

KAZIMIERZ PRZEWŁOCKI\*, KAZIMIERZ ŚLIZOWSKI\*\*

## Występowanie jodu w środowisku naturalnym

### Słowa kluczowe

Występowanie jodu, cykl jodowy, chemia jodu, izotopy jodu

### Streszczenie

Współczesne metody analityczne pozwalają na oznaczanie w warunkach polowych bardzo niskich koncentracji jodu i jego związków. W rezultacie w ostatniej dekadzie ukazało się wiele publikacji na temat rozkładu jodu w skali globu i jego transportu. Oceniono jego ilość i rozkład w skorupie ziemskiej. W artykule omówiono mechanizm powstawania aerozoli i roli odgrywanej w tym procesie przez organizmy morskie. Zidentyfikowano również obecność metastabilnych związków jodu powstających w wyniku fotolizy; w rezultacie powstała nowa gałąź nauki badająca ich powstawanie. Nowością jest także zidentyfikowanie w środowisku naturalnym obecności izotopu jodu  $^{129}\text{I}$  pochodzenia antropogenicznego. Znalazł on już praktyczne zastosowanie jako wskaźnik dynamiki współczesnych procesów geologicznych oraz jako narzędzie służące do oznaczania wieku bezwzględnego utworów geologicznych w litosferze.

### Wprowadzenie

Jod jest pierwiastkiem chemicznym o liczbie porządkowej 53 i masie atomowej 126,9045 j.m.a., stosunkowo słabo rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej. W postaci związków chemicznych występuje w wodzie morskiej, aerozolach nadmorskich i w niektórych naturalnych solankach. Stanowi także znaczącą domieszkę naturalnej kopaliny –

---

\* Emer. prof. dr hab., Wydz. Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, Kraków.

\*\* Doc. dr hab. inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

saletry chilijskiej (nitratynu). Pewne ilości jodu stwierdzono także w fosforytach, łupkach bitumicznych oraz solach potasowych i kamiennych. W sposób wybiórczy mogą go również koncentrować niektóre organizmy roślinne i zwierzęce (np. algi morskie). Chemicznie wyodrębniony w temperaturze pokojowej tworzy szaroczarne kryształy o metalicznym połysku i charakterystycznej woni (temperatura wrzenia  $+184,35^{\circ}\text{C}$ ). Łatwo sublimuje tworząc fioletowe pary<sup>1</sup>. Jego gęstość wynosi  $4940\text{ kg/m}^3$ . Należy do VII grupy głównej układu okresowego. W jej skład wchodzi pięć pierwiastków: fluor – F, chlor – Cl, brom – Br, jod – I, astat – At (astat jest krótkożytiowym pierwiastkiem występującym tylko w rodzinach promieniotwórczych uranu oraz toru i nie posiada praktycznego znaczenia). Cała ta grupa nosi wspólną nazwę chlorowców (halogenów). Pierwiastki wchodzące w jej skład charakteryzują się wysoką aktywnością chemiczną, malejącą wraz ze wzrostem liczby porządkowej. Główna wartościowość halogenów wynosi  $-1$ , ale w wyjątkowych sytuacjach (np. fotolizy) może przyjmować także wartości dodatnie:  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$  i  $+7$ . Ich dwuskładnikowe związki z innymi pierwiastkami zwane halogenkami<sup>2</sup> tworzą sole typu: fluorków, chlorków, bromków i jodków. Znane są również połączenia chlorowców z niemetalami, a także chlorowcowopochodne związków organicznych (węglowodorów i kwasów karboksylowych). W wodzie jod jest trudno rozpuszczalny.

