als am gleichen Material mittels instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse gemessene Jodgehalte. Insbesondere analytische Schwierigkeiten sind Ursache dafür, daß die Anzahl und Verteilung zuverlässiger Jodgehaltsangaben für geologisches Material als gegenwärtig nicht genügend repräsentativ angesehen werden muß.

## 2. Stellung des Jods im Periodensystem

Jod mit der Ordnungszahl 53 steht in der 5. Periode. Als Halogen gehört es zu den chemisch aktiven Elementen. Es ist in den Oxidationsstufen $-1,0,+5$ und +7 bekannt.
Der im Vergleich zu vielen anderen lonen enorm große lonenradius des Jodid-lons von $2,2 \AA$ bedingt eine Reihe von Besonderheiten des geochemischen Verhaltens des Jods.
Mit einer durchschnittlichen Erdkrustenhäufigkeit von 400 ppb (Vinogradov, 1962) gehört es zu den selten auftretenden Elementen. Noch seltener treten lediglich die Elemente $\mathrm{Yb}, \mathrm{In}, \mathrm{Cd}, \mathrm{Hg}, \mathrm{Ag}, \mathrm{Se}, \mathrm{Pd}, \mathrm{Bi}, \mathrm{Au}, \mathrm{Te}$ und Re in der Erdkruste auf.

## 3. Jodminerale

Trotz der großen Seltenheit des Jods in der Erdkruste kann es eigene Minerale bilden. Sie sind meist aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit nur unter extrem trockenen Klimabedingungen existent. (Tab. 1)

## 4. Jod in Meteoriten

Kenntnisse über die Elementverteilung im extraterrestrischen Material sind für die Geochemie von prinzipieller Bedeutung. Insbesondere die

Tab.: 1
Jodminerale

| Marshit | CuJ | Lautarit | $\mathrm{Ca}\left(\mathrm{JO}_{3}\right)_{2}$ |
| :--- | :--- | :--- | :--- |
| Miersit | $\alpha-\mathrm{AgJ}$ | Salesit | $\mathrm{Cu}(\mathrm{OH})\left(\mathrm{JO}_{3}\right)$ |
| Jodargyrit | $\beta-\mathrm{AgJ}$ | Bellingerit | $\mathrm{Cu}_{3}\left(\mathrm{JO}_{3}\right)_{6} \cdot 2 \mathrm{H}_{2} \mathrm{O}$ |
| Jodembolit | $\mathrm{Ag}(\mathrm{Cl}, \mathrm{Br}, \mathrm{J})$ | Dietzeit | $\mathrm{Ca}_{2}\left(\mathrm{JO}_{3}\right)_{2} \mathrm{CrO}_{4}$ |
| Coccinit | $\mathrm{Hg} \mathrm{J}_{2}$ | Schwartzembergit | $\mathrm{Pb}_{5} \mathrm{JO}_{3} \mathrm{Cl}_{3} \mathrm{O}_{3}$ |

Gehalte in den kohlenstoffreichen Steinmeteoriten, den Chondriten vom Typ $\mathrm{Cc}_{1}$, sind deshalb von Interesse, weil sie einer Gesamtzusammensetzung entsprechen, die als Ausgangsmaterial anzusehen ist, aus dem die Erde durch Differentiationsprozesse hervorgegangen ist.
Dieser Typ weißt Jodgehalte von 230 bis 920 ppb (Reed und Allen, 1966) auf. Die übrigen Typen der Chondriten zeigen gegenüber $\mathrm{C}_{c_{1}}$ eine gewisse Jodverarmung. Achondriten weisen ähnliche Gehalte (zwischen 14 und 800 ppb ) wie die Chondriten auf. Innerhalb der Steinmeteoriten ist kein Mineral bekannt das Jod bevorzugt in sein Kristallgitter aufnimmt. Hohenberg und Reynolds (1969) erbrachten den Nachweis, daß höhere Jodgehalte mit der Verringerung der Korngrößen korrelierten. Reed u. a. (1971) zeigten Zusammenhänge zwischen dem erhöhten wasserlöslichen Jodanteil und der Verringerung der Mineralkorngrößen; der wasserlösliche Anteil variiert zwischen 25-75 \%. Eisenmeteoriten zeigen eine relativ große Streubreite der Jodgehalte. Hier wird Jod in der Sulfidphase, dem Troilit (FeS), leicht angereichert. Das Verhältnis J (Troilit): :J (Metall) beträgt 2,2-6,1 (Goles und Anders, 1962), wobei im Troilit Jodgehalte bis zu 3500 ppb auftreten. Aus der Anreicherung des Jods im Troilit wird abgeleitet, daß Jod einen schwach chalkophilen Charakter hat.

