



INSTITUT FÜR RADIOÖKOLOGIE UND STRAHLENSCHUTZ

BACHELORARBEIT

Radiometrische Analyse von industriell beeinflussten
Umweltproben aus Nigeria

Tobias Weissenborn
Matrikelnummer: 3235160
Bachelor of Science
Physik

weissenborn@stud.uni-hannover.de
Mellingerstraße 34
31141 Hildesheim

Prüfer
Prof. Dr. Clemens Walther
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Einordnung	1
1.1	Einordnung dieser Arbeit	2
2	Radioaktivität in der Umwelt	3
2.1	Unterteilung der Radionuklide	3
2.1.1	Bezeichnung Radionuklid	3
2.1.2	Anthropogene Radionuklide	3
2.1.3	Natürliche Radionuklide	3
2.1.4	Zerfallsreihen	4
2.2	Zerfälle, Aktivität und Gleichgewichte	5
2.2.1	Arten von Zerfällen und Strahlung	5
2.2.2	Wechselwirkung von Gamma-Strahlung mit Materie	8
2.2.3	Mathematische Beschreibung von Aktivität	10
2.2.4	Gleichgewichte	11
3	Grundlagen der Gammaskopie	13
3.1	Betrachtete Radionuklide	13
3.2	Funktionsweise eines Reinstgermaniumdetektors	13
3.3	Grundlagen der Analyse	15
3.3.1	Energiekalibrierung	15
3.3.2	Effizienzkalibrierung	16
3.3.3	Das Gamma-Spektrum	18
3.3.4	Bestimmung der Aktivitäten	19
3.3.5	Messunsicherheiten, Grenzen und Statistik	20
4	Ringversuch	22
5	Probenanalyse	23
5.1	Probenherkunft und -aufbereitung	23
5.2	Gammaskopimetrische Analyse der Proben	24
5.2.1	Messdaten	24
5.2.2	Feststoffproben	25
5.2.3	Frucht- und Grasproben	27
5.3	ICP-MS	28
5.3.1	Ergebnisse der ICP-MS Messungen	28
6	Diskussion der Ergebnisse	30
6.1	Betrachtung der Aktivitätsverhältnisse	30
6.1.1	Isotopenverhältnis von Uran	30
6.1.2	Aktivitätsverhältnisse innerhalb der Zerfallsreihen	31
6.1.3	Mögliche Transportpfade der Radionuklide	35
6.2	Radiologische Bewertung der Ergebnisse	36

7 Fazit und Ausblick	38
7.1 Ausblick	38
Literatur	39
A Anhang	
B Verzeichnisse	

1 Einleitung und Einordnung

Nigerias Wirtschaft ist im Aufschwung. Von 2008 bis 2014 konnte das westafrikanische Land sein Bruttoinlandsprodukt von 330,26 Milliarden USD auf 568,5 Milliarden USD steigern. Mit dem Erstarren der Wirtschaft geht auch ein steigender Bedarf an Infrastruktur und damit auch an Baumaterialien einher, der eine rapide Expansion der Bauindustrie nach sich zieht. Aufgrund seiner Langlebigkeit und Vielseitigkeit setzt sich Zement als Baumaterial bzw. Komponente von Beton immer weiter durch. Die intensivierten Anstrengungen, sowohl der lokalen als auch internationalen Nachfragen nachzukommen, führen zu stark erhöhten Produktionskapazitäten der bereits vorhandenen und neu gebauten Zementwerke. Zurzeit gibt es elf Werke, die über die sechs geopolitischen Zonen Nigerias verteilt sind. Sie weisen derzeit eine totale Produktionskapazität von 45 Millionen Tonnen Zement pro Jahr auf, was eine Erhöhung um 1400 % bezüglich der 3 Millionen Tonnen pro Jahr von 2008 darstellt. Die hochindustrialisierte Zementherstellung steht im Verdacht, ihre unmittelbare Umwelt durch Verschmutzung mit Verbrennungsbeiprodukten und Schwermetallen zu schädigen.

Ein weiterer Vorwurf ist, dass bei der Zementherstellung auch erhöhte Konzentrationen von natürlichen Radionukliden in die Umwelt eingebracht werden. Dies soll in dieser Arbeit beleuchtet werden.

Sollten die Vermutungen der Wahrheit entsprechen, könnte dies zu einer Belastung der üblicherweise ländlichen, weniger gut gebildeten Bevölkerung führen, ohne dass diese die Gefährdung selber wahrnehmen oder einschätzen zu können. Mögliche Exposition findet hier durch Konsum von Wasser und Lebensmitteln, Inhalation der staubigen, möglicherweise kontaminierten Böden und Baumaterialien, oder die externe Strahlenbelastung durch diese statt.