## 1. Występowanie jodu w przyrodzie

Pierwotnym źródłem jodu w skorupie ziemskiej były skały wulkaniczne: granity, bazalty, dioryty i tonality. Średnia zawartość w nich jodu wynosi  $4\text{--}9\text{ ppb}$  ( $\text{ppb} = \text{parts per billion}$ ;  $1\text{ ppb} = 10^{-7}\%$ ). Na skutek procesów ich wietrzenia i wysokotemperaturowej metamorfozy rozpuszczalne związki chemiczne jodu przenikały do hydrosfery. Szczególną rolę w dalszych jego losach odegrały morskie organizmy żywe charakteryzujące się zdolnością wybiórczej koncentracji jodu. Wskutek ich działalności, od czasu powstania życia na ziemi, głębokowodne osady morskie charakteryzują się podwyższoną koncentracją jodu. Dotyczy to również kontynentalnych skał osadowych w przeszłości powstałych w środowisku morskim (niektóre wapienie, łupki), o ile w procesach metamorfozy jod nie został z nich całkowicie lub częściowo wyługowany. Obecnie utwory te stanowią główny rezerwuár jodu w skorupie ziemskiej. Z oceanów i mórz, w wyniku różnych procesów fizykochemicznych (sorpccji, utleniania, parowania etc.), jod w postaci chemicznych związków lotnych oraz aerozoli, dostawał się do atmosfery ziemskiej przenosząc się w ten sposób również do środowisk kontynentalnych.

Dostępne obecnie instrumentalne metody analizy chemicznej pozwalają oznaczać w środowisku naturalnym bardzo niskie (klarkowe) koncentracje większości pierwiastków, w tym także jodu i jego związków (dla lotnych związków jodu próg wykrywalności w warunkach polowych wynosi obecnie  $0,1\text{ ng/l}$  (Chen et al. 2000).

<sup>1</sup> Stąd wywodzi się jego nazwa – *Iodes* po grecku oznacza fioletowy.

<sup>2</sup> Nazwa wywodzi się również z języka greckiego *hals* – sól, *genes* – rodzący.

Wykorzystując te możliwości podjęto w ciągu ostatnich lat próby zbadania rozkładu jodu w skorupie ziemskiej. Na podstawie wyników badań koncentracji jodu w różnych miejscach oszacowano całkowitą zawartość jodu i chloru w skorupie ziemskiej.

Z tabeli 1 wynika, że głównym rezerwuarem jodu na ziemi stały się sedymenty oceaniczne – zawierające jak się obecnie ocenia  $5,9 \cdot 10^{12}$  ton jodu (68,2%), i kontynentalne skały osadowe pochodzenia morskiego – zawierające około  $2,4 \cdot 10^{12}$  (27,7%) ton. Średnia zawartość jodu w głębokowodnych skałach węglanowych oscyluje obecnie wokół 30 ppb. Wskutek działalności organizmów żywych wody oceaniczne ulegały zubożeniu w jod. Ocenia się, że obecnie zawierają one  $7 \cdot 10^{10}$  ton jodu, co stanowi zaledwie 0,81% całkowitej jego zawartości w skorupie ziemskiej. Inne mechanizmy musiały zadziałać w przypadku rozmieszczenia innego halogenu – chloru; aż 72,2% całkowitej jego zawartości występuje w wodzie morskiej. Natomiast w sedymentach morskich znajduje się stosunkowo niewiele, bo około 1% globalnej zawartości tego pierwiastka w skorupie ziemskiej. Z przeprowadzonych niedawno szczegółowych pomiarów zawartości związków chemicznych jodu w troposferze wynika, że w skali globu, z powierzchni wód i oceanów do atmosfery emitowanych jest  $5 \cdot 10^{11}$  g jodu, w tym około  $1,2 \cdot 10^{11}$  g w postaci lotnej, pozostała zaś część w formie aerozoli (Muramatsu et al. 2004).