## 5. Jod in Magmatiten

Die vorliegenden Daten der Jodgehalte in magmatischen Gesteinen, seien es die Tiefengesteine wie Granite, Syenite und Ultrabasite oder Ergußgesteine, wie Andesite, Dazite oder Qbsidian (ein Gesteinsglas), zeigen keine grundsätzlichen Unterschiede untereinander.
Es gibt keine Zusammenhänge der Jodgehalte zu irgendeiner anderen chemischen Komponente. Jod zeigt keine Unterschiede in den unterschiedlichen Zeitabfolgen der Gesteinsbildung einer Intrusion (Kogarko und Gulyajeva, 1965).
Im geochemischen Verhalten von Elementen ist eine derartige Ausnahmeerscheinung eigentlich nur vom Jod bekannt.
Offensichtlich bedingt der im Vergleich zu allen anderen in einer magmatischen Schmelze vorliegenden lonen enorm große lonenradius des Jodids mit 2,2 $\AA$ diese Besonderheit. Das große Jodion kann bei einer Abkühlung einer magmatischen Schmelze nicht in die Gitter der sich
bildenden Minerale eintreten. Es verbleibt in der Restlösung.
Teile dieser Restlösungen können in Form mikroskopisch kleiner Flüssigkeitseinschlüsse in den Mineralen der Gesteine erhalten bleiben. Auf diese Weise wäre zumindest auch der immer relativ hohe wasserlösliche Jodanteil im Magmatiten erklärbar.
Unter den Magmatiten weist lediglich eine exotische Gesteinsgruppe, die Karbonatite, leicht erhöhte Gehalte auf. Sie sind das Produkt spezieller Differentiationsprozesse. In diesem Fall ist die Existenz der trigonalen Jodatgruppe im Kalzit denkbar. Der durchschnittliche Jodgehalt aller Magmatite liegt im Bereich von $80-150 \mathrm{ppb}$ (Kuroda und Crouch, 1962, Becker u. a., 1968, Yoshida u. a., 1971). Auch hier zeigt sich die Tendenz neuerer Werte zu niedrigeren Gehalten, wenn man bedenkt, daß Turekian und Wedepohl (1961) noch 500 ppb als Durchschnitt angaben.

Tab.: 2
Jod in Magmatiten (Gehalte in ppb)

| Gesteinsart | Anzahl <br> Proben | Streubreite <br> min. - max. | Durchschnitt |
| :--- | :---: | :---: | :---: |
| Peridotite | 7 | $89-300$ |  |
| Dunite | 4 | $80-150$ | 160 |
| Eklogite | 2 | $60-180$ | 120 |
| Basalte | 18 | $18-310$ | 120 |
| Granite | 6 | $50-360$ | 100 |
| Syenite | 3 | $60-330$ | 180 |
| Karbonatite | 3 | $450-10$ | 210 |
| Liparite | 3 | $11-140$ | 740 |
| Dazite | 6 | $32-220$ | 75 |
| Andesite | 12 | $22-270$ | 80 |
| Rhyolite | 4 | $26-620$ | 150 |
| Obsidian | 9 | $20-1900$ | 290 |

## 6. Jod in sedimentären Gesteinen

Im Vergleich zu magmatischen Gesteinen weisen sedimentäre Gesteine höhere Jodgehalte auf. Innerhalb der Sedimentite stellen sich die Sandsteine mit Gehalten zwischen 20 ppb bis 1500 ppb (Itkina und Lygalova, 1964, und Becker u. a., 1972) als die jodärmeren dar. Etwas höhere Gehalte weisen Kalke auf (Collins u. a., 1971; Becker u. a., 1972). In ähnlicher Größenordnung liegen die Jodgehalte von Schiefern und Tonen (Itkina u. a., 1964; Cosgrove, 1970; Collins u. a., 1971; Becker u. a., 1972).