Auch wenn die zu untersuchenden Radionuklide natürlichen Ursprungs sind und somit überall in der Erdkruste vorkommen, kann es durch die industriellen Vorgänge zur Einbringung der Radionuklide in Gebiete kommen, in denen sie eigentlich nur in geringen Konzentrationen aufzufinden sein sollten.

Als grundlegende Methode wurde die Gammaskpektrometrie gewählt, da sie eine Untersuchung vieler verschiedener Radionuklide ohne große chemische Aufbereitung möglich macht. Zur Validierung und Erweiterung der Ergebnisse wird zudem Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) durchgeführt.

1.1 Einordnung dieser Arbeit

In Nigeria wurden bereits ähnliche Studien im Bezug zu unterschiedlichen Industrien (z.B. Öl-Förderung oder Zinn-Minen) durchgeführt, die teilweise leicht erhöhte Aktivitätskonzentrationen der NORM (naturally occurring radioactive materials, dt. natürlich vorkommende radioaktive Materialien) gefunden haben (Arogunjo et al., 2009), (Okedeyi, Gbadebo, Arowolo, Mustapha & Tchokossa, 2012). Bei diesen Arbeiten wurden auch Dosisabschätzungen durchgeführt, die keine radiotoxische Gefährdung nahelegen. Umweltproben aus der Umgebung von Zementwerken wurde bereits von Usikalü et al. untersucht. Bei dieser Studie wurde allerdings nur Boden in der Umgebung zweier Zementwerke mit einem Referenzort verglichen (Usikalü, Akinyemi & Achuka, 2014). In dieser Arbeit sollen nicht nur Böden, Pflanzen und Früchte untersucht werden, sondern auch ein möglicher Eintragungspfad erkannt werden, indem auch Zement und seine Rohmaterialien von den verschiedenen Standorten und Zementunternehmen vermessen werden.



Abb. 1: Deutsches Zementwerk mit anschließendem Steinbruch (nur Beispiel, nicht Gegenstand dieser Arbeit). Rohrdorfer Zementwerke, Werbebanner, <https://www.rohrdorfer.eu/>.

2 Radioaktivität in der Umwelt

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Begriff des (Radio-)Nuklids, wie Radionuklide unterteilt werden, wo sie aufgefunden werden können und wie ihre Zerfälle charakterisiert sind.

2.1 Unterteilung der Radionuklide

2.1.1 Bezeichnung Radionuklid

Als Nuklid wird eine Sorte von Atomen bezeichnet, die den gleichen Atomkern besitzen, also bei denen die Anzahl der Protonen und Neutronen identisch ist. Davon werden noch einmal die Kernisomere unterschieden, also Kerne in angeregten Energiezuständen, die meist nur eine kurze Lebensdauer aufweisen. Radionuklide sind Nuklide, die nicht stabil sind. Sie wandeln sich unter Prozessen, die in 2.2.1 erklärt werden, in andere Kerne um oder wechseln ihren Energiezustand. Die Tochterkerne können selbst instabil oder stabil sein. Zu einem Element (definiert durch die Anzahl Protonen im Kern) gehörige Nuklide unterscheiden sich in der Anzahl ihrer Neutronen und werden als Isotope bezeichnet. Sie werden in der Regel mit der Massenzahl, also der Summe aus Protonen und Neutronen, beschrieben. Wasserstoff zum Beispiel hat drei Isotope: ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ und ${}^3_1\text{H}$. Von diesen sind ${}^1\text{H}$ (auch Protium genannt) und ${}^2\text{H}$ (Deuterium) stabil, ${}^3\text{H}$ (Tritium) ist nicht stabil. Insgesamt gibt es rund 3300 Nuklide, von denen nur etwa 250 stabil sind. Radionuklide werden allgemein in zwei Gruppen eingeteilt: natürliche und anthropogene Radionuklide. Mit letzteren beschäftigt sich der folgende Abschnitt.

2.1.2 Anthropogene Radionuklide

Seitdem der Mensch Radionuklide nutzt, seien es die Kernwaffentests oder die friedliche Nutzung zur Energiegewinnung oder in der Medizin, werden Radioisotope auch in die Umwelt abgegeben. Insbesondere solche, die ohne den Einfluss der Menschen in keiner messbaren Konzentration vorliegen würden. Das prominenteste Beispiel ist hier sicherlich Cs-137, das sowohl bei vergangenen Kernwaffentests, als auch bei Unfällen wie 1986 in Tschernobyl reichlich freigesetzt wurde. (Kampmeier, 2016).

2.1.3 Natürliche Radionuklide

Natürliche Radionuklide werden in drei Kategorien eingeteilt: primordial, radiogen und kosmogen.