TABELA 1

Rozkład jodu i chloru w skorupie ziemskiej

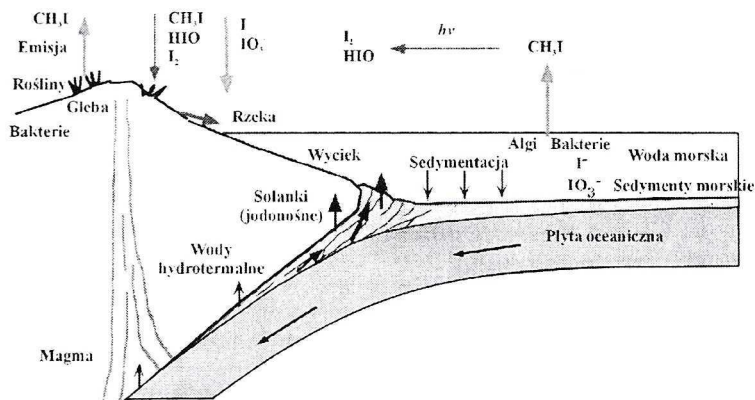
TABLE 1

Chlorine and iodine distribution in the earth crust

Jednostka	Jod		Chlor	
	abundancja [ton]	proporcja [%]	abundancja [ton]	proporcja [%]
Woda morska	$7,00 \cdot 10^{10}$	0,81	$2,66 \cdot 10^{13}$	72,20
Sedymenty oceaniczne	$5,90 \cdot 10^{12}$	68,20	$3,38 \cdot 10^{11}$	0,92
Podłoże oceanów	$5,40 \cdot 10^{10}$	0,62	$4,20 \cdot 10^{11}$	1,10
Skały sedymentacyjne (na kontynencie)	$2,40 \cdot 10^{12}$	27,67	$4,40 \cdot 10^{12}$	11,98
Skały metamorficzne i magmatyczne	$2,30 \cdot 10^{11}$	2,70	$5,10 \cdot 10^{11}$	13,80
Suma	$8,65 \cdot 10^{12}$	100,00	$3,69 \cdot 10^{13}$	100,00

Źródło: Wedephol & Muramatsu 1987, 1995, 1998, 2004

Interesującym zjawiskiem jest występowanie solanek jodonośnych w przybrzeżnych wodach zachodniej Japonii, w Prefekturze Chiba. Koncentracja jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$  w tych wodach jest prawie taka sama jak w Pacyfiku. Ale na głębokości 1000 m z formacji Kazusa Group składającej się głównie z sedymentów morskich wieku pliocenckiego do plejstocenckiego biją solanki, w których zawartość jodu wynosi  $100 \text{ mg l}^{-1}$ , co przekracza około 2000-krotnie średnie stężenie jodu w wodzie morskiej. Jest to rejon subdukcji konty-



Rys. 1. Mechanizm obiegu jodu w przyrodzie (wg Muramatsu et. al. 2004)

Fig. 1. Cycling of iodine in the global environment (Muramatsu et. al. 2004)

mentalnej. Prawdopodobnie z sedimentów pod wpływem ekstremalnie wysokich ciśnień uwalnia się jod, który zasila podmorskie źródła. Prefektura Chiba słynna jest z tego, że w jej rejonie uzyskuje się z solanek około 1/3 światowej produkcji jodu. (Muramatsu et al. 2001). Współcześnie można więc mówić o obiegu zamkniętym jodu (cyklu jodowym) w środowisku morskim. Zaistniały już bowiem warunki umożliwiające jego doświadczalną identyfikację. W ubiegłej dekadzie zainicjowano współpracę międzynarodową, której celem jest rozpoznanie krążenia jodu w skali całego globu i opracowanie na tej podstawie modelu matematycznego jego obiegu oraz praktycznego wykorzystania tej wiedzy. Raport UNSCEAR 2000 sugeruje potrzebę rozeznania cyrkulacji jodu w środowisku naturalnym w skali całego globu. Pierwszą, jakościową, próbę opracowania tego typu modelu podjęto w Japonii (Muramatsu et al. 2004).

## 2. Źródła emisji jodu do atmosfery

Stosunkowo wcześniej zauważono, że na obszarach szelfowych i nadbrzeżach mórz i oceanów, zwłaszcza podczas odpływów oceanicznych, występują podwyższone zawartości jodu w atmosferze. Lovelock już przed 30 laty zasugerował, że głównym źródłem lotnych związków chemicznych w obszarach nadmorskich są algi zwłaszcza z rodzin: morskocynowatych (*Fucaceae*) i listownicowatych (*Luminariaceae*), które są zdolne do wybiórczej koncentracji jodu (Lovelock 1975). W celu potwierdzenia tej tezy w ramach programu badawczego Unii Europejskiej QUEST (*Aerosol Nucleation in the European Boundary Layer*) zostały przeprowadzone u wybrzeży Irlandii w roku 2000 pomiary koncentracji jodu w postaci gazowej i aerozoli, za pomocą aparatury rejestrującej umieszczonej na samolocie. Stwierdzono wówczas lokalne zwiększenia zawartości jodu w atmosferze nad większymi skupiskami alg. Największe koncentracje jodu w postaci aerozoli zostały zarejestrowane podczas dnia 5,5 ng/m<sup>3</sup>, w czasie odpływu, przy pełnym słońcu. W nocy koncentracje malały