Tab.: 3
Jod in Sedimentiten, Böden und Kaustobiolithen

| Gesteinsart | Anzahl <br> Proben | Streubreite <br> min. - max. | Durchschnitt <br> $(\mathrm{ppm})$ |
| :--- | :---: | :---: | :---: |
| Sandsteine | 10 | $0,02-1,5$ | 0,5 |
| Kalke | 13 | $0,25-29,0$ | 6,7 |
| Schiefer | 121 | $0,2-272,0$ | 5,9 |
| marine Sedimente | 57 | $2,9-405,0$ | 110,0 |
| Gneis (metamorph) |  |  | 0,33 |
| Böden | 20 | $0,5-18,0$ | 5,0 |
| Steinkohle | 5 | $0,8-13,7$ | 8,0 |
| Braunkohle | 7 | $1,4-4,1$ | 2,8 |
| Torf | 5 | $0,19-45,7$ | 17,0 |

Die hohen Gehalte in Schiefern und Tonen korrelieren jeweils mit dem Gehalt organischen Kohlenstoffs im Sedimentgestein. Insbesondere rezente marine bzw. ozeanische Sedimente weisen daher auch die höchsten Jodgehalte auf. Der Grad der Anreicherung des Jods wächst in den Gesteinen und Sedimente mit dem Gehalt an organischem Material, wie Price u. a. (1970) für Seesedimente der Barents-See nachweisen konnten. Die biologische Akkumulation spielt also die Hauptrolle bei der Anreicherung des Jodes in Sedimenten.
Während der Diagenese der Sedimente (einem Vorgang der Verfestigung der Sedimente in Richtung auf die Bildung eines Sedimentgesteins), verlassen erhebliche Mengen des Jodes das Sediment und gehen in die Porenlösungen über, wie aus Untersuchungen zur Verteilung des Jods nach der Tiefe an rezenten Sedimenten des Golfs von Kalifornien durch Price u. a. (1970) nachgewiesen wurde. Mit zunehmender Tiefe nehmen die Jodgehalte im Sediment ab und im Porenwasser zu.
Das ist auch der Grund dafür, daß Schichtwässer und Formationswässer durch höhere Jodgehalte charakterisiert sind. Wird der Prozeß der Diagenese vom Bereich der Metamorphose abgelöst, wenn also Ge steine unter höhere Druck- und Temperaturbedingungen fallen, verläßt das Jod weitestgehend das System. Darin liegt offensichtlich auch die Ursache für die relativ niedrigen Jodgehalte in metamorphen Gesteinen, wie z. B. den Gneisen.
Unter den Sedimentiten spielen die Evaporite, die Salzgesteine, eine besondere Rolle. Hier liegen nur sehr whige Werte vor. Roeber (1938) bestimmte für Anhydrit $\left(\mathrm{CaSO}_{4}\right)$ sehr niedrige Gehalte zwischen 15136 ppb , im Steinsalz ( NaCl ) bis zu 50 ppb, im Sylvin (KCI) bis zu 36 ppb und im Carnallit $\left(\mathrm{KMg}(\mathrm{Cl})_{3} \cdot 6 \mathrm{H}_{2} \mathrm{O}\right)$ bis zu 29 ppb . Daraus ergibt sich, daß marine Salzlagerstätten gegenüber anderen Sedimentiten an Jod
verarmt sind. Das ist auch zu erwarten, da das große Jodion nicht in die Gitter der Chloride diadoch einbaubar ist. Eine Sonderstellung unter den Evaporiten nehmen die Lagerstätten des Chile-Salpeters in der Atacama-Wüste ein. Die Caliche, ein Gemisch aus $10-70 \%$ Nitraten des Kaliums und Natriums und aus Chloriden und Sulfaten, weist die höchsten bekannten Jodanreicherungen im geologischen Material mit durchschnittlich 400-500 ppm (Tower u. a., 1964) auf. Das Jod liegt hier als Jodat vor. Die Genese dieser Lagerstätten ist umstritten. Einige Autoren (Correns, 1956; Claridge u. a., 1968) gehen davon aus, daß das Jod aus dem Ozean stammt und über die Atmosphäre transportiert wurde. Wahrscheinlicher erscheint der kapillare Transport von Verwitterungslösungen aus dem Andenbereich, die sowohl durch Jod aus der Atmosphäre, durch Jod aus den verwitternden Gesteinen, als auch durch Jod aus vulkanischen Prozessen beeinflußt sind. Die Konzentration der Elemente dieser Lösungen konnte nur in hochariden Wüstengebieten erfolgen, die durch einen aus dem Untergrund zur Oberfläche gerichteten Migrationsweg der Wässer charakterisiert sind. Das Wasser verdunstet ständig an der Oberfläche, der Mineralinhalt wird im Unterbodenhorizont abgeschieden.