do 2 ng/m<sup>3</sup>. Ponadto, w różnych porach dnia, przy pełnym słońcu, zarejestrowano kilkakrotnie gwałtowny, krótkotrwały wzrost koncentracji jodonośnych aerozoli do 20 ng/m<sup>3</sup> (*strong nucleation event*) (Chen et al. 2006). Wy tłumaczenie tego ostatniego efektu nie jest oczywiste. Stwierdzono natomiast, że emisja jodu w formie aerozoli ze skupisk alg do atmosfery jest zależna od pory dnia. W trakcie tego eksperymentu udało się również zaobserwować zależność pomiędzy natężeniem procesu emisji I<sub>2</sub> i formowaniem się nano-cząstek od pory dnia i nasłonecznienia oraz okresów występowania odpływów oceanicznych. W czasie odpływów na dużych obszarach ma miejsce eksponowanie alg na bezpośredni kontakt z atmosferą, co z kolei może skutkować wzmożoną emisją I<sub>2</sub> do atmosfery. Okazało się jednak, że nawet podczas przyptywów strumień emitowanego z wody molekularnego jodu, jest na ogół ≠ 0. Spowodowane jest to prawdopodobnie napływem nieorganicznych związków chemicznych jodu, w postaci jodanów, przynoszonych przez wody przyptywu.

Dla potwierdzenia udziału fotolizy w kreacji jodonośnych aerozoli, w ramach programu badawczego BIOFLUX Uniwersytetu imienia Johanna Guttenberga w Moguncji, przeprowadzono w roku 2003 eksperyment laboratoryjny z udziałem alg morskich. W dużym akwarium badano efekt emisji aerozoli do atmosfery przez żywe algi morskie z rodzin *Fucus vesiculosus* i *Laminaria digitata*. Po wyekspozowaniu akwarium na światło dzienne rozpoczął się proces kreacji jodonośnych aerozoli. Prowadzone równoległe pomiary granulometryczne pozwoliły stwierdzić, że po upływie czasu rzędu 10 minut poszczególne nanometryczne partycyły o początkowych rozmiarach rzędu 0,085 μm osiągały wymiary <0,5 μm. Tworzenie się aerozoli trwało przez cały dzień aż do zmierzchu, z różnym nasileniem, i ustawało całkowicie z nadejściem nocy. W opisywanych doświadczeniach udało się potwierdzić hipotezę, że w procesie tworzenia się jodonośnych aerozoli z udziałem alg morskich fotoliza odgrywa zasadniczą rolę (Yoon et al. 2004).

### 3. Mechanizmy powstawania jodonośnych aerozoli

W głębokich wodach morskich (>250 m) jod występuje głównie w postaci jodków – dwuskładnikowych związków nieorganicznych zawierających jod jednowalemny (np. HI, KI, NaI). W wodach płytkich natomiast dzięki działalności fitoplanktonu przeważają jodany (sole kwasu jodowego HIO<sub>3</sub>, który w roztworach kwaśnych działa utleniająco), tworząc związki typu NaIO<sub>3</sub>, Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oraz rozpuszczalne i nierozpuszczalne lotne związki jodu (Waite et al. 2003).

Jod w wodach morskich występuje w kilku formach:

- 1) nieorganicznych związków typu jodków (I<sup>-</sup>), o średniej koncentracji 0,7 · 10<sup>-7</sup> mol/l,
- 2) jodanów (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) o średniej koncentracji 3 · 10<sup>-7</sup> mol/l,
- 3) w formie nielotnych rozpuszczalnych jodków organicznych typu CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>ClI w koncentracjach rzędu 10<sup>-10</sup> mol/l),
- 4) lotnych związków chemicznych jodu pochodzenia organicznego – jodoorganohalogeny VOI (*Volatile Organic Iodine*). Doświadczalnie stwierdzono obecność w wodzie morskiej

następujących związków jodu:  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClI}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  (Vogt et al. 1999). Związki te odgrywają przypuszczalnie dużą rolę przy tworzeniu się jodonośnych aerozoli morskich, 5) w fazie gazowej ( $\text{I}_2$ ).