## 7. Jod in Böden

Es gibt kaum Untersuchungen zum Verhalten des Jods während des Verwitterungsprozesses der Gesteine. Grundsätzlich muß man davon ausgehen, daß das Jod bei der Verwitterung freigesetzt und zunächst in Iöslicher Form migrationsfähig wird. Ein Teil des Jodes wird über das Wasser in die Ozeane transportiert.
Im gewissen Gegensatz dazu steht die Tatsache, daß die meisten Böden gegenüber ihrem Ausgangsgestein erhöhte Jodgehalte aufweisen. Diese Konzentration erfolgt ganz offensichtlich zunächst durch lebendes organisches Material. Bei der Umbildung abgestorbener organischer Materie ist eine weitere Anreicherung des Jods bis in das Torf-Stadium hinein aus den relativ hohen Jodgehalten in Torfen abzuleiten.
Die meisten Bodenarten zeigen eindeutige korrelative Zusammenhänge zwischen den Jodgehalten und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff.
Als Beispiel seien einige Analysen nach Vinogradov (1954) zitiert.
(Tab. 4)
Gleichzeitig zeigt sich, daß die Jodgehalte und ihre Verteilung im Bodenprofil von der Bodenart und den klimabedingten unterschiedlichen pedogeochemischen Prozessen im Boden selbst abhängen. In den lehmigen Schwarzerden gemäßigt humiger Klimabereiche wird Jod im Oberbodenhorizont angereichert. In stark durchfeuchteten podsolierten Humusböden kühlerer Klimabereiche hingegen wird das Jod aus dem Oberbodenhorizont in den B-Horizont im Rahmen der gleichzeitigen Verfrachtung von Huminstoffen transportiert. In trockenen heißen Wü-

Tab.: 4
Jodgehalte verschiedener Bodenarten und Bodenhorizonte nach Vinogradov, 1954)

| Bodenart | Boden- <br> horizont | J-Gehalt <br> (ppm) | C org.-Gehalt <br> in Masse $\%$ |
| :--- | :---: | :---: | :---: |
| Lehmige Schwarzerde | $\mathrm{A}_{1}$ | 6,3 | 6,3 |
|  | $\mathrm{~A}_{2}$ | 6,8 | 4,15 |
| Graue Waldböden | B | 2,2 | 1,82 |
|  | A | 6,7 | 3,73 |
|  | $\mathrm{~A}_{1}$ | 4,2 | 1,0 |
|  | B | 2,0 | 0,39 |
| Podsolierter Humusboden | C | $\mathrm{A}_{0}$ | 3,2 |
| der Tundra | $\mathrm{A}_{2}$ | 0,4 | 0,03 |
|  | B | 42,0 | 2,0 |
| Grauerden der Wüste | C | 20,0 | 11,5 |
| Roterden | A | 1,3 | 2,5 |
|  | B | 3,8 | 0,32 |
|  | A | 0,03 |  |

stengebieten sind die Böden im A-Horizont an Jod verarmt und im BHorizont angereichert, ein Proze $ß$ von unten, der bis zur Lagerstättenbildung (Atacama-Wüste) führen kann. In den Roterden tropisch feuchter Gebiete wird Jod aus dem Oberbodenhorizont ausgewaschen und in den bei Roterden recht tief liegenden Ubergangsbereich zum Ausgangsgestein (C-Horizont) transportiert.
Neben diesen Faktoren bzw. eng gekoppelt mit allen ständig im Boden ablaufenden pedogeochemischen Prozessen, können Schichtgitterminerale, insbesondere der Illit (De u. a., 1971) Jod im Boden fixieren. Niedrige pH -Werte der Böden andererseits erhöhen die Migrationsfähigkeit des Jods (Sazonov, 1969), während karbonatische Böden eine geochemische Barriere für die Jod-Migration (Zyrin u. a., 1967) darstellen.
Neben diesen Faktoren gibt es im Falle der Halogene und insbesondere des Jodes einen Einflußfaktor der für viele andere Elemente keine derartige Rolle spielt. Hier ist der Transport des Jodes von der Meeresoberfläche über die Atmosphäre und anschließende Deposition in meeresnahen Gebieten gemeint. Der Effekt abnehmender Jodgehalte in den Böden mit zunehmender Entfernung vom Meer ist in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen (Irinevic u. a., 1970).
Am Rande sei erwähnt, daß durch Vought u. a. (1970) erhöhte Jodgehalte in den Böden in der Nähe von Autobahnen als anthropogene Kontaminationen erklärt wurden.