Znaczenie praktyczne jodonośnych aerozoli ma cztery aspekty:

1. Przyczyniają się one do zarodnikowania kondensacji chmur morskich, tym samym posiadają znaczenie klimatyczne (Begović et al. 2004).
2. Umożliwiają transport jodu w głąb kontynentów powodując zwiększenie jego koncentracji w glebie w rejonach nadbrzeżnych, poprzez aerozole i deszcze (Campos et al. 1996).
3. Na terenach nadmorskich zawartość jodu w atmosferze wykorzystywana jest w celach medycznych (Saiz-Lopez et al. 2004).
4. Przypuszcza się, że związki jodu emitowane zwłaszcza w znacznych ilościach do atmosfery wpływają degradująco na stratosferyczną warstwę ozonową ziemi (Davis et al. 1996)

Istnieją dwa hipotetyczne mechanizmy tworzenia się jodonośnych aerozoli.:

1. Tworzenie się tzw. aerozoli morsko-solnych (*direct sea-salt aerosols*), które polega na szybkim odparowaniu mikroskopijnych rozbryzgów fal morskich. W wyniku tego, w krystalicznym residuum o wymiarach nanometrycznych mogą znajdować się zarówno nieorganiczne, jak i organiczne nierozpuszczalne związki jodu wkomponowane w jego strukturę. Twór ten byłby następnie ośrodkiem dalszej kondensacji fazy stałej (aerozolu), głównie jodu w formie gazowej oraz jego lotnych związków.
2. Druga hipoteza zakłada, że w procesie zarodnikowania jodonośnych aerozoli główny udział mają lotne jodowęglowodory (VOI) oraz gazowy jod w postaci elementarnej (molekularnej) emitowany przez algi morskie (Chen et al. 2006). Szczególną rolę w tym procesie odgrywa warstwa graniczna na kontakcie wody morskiej i atmosfery MBL (Marine Boundary Layer). To właśnie w niej dochodzi do utleniania zawartych w wodzie morskiej związków jodu oraz jego tworzenia się w postaci elementarnej i powstawania lotnych jodonośnych organohalogenów typu VOI. W efekcie następuje przesylenie nimi warstwy pogranicznej MBL, skutkiem czego tworzy się strumień tych związków skierowany w stronę fazy gazowej, czyli do atmosfery (Singh et al. 1983). Stają się one następnie zarodnikami kondensacji i tworzenia się partykuł, czyli cząstek fazy stałej o wymiarach nanometrycznych.

#### 4. Instrumentalne metody analizy związków jodu

W ciągu ubiegłego półwiecza powstało szereg nowych instrumentalnych metod analizy chemicznej, pozwalających oznaczać zawartość poszczególnych związków jodu z dużą dokładnością. Dzięki nim udało się dokonać wielu nowych odkryć z zakresu jodochemii. Umożliwiły one także niezależną identyfikację organicznych i nieorganicznych związków jodu w atmosferze, a także dokonanie wielu nowych obserwacji dotyczących fazy gazowej w MBL.

Przyczyniły się tym samym do poznania mechanizmów tworzenia się jodonośnych aerozoli morskich. W ostatnich latach opracowano również precyzyjny przyrząd do badań rozkładu granulometrycznego aerozoli SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) umożliwiający detekcję nanoaerozoli począwszy od  $\Phi_a < 10$  nm przy koncentracji  $N > 10^5 \text{ cm}^{-3}$  (Chen et al. 2006).

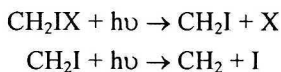
## 5. Fotochemia jodu

Już w poprzedniej dekadzie ugruntował się pogląd, że głównym źródłem lotnych organicznych związków jodu (VOI) w atmosferze są morskie algi. Oceniono przy tym, że około  $5 \cdot 10^{11}$  g jodu bierze udział w rocznym atmosferycznym cyklu jodowym, przy czym jego lotne związki stanowią  $(6-12) \cdot 10^{10}$  g (Chen et al. 2006).