## 8. Jod in Wässern

Aus den Analysen von Regen- und Flußwasser wird ersichtlich, daß sie ähnliche Jodgehalte aufweisen. Correns (1956) schlußfolgerte daraus, daß erhebliche Mengen der Halogene in Flußwässern aus atmosphärischen Niederschlägen resultieren.

Tab.: 5
Jod in Wässern (in $\mu \mathrm{g} / \mathrm{l}$ )

| Wasserart | Anzahl Proben | Streubreite <br> Min.- Max. | Durchschnitt |
| :---: | :---: | :---: | :---: |
| Regenwässer | 416 | 0,6-15,3 | 2,4 |
| Flußwässer | 74 | 1,3- 42,4 | 5,5 |
| Meerwasser | 17 | 39,0 - 60,0 | 50,0 |
| Thermal- und |  |  |  |
| Mineralwässer | 116 | 30,0-4000,0 | 120,0 |
| Formations- und |  |  |  |
| Erdölwässer | 17 | 1,6-1400 | 150 |
| vulkanische Wässer | 74 | 25-12800 | 710 |
| Trinkwässer, DDR |  |  |  |
| Rostock |  |  | 11,6 |
| Berlin |  |  | 7,8 |
| Leipzig |  |  | 4,4 |
| Gera |  |  | 3,1 |
| Karl-Marx-Stadt |  |  | 1,6 |

Bilanzrechnungen von Sugawara (1958) zum Jodeintrag in japanische Wässer weisen ebenfalls darauf hin, daß das Jod in Flußwässern zumindest zur Hälfte aus den Niederschlagswässern stammt. Die von Felgenträger (dieses Heft) bestimmten Jodgehalte in Trinkwässern der DDR befinden sich in Ubereinstimmung mit der Tatsache, daß bevorzugt vom Regenwasser beeinflußte Oberflächen- und Grundwässer genutzt werden. Die höchsten Jodgehalte findet man in Wässern, die in Be reichen vulkanischer Tätigkeit auftreten (Honda u. a., 1966; Basharina, 1965). Dies ist verständlich, da Jod im Verlauf magmatischer Prozesse in den Restlösungen verbleibt.

Hohe Jodgehalte treten auch in mineralisierten Tiefenwässern, Formationswässern und Erdölwässern auf. Diese Tatsache ist damit zu erklären, daß das Jod die organischen Substanzen in Sedimenten während der Prozesse der Diagenese und Metamorphose verläßt und in die Wässer eintritt. Daraus resultieren niedrige Jodgehalte der Erdöle einerseits und hohe Jodgehalte der Erdölwässer andererseits. Sie werden teilweise zur Jodgewinnung genutzt.

Von besonderer Bedeutung für den gesamten Jodkreislauf ist seine

Verteilung im Meerwasser. Jod ist im Meerwasser prinzipiell als Jodid und als Jodat existent.
Nach Untersuchungen von Tsunogai u. a., (1971) steigen mit zunehmender Wassertiefe die Jodgehalte leicht an, die Jodidgehalte sind am hächsten in den oberen Bereichen, während der Jodatgehalt mit der Tiefe zunimmt.

Tab.: 6
Jodid- und Jodatverteilung im Meerwasser (Pazifik) nach: Tsunogai und Henmi, 1971)

| Tiefe | Anzahl <br> Proben | Jodid <br> $(\mu \mathrm{g} / \mathrm{l})$ | Jodat <br> $(\mu \mathrm{g} / \mathrm{l})$ | Gesamt Jod <br> $(\mu \mathrm{g} / \mathrm{I})$ |
| ---: | :---: | :---: | :---: | :---: |
| $0-100$ | 32 | 9,4 | 33,5 | 42,9 |
| $100-200$ | 19 | 6,0 | 39,0 | 44,9 |
| $200-500$ | 30 | 3,2 | 45,9 | 49,1 |
| $500-1000$ | 27 | 3,2 | 47,3 | 50,5 |
| $1000-2000$ | 24 | 2,8 | 51,5 | 54,3 |
| 2000 | 43 | 1,8 | 52,4 | 54,2 |

Eigentlich ist das Jodation die thermodynamisch stabile Form des Jodes im Meerwasser, dennoch wird immer auch Jodid nachgewiesen. Tsunogai und Sase (1969) zeigten, daß das Jodat zum Jodid reduziert werden kann durch Organismen, die die Nitratreduktase bilden. Offensichtlich ist darin der Prozeß zu sehen, der für konstante Jodidgehalte in den Oberflächenbereichen des Meerwassers sorgt. Das so gebildete Jodid hat nun die Möglichkeit durch Sonnenbestrahlung zum elementaren Jod umgewandelt zu werden und in die Atmosphäre einzutreten. Neben dieser wichtigsten Eintragsart des Jodes in die Atmosphäre dürfte auch der Eintrag als ocean spray eine Rolle spielen.

## 9. Jod im organischen Material

Die gesamte Geochemie des Jodes ist nur im Zusammenhang mit seiner Anreicherung im organischen Material zu verstehen. Jod ist ein typisch biophiles und zugleich essentielles Element, welches an der Bildung des Schilddrüsenhormons beteiligt ist. Marine Lebewesen können das Jod unter allen Organismen am stärksten anreichern, wie aus folgender Ubersicht hervorgeht.

Tab.: 7
Jod in marinen Lebewesen (Gehalte in ppm in der Trockenmasse)

| Art | Anzahl | Streubreite <br> Min.- Max. | Durch- <br> schnitt | Autor, Jahr |
| :--- | :---: | ---: | ---: | :--- |
| Braunalgen | 4 | $55-8800$ | 2488 | Shacklette u. a., 1967 |
| Rotalgen | 4 | $200-565$ | 382 | Shacklette u. a., 1967 |
| Korallen |  | 37900 | Bowen, 1966 |  |
| Meeresschwämme |  | 3000 | Bowen, 1966 |  |
| Fische |  | 1 | Bowen, 1966 |  |
| Molusken |  | $200-300$ | 4 | Bowen, 1966 <br> Plankton |
| Price u. a., 1973 |  |  |  |  |

Terrestrische Organismen zeigen weit niedrigere Jodgehalte als solche in mariner Umgebung.

Tab.: 8
Jod in terrestrischen Pflanzen (Gehalte in ppm in der Trockenmasse) (nach Shaklette u. Cuthbert, 1967)

| Art | Anzahl <br> Proben | Streubreite <br> Min. - Max. | Durchschnitt |
| :--- | :---: | :--- | :---: |
| Gartengemüse | 12 | $2,8-10$ |  |
| Pilze | 8 | $5,3-9,5$ | 6,9 |
| Gräser | 6 | $4,3-7,1$ | 5,7 |
| Farne | 7 | $3,8-7,1$ | 5,5 |
| Spanisch-Moos | 5 | $4,0-7,0$ | 5,0 |
| Koniferennadeln | 11 | $2,9-6,9$ | 3,9 |
| Laub der Laubbäume | 22 | $1,1-6,2$ | 2,7 |

Nach Shaklette u. a. (1967) sollen die Jodgehalte der Landpflanzen weitestgehend nicht vom Bodentyp bestimmt werden. Sie kommen ebenso wie Vought u. a. (1970) zu dem Ergebnis, daß terrestrische Pflanzen bevorzugt Jod aus der Atmosphäre aufnehmen. Für diesen Vorgang spricht übrigens auch die schnelle Aufnahme radioaktiven Jodes durch Pflanzen aus Bombenversuchen in der Atmosphäre.

## 10. Jod in der'Atmosphäre

Als Quellen des Jodeintrages in die Atmosphäre kommen neben den Ozeanen vulkanische Gase (Miyake u. a., 1963), verrottendes Biomaterial (Chamberlain u. a., 1966) und verbrennende Kohle (Schroll u. a., 1970) in Frage.

So wiesen Schroll u. a. (1970) höhere Jodgehalte in der Stadtluft von Wien als in ländlichen Gebieten aus. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen

Vogg u. a. (1981), die für die Heizperiode in der Luft von Karlsruhe jeweils höhere Jodgehalte als in der Nichtheizperiode nachwiesen.