W ostatnich kilku latach udało się znacznie poszerzyć wiedzę na ich temat, zwłaszcza w zakresie procesów zachodzących w atmosferze oraz MBL. Doświadczalnie potwierdzono obecność w powietrzu morskim utleniających rodników jodowych takich jak IO oraz OIO (Saiz-Lopez et al. 2004) i kwasów typu HI lub HOI (Gaebler et al. 1993) powstających w wyniku reakcji fotochemicznych, inicjujących szereg następnych reakcji w atmosferze.

W wyniku fotolizy pod wpływem ultrafioletu, lub reakcji z ozonem, może następować rozkład metastabilnych emitowanych z wody morskiej cięższych lotnych jodohalogenów o wyższych stopniach utlenienia, takich jak  $\text{I}_2\text{O}_4$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$  lub jodowęglowodorów typu  $\text{CH}_2\text{ICl}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{ICl}$  itd.

Przykładem fotolizy jodowęglowodorów z dwoma chromoforami<sup>3</sup> typu  $\text{CH}_2\text{IX}$ , (X = Cl, Br, I), takimi jak  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ICl}$  lub  $\text{CH}_2\text{IBr}$ , może być następująca reakcja fotochemiczna:



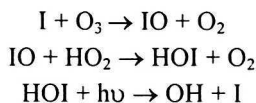
Dotąd nie jest jeszcze w pełni potwierdzony mechanizm procesów odpowiedzialnych za wybiórczą kondensację jodu na nanometrycznych aerozolah. Istnieją już jednak wiarygodne modele kwantowomechaniczne tłumaczące proces przechodzenia pod wpływem fotolizy związków typu VOI do fazy aerozolowej.

Wiadomo, że atomy chloru i bromu, w przeciwieństwie do atomów jodu, są w stanie łatwo wchodzić w reakcje chemiczne z drobinami organicznymi. Atomy jodu natomiast łatwo reagują z drobinami ozonu, tworząc rodnik IO. Rodnik taki z kolei jest prekursorem<sup>4</sup> dla dalszej fotoreakcji tworząc tzw. kwas hypoidalny HOI. Uważa się, że związek ten jest główną komponentą nieorganicznego jodu w fazie gazowej (Jenkin 1992) i ważnym kanałem przejścia do fazy aerozolowej.

<sup>3</sup> Chromofory – grupy atomów o wielokrotnych wiązaniach pomiędzy nimi.

<sup>4</sup> Prekursor – substancja, która występuje albo się tworzy w pierwszym stadium procesu, a następnie przetwarza się w inną substancję.

W warunkach pełnego słońca w wyniku fotolizy drobina  $I_2$  (emitowana z wody morskiej lub bezpośrednio przez odkryte podczas przyptywów wodorosty) rozpada się na dwa atomy z czasem półtrwania około 10 sekund (Saiz-Lopez et al. 2004). Z kolei jod *in statu nascendi* może łatwo reagować z ozonem:



gdzie:

$$E = h\nu,$$

E – energia kwantu świetlnego,

h – stała Plancka,

$\nu$  – częstotliwość.

Rodnik  $HO_2$  może także reagować z ozonem według innego schematu:



Tę reakcję z kolei uważa się jako odpowiedzialną za degradację przez jod warstwy ozonowej w stratosferze (Asworth et al. 2002).

W oparciu o istniejące modele sugeruje się, że w MBL zachodzą również z HOI reakcje chemiczne, w wyniku których może nastąpić z istniejącego już morskiego aerozolu solnego uwolnienie atomu chloru i bezpośrednie zastąpienie go z fazy gazowej atomem jodu (McFiggas et al. 2004). Podobnie inne rodniki, takie jak HI, OIO oraz  $I_2O_2$ , mogą być wychwytywane z fazy gazowej przez solne morskie aerozole; w wyniku reakcji z rodnikiem HI aerozole mogą wzbogacać się w jodki ( $I^-$ ), zaś w wyniku reakcji z rodnikami OIO oraz  $I_2O_2$  w jodany ( $IO_3^-$ ) (Baker et al. 2000).

## 6. Promieniotwórczy izotop jodu $I^{129}$

Znany jest tylko jeden naturalny, stabilny izotop jodu  $^{127}I$  występujący w przyrodzie. Obok niego występuje również w niewielkich ilościach promieniotwórczy jego izotop  $^{129}I$  ( $T_{1/2} = 15,7 \cdot 10^6$  lat). Pewne jego niewielkie ilości, ale wykrywalne czułymi metodami detekcji (spektrografia masowa) powstają w atmosferze ziemskiej pod wpływem promieniowania kosmicznego. W związku z tym uznano go za dogodny naturalny „wskaźnik promieniotwórczy” (*radioactive tracer*) przydatny w badaniach procesów geologicznych i biologicznych zachodzących na ziemi.

Dzięki stosunkowo długiemu okresowi połowicznego zaniku można między innymi, za jego pomocą, mierzyć wiek bezwzględny meteorytów do  $80 \cdot 10^6$  lat włącznie. Dotyczy to



także wyznaczania wieku bezwzględnego współczesnych sedymentów morskich. W tym celu wyznaczono wartość początkową dla pre-antropogenicznego stosunku  $^{129}\text{I} / I_{\text{init}}$  równą  $1,5 \cdot 10^{-12}$  (Morane et al. 1998). W miarę upływu czasu, w utworach geologicznych nie kontaktujących się z atmosferą, wobec braku dostępu  $^{129}\text{I}$ , wartość tego stosunku powinna maleć. Udało się dzięki temu, na podstawie pomiaru próbek pobranych z japońskich jodośnych solanek, określić dla nich aktualny stosunek  $^{129}\text{I}/\text{I}$ , co pozwoliło oszacować ich wiek bezwzględny na około  $5 \cdot 10^7$  lat (Muramatsu et al. 2004) i w ten sposób „zamknąć” cykl jodowy.

Od ponad pół wieku zaczął się też pojawiać w środowisku naturalnym izotop jodu  $^{129}\text{I}$  pochodzenia antropogenicznego. Powstawał on, w znaczących ilościach, w wyniku przeprowadzania po II wojnie światowej próbnych eksplozji jądrowych w atmosferze, jako jeden z produktów rozszczepienia jąder uranu i plutonu, a także w wyniku przerobu wypalonego paliwa jądrowego. Stworzyło to możliwość monitorowania skażeń byłych poligonów jądrowych oraz otoczenia zakładów przerobu paliwa reaktorowego. Badania tego typu, wykonane przy użyciu neutronowej analizy aktywacyjnej, pozwoliły zidentyfikować podwyższoną koncentrację  $^{129}\text{I}$  w wierzchnich warstwach gleby (do 0,1 m) w sąsiedztwie japońskich Zakładów Tokai-mura, w których przerabia się wypalone paliwo reaktorowe (Muramatsu et al. 1986). Podobny efekt stwierdzono również w USA, wokół miejscowości West Valley, w stanie Nowy York, gdzie w przeszłości była zlokalizowana podobna fabryka (Rao, Fehn 1999).

#### LITERATURA

- Asworth S.H., Allan B.J., Plane J.M.C., 2002 – High Resolution spectroscopy of the OIO radical: implications for the ozone-depleting potential of iodine in the marine boundary layer. *Geoph. Res. Lett.* 29, 1456.
- Baker A.R., Thompson D., Campos M.L.A.M., Parry S.J., Jickells T.D., 2000 – Iodine concentration and availability in atmospheric aerosol. *Atm. Environ.* 34, 4331–4336.
- Begović N., Marković Z., Anić S., Kolar-Anić L., 2004 – Modelling the formation of biogenic iodine in marine aerosols. *Environ Chem. Lett.* 2, 65–69.
- Campos M.A.L.M., Nightingale P.D., Jickells T.D., 1996 – A comparison of methyl iodide emissions from seawater and wet depositional fluxes of iodine over the southern North Sea. *Tellus* 48, 106–114.
- Chen H., Brandt R., Bandur R., Hoffmann T., 2006 – Characterization of iodine species in the marine aerosol: to understand their roles in particle formation processes. *Front. Chem. China* 2, 119–129.
- Davis D., Crawford J., Liu S., McKeen S., Bandy A., Thornton D., Rowland F., Blake D., 1996 – Potential impact of iodine on tropospheric levels of ozone and other critical oxidants. *Journal of Geoph. Research* 101, 2135–2147.
- Gaebler H.E., Heumann K.G., 1993 – Determination of atmospheric iodine species using a system of specifically prepared filters and IDMS Fresenius. *Journ. Anal. Chem.* 345, 53–59.
- Jenkin M.E., 1992 – The photochemistry of iodine-containing compounds in the marine boundary layer. Environment and Energy Rep. AEA EE-045, Oxfordshire, England: AEA Harwell Lab.
- Lovelock J.E., 1975 – Natural halocarbons in the air and in the sea. *Nature* 256, 193–194
- Morane J. E., Fehn U., Teng R.T.D., 1998 – Variations in  $^{129}\text{I}/\text{I}$  ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component. *Chem. Geol.* 152, 193–203.