Tab.: 9
Jodgehalte in der Luft ( $\mathrm{ng} / \mathrm{m}^{3}$ )

| Ort | Jodgehalt | Autor, Jahr |
| :--- | :--- | :--- |
| Hawai | 2 | Lininger, 1966 |
| Cambridge, Massachu. | $2-10$ | Lininger, 1966 |
| Barrow, Alaska | $0,3-9,4$ | Duce, 1966 |
| Karlsruhe | $0,5-3,6$ | Vogg u. a., 1981 |

Viel diskutiert ist die chemische Form in der Jod in der Atmosphäre vorliegt. Man kann mit einiger Sicherheit davon ausgehen, daß erhebliche Teile als gasförmiges Jod vorliegen. Aus eigenen Untersuchungen geht hervor, daß Aerosole der Industrielandschaft Jod gegenüber der Erdkrustenhäufigkeit um das 100 fache anreichern können. In diesem Fall muß man mit einer adsorbtiven Bindung des Jodes an die Partikel der Aerosole rechnen. Auch aufgrund der festgestellten hohen Anreicherung in den Aerosolen muß das Jod als Element betrachtet werden, das durch atmosphärischen Transport und anschließende Deposition die Geochemie von Landschaften beeinflußt.
So wie bereits für Böden festgestellt werden mußte, daß die Jodgehalte mit zunehmender Entfernung zum Meer abnehmen, so wiesen das Paslawska u. a. (1968) auch für die Luft nach. Mit zunehmender Entfernung von der Baltischen See gingen nach 3,5 km schon $65-80 \%$ des Jodes verloren.

[^0]16. Honda, F., Mitzutani, Y., Sugiura, T., Oena, S.: A geochemical study of iodine in volcanic gases. Bull. Chem. Soc. Japan 39, 2690, (1966)
17. Irinevic, A. D., Rabinovic, I. Z., Filkov, V. A.: Jod in Böden Moldaviens. (russ.) Pochvovedenie 58, (1970)
18. Itkina, E. S., Lygalova, V. W.: Geochemistry of iodine and bromine in the Carboniferous horizonts and in the Domanik and Bavly formations of som petroliferous areas of Bashkiria. In: Gulyayeva, L. A. (Hrsg.) : Die Geochemie von Oel und Oellagerstätten (russ.). Nauka, Moskau 1962
19. Kogarko, L. N., Gulyayeva, L. A.: Geochemie der Halogene in den Alkaligesteinen des Lovozero-Massivs (Kola-Halbinsel). (russ.) Geochimia, 729, (1965)
20. Kuroda, P. K., Crouch, W. H.: On the chronology of the formation of the solar system, 2. lodine in terrestrial rocks and the xenon - 129/136 formation interval of the Earth. J. Geophys. Res. 67, 4863, (1962)
21. Linninger, R. L., Duce, R. A., Winchester, J. W., Matson, W. R.: Chlorine, bromine, iodine and lead in aerosols from Cambridge, Massachusetts. J. Geophys. Res. 71, 2457. (1966)
22. Miyake, Y., Tsunogai, S.: Evaporation of iodine from the ocean. J. Geophys. Ros. 68, 3989, (1963)
23. Paslawska, S., Ostrowski, S.: The influence of the Baltic Sea on the iodine content of air in the inshore zone. Acta Geophys. Polon. 16, 329, (1968)
24. Price, N. B., Calvert, S. E., Jones, P. G. W.: The distribution of iodine and bromine in the sediments of the southwestern Barents Sea. J. Marine Res. 28, 22, (1970)
25. Price, N. B., Calvert, S. E.: Die Geochemie von Jod in exidierenden und reduzierenden marinen Sedimenten. Geochim. et Cosmochimica Acta 37, 2149-2158, (1973)
26. Reed, G. W., Allen, R. O.: Halogens in chondrites. Geochim. et Cosmochimica Acta 30, 799, (1966)
27. Reed, G. W., Jovanovic, S.: The halogens and other trace elements in Apollo 12 samples and the implications of halides, platinum metals, and mercury on surfaces. Proc. Second Lunar Science Conf. 2, 1261, (1971)
28. Roeber, J.: Der Jodgehalt der deutschen Salzlagerstätten. Jahrbuch des Halleschen Verbandes f. d. Erforschung d. mitteldeutschen Bodenschätze. N. F. 16, 129, (1938)
29. Sazonov, N. N.: Gehalte und Migration von Jod in Böden Zentraljakutiens (russ.) Pochvy Merzlotn. Obl. 124, (1969)
30. Schroll, E., Krachsberger, H.: Untersuchungen zur Geochemie der Verunreinigungen in atmosphärischen Niederschlägen im Stadtgebiet von Wien. Radex-Rundschau, 5 (1970), 331-341
31. Shacklette, H. T., Cuthbert, M. E.: lodine content of plant groups as influenced by variation in rock and soil type. In: Cannon, H. E., Davidson, D. F. (Eds.) : Relation of Geology and Trace Elements to Nutrition. U. S. Geol. Soc. Spec. Paper 90, 31, (1967)
32. Sugawara, K., Koyama, T., Terada, K.: Co-precipitation of iodide ions by some metallic hydrated oxides with special reference to iodide accumulation in bottom water layers and interstitial water of muds in some Japanese lakes. J. Earth Sci. Nagoya Univ. 16, 52 , (1958)
33. Tower, H. L., Brewer, H. C.: Natural chilean nitrate of soda production and use in agriculture, fertilizer nitrogen - its chemistry and technology. Am. Chem. Soc. Monograph 161, 315, (1964)
34. Turekian, K. K., Wedepohl, K. H.: Distribution of the elements in Some major units of the earths crust. Geol. Soc. Am. Bull. 72, 175, (1961)
35. Vinogradov, A. P.: Geochemie seltener und nur in Spuren vorkommender chemischer Elemente im Beton. Akademie-Verlag, Berlin, 1954
36. Vinogradov, A. P.: Clarke-Werte 1962. In: Rösler, H. J. \& Lange, H.: Geochemische Tabellen. VEB Grundstoffverlag, Leipzig, 1975
37. Vogg, H.. Härtel, R.: Multielementanalytik von Luftstaubaerosolen (Ergebnisse eines mehrjährigen Testprogramms). Staub, 41 (1981) 2, 53-57
38. Vought, R. L., Brown, F. A., London, W. T.: lodine in the environment. Arch. Eniviron. Health, 20, 516, (1970)
39. Yoshida, M., Makino, I., Yonehara, N., Iwasaki, I.: The fractionation of halogen compounds through the process of the volatilisation and the sublimation from volcanic rocks on heating. Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1436, (1965)
40. Zyrin, N. G., Imadi, T. K.: Jod in Böden der russischen Plattform und der Krim. Agrochimia 100, (1967), russ.