- Mc Figgans G., Cox R.A., Mossinger J.C., Allan B.J., Plane J.M.C., 2002 – Active chlorine release from marine aerosols: roles for reactive iodine and nitrogen species. *J. Geophys. Res. (Atmospheres)*, 107.
- Mc Figgans G., et al., 2004 – Direct evidence for coastal iodine particles from laminaria macroalgae – linkage to emissions of molecular iodine”, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 4, 939–967
- Muramatsu Y., Wedepohl K.H., 1998 – The distribution of iodine in the earth’s crust. *Chem Geol.* 147, 201–216.
- Muramatsu U., Yoshida Y., Fehn S., 2001 – Recycling of iodine in fore-arc areas: evidence from iodine brines in Chiba, Japan”, *Earth Planet Sci. Lett.* 192, 583–593.
- Muramatsu Y., Yoshida S., Fehn U., Amachi S., Ohmomo Y., 2004 – Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. *Journ. of Environmental. Radioactivity*, 74, 221–232.
- Muramatsu Y., Ogmomo Y., 1986 – Iodine 129 and iodine 127 in environmental samples collected from Tokaimura/Ibaraki. *Japan. Sci. Total Environ.* 48, 33–34.
- Rao U., Fehn U., 1999 – Sources and reservoirs of anthropogenic iodine 129 in Western New York. *Geochim. Cosmochim Acta* 63, 1927–1938.
- Saiz-Lopez A., Saunders R.W., Joseph D.M., Asworth S.H., Plane J.M.C., 2004 – Absolute absorption cross-section and photolysis rate of I<sub>2</sub>”, *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1443–1450.
- Singh H.B., Salas L.J., Stiles R.E., 1983 – Methyl halides in and over the eastern Pacific (40 N–32 S). *Geophys. Res.* 88, 3684–3690.
- Vogt R., Sander R., Glasow R., Crutzen P.J., 1999 – Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: a model study. *J. Atmosf. Chem.*, 32, 375–395.
- Wedepohl K.H., 1987 – The chlorine and sulfur crustal cycle-abundance of evaporites. In: *Rodrigues-Clemente, R., Tardy, Y (Eds). Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface”, Centre National de la Recherche Scientifique. Madrid, pp. 3–27.*
- Wedepohl K.H., 1995 – The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217–1232.
- Yoon Y.J., et al., 2004 – Biogenic aerosol and gas flux study in and around Mace Head. *Proceedings of 16<sup>th</sup> Int. Conf. Nucleation and Atmospheric Aerosols (ICNAA) Kyoto, Japan, Kyoto University Press, 674–677.*

KAZIMIERZ PRZEWŁOCKI, KAZIMIERZ ŚLIZOWSKI

#### IODINE OCCURRENCE IN THE NATURAL ENVIRONMENT

##### Key words

Iodine occurrence, iodine cycle, iodine chemistry, iodine isotopes

##### Abstract

Present analytical methods allow to mark a very low iodine and its compounds concentration in field conditions. As a result, during the last decade many papers related to the iodine distribution in the global scale were published. Quantity and its distribution in the Earth’s crust were estimated. In this article the mechanism of iodine aerosols origin and the role of marine organisms in this process were explained. Metastable compounds originated as a product of photolysis were identified; as a result a separate branch of science concerning their origin was created. The novelty is also identification of the anthropogenic radioactive iodine isotope <sup>129</sup>I in natural environment. The isotope was applied in practice as a marker of contemporary geological processes dynamics and as an instrument of absolute age determination of geological formations in the lithosphere.