[^0]:    Literatur

    1. Basharina, L. A.: Gases of Kamchatka volcanoes. Bull. Volcanol. 28, 95, (1965)
    2. Beckèr, V. J., Bennett, J. H., Manuel, O. K.: lodine and Uranium in ultrabasic rocks and carbonatites. Earth Planet. Sci. Lett. 4, 357, (1968)
    3. Becker, V. J., Manuel, O. K.: Chlorine, bromine, iodine and uranium in tektites, obsidians and impact glasses. J. Geophys. Res. 77, 6353, (1972)
    4. Bowen, H. J. M.: Trace Elemnts in Biochemistry. London - New York, Academic Press 1966
    5. Chamberlain, A. C., Chadwick, R. C.: Transport of iodine from atmosphere to ground. Tellus, 18, 226, (1966)
    6. Claridge, G. G., Chambell, I. B.: Origin of nitrat deposits. Natur 217, 428, (1968)
    7. Collins, A. G., Bennett, J. H., Manuel, O. K.: lodine and algae in sedimentary rocks associated with iodine - riche brines. Bull. Geol. Soc. Am. 82, 2607, (1971)
    8. Correns, C. W.: The geochemistry of the halogens. In: Ahrens, L. H., Rankama, K., Runcorn, S. K. (Eds.) : Physics and Chemistry of the Earth, vol. 1. London: Pergamon Press 1956
    9. De Rao, S. K., Ripathi, C. M., Rai, C.: Retention of iodine by soil clays. Indian J. Agr. Chem. 4, 43, (1971)
    10. Duce, R. A., Winchester, J. W., Mahl, T. W., Van: lodine, bromine and chlorine in the Hawailan marine atmosphere. J. Geophys. Res. 70, 1775, (1965)
    11. Duce, R. A., Winchester, J. W., Nahl, T. W. van: lodine, bromine and chlorine in winter aerosols and snow from Barrow, Alaska. Tellus 18, 238, (1966)
    12. Fellenberg, T. von, Lunde, G.: Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. X. Beitrag zur Geochemie des Jods. Biochem. Z. 175, 162, (1926)
    13. Fellenberg, T. von: Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. XI. Zur Geochemie des Jods. II. Biochem. Z. 187, 1, (1927)
    14. Goles, G. G., Anders, E.: Abundances of lodine, tellurium and uranium in meteorites. Geochim. et. Cosmochim. Acta, 26, 723, (1962)
    15. Hohenberg, C. M., Reynolds, J. H.: The preservation of the iodinexenon record in meteorites. J. Geophys. Res. 74, 6679, (1969)