Primordiale Radionuklide entstehen bei einem Prozess in Super Novae, der als stellare Nukleosynthese bezeichnet wird. Ihre Halbwertszeiten liegen bei einigen hundert Millionen bis Milliarden Jahren, was dafür sorgt, dass sie in der Erdkruste, die vor 4,5 Milliarden Jahren gebildet wurde, noch immer in messbaren Mengen vorkommen. Drei der primordialen Radionuklide bilden den Ausgangspunkt der natürlichen Zerfallsreihen. Beispiele für primordiale Radionuklide sind U-238 oder K-40, das keiner Zerfallsreihe angehört. **Radiogene Radionuklide** sind Nuklide, die in einer der oben genannten Zerfallsreihen gebildet werden. Als Beispiel wäre Thorium-234 zu nennen, das direkt aus dem Alpha-Zerfall des U-238 entsteht.

Als **Kosmogene Radionuklide** werden Nuklide bezeichnet, die unter Einwirkung kosmischer Strahlung in der oberen Atmosphäre entstehen. Diese Nuklide werden kontinuierlich neu gebildet und sind daher in, wenn auch schwankend, annähernd gleicher Konzentration vorhanden. Ein bekanntes Beispiel ist das Kohlenstoffisotop C-14, das für die Datierung organischen Materials mittels der Radiokarbonmethode benutzt wird. Es entsteht, wenn durch Spallationsprozesse in der Atmosphäre ein Neutron freigesetzt wird und dies mit einem Stickstoff-14 Kern in einer (n,p)-Reaktion reagiert, wobei sich unter Ausstoß eines Protons der C-14 Kern bildet.

2.1.4 Zerfallsreihen

Die für diese Arbeit relevantesten Radionuklide sind die der drei noch vorhandenen natürlichen Zerfallsreihen, die von Th-232 (auch 4n-Reihe), U-238 (4n+2) und U-235 (4n+3). Alle Glieder einer Zerfallsreihe weisen das selbe Verhalten bezüglich der Anzahl ihrer Nukleonen auf, weshalb sie auch nach dieser benannt sind. So ist die Massenzahl aller Nuklide der Thorium-Reihe restlos durch 4 teilbar.

Thorium-Reihe

Am Anfang dieser Zerfallsreihe steht das Isotop Th-232, das eine Halbwertszeit von ca. 14 Milliarden Jahren aufweist. Nach elf Zerfällen endet die Reihe bei dem stabilen Pb-208. In dieser Reihe interessant ist vor allem das Ra-228, da damit untersucht werden kann, ob natürliche Gleichgewichte vorliegen.

Uran-Actinium-Reihe

Diese Zerfallsreihe beginnt mit U-235 mit einer Halbwertszeit von ca. 700 Millionen Jahren. U-235 kommt mit einem Anteil von 0,7 % in Natururan vor. Nach elf Zerfällen steht das stabile Isotop Pb-207 am Ende dieser Reihe.

Uran-Radium-Reihe

Natururan besteht zum Hauptteil (ca. 99,3%) aus U-238. Dieses hat eine Halbwertszeit von ungefähr 4,5 Milliarden Jahren und zerfällt in 14 Schritten zum stabilen Pb-206.

Diese Zerfallsreihe ist für die Strahlendosis von besonderer Wichtigkeit. Tochterkerne sind u.a. Ra-226, Rn-222, Po-218 und Pb-210. Rn-222 ist ein Edelgas mit einer Halbwertszeit von 3,83 Tagen. In dieser Zeit kann es aus dem Boden oder den Baumaterialien diffundieren und sich mit der Atemluft vermischen, wodurch es vom Menschen eingeatmet wird. Rn-222 ist ein Alpha-Strahler und wirkt daher bei Inkorporation stark schädigend. Ein weiterer Expositionspfad kann das Trinkwasser sein, da Radon in Wasser sehr gut löslich ist und damit leicht aus tieferen Erdschichten herausgewaschen werden kann. Wird das Wasser zum Kochen benutzt, wird die Verteilung des Radons in der Umgebung sogar noch begünstigt. Die Tochterkerne wie die Polonium-Isotope können sich in der Lunge ablagern und ebenfalls über Alphazerfall das Gewebe schädigen. Im deutschen Durchschnitt sorgt Radon für etwa 50 % der natürlichen Exposition.

In einem abgeschlossenen System stehen radiogene Nuklide im säkularen Gleichgewicht mit ihrer Mutter (siehe Abschnitt 5), was bedeutet, dass sie in etwa gleicher Aktivitätskonzentration wie das Mutternuklid vorliegen.

N-Z	Z	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	
54	A	Uraniumreihe ($A = 4n + 2$)										Th 234 24,1 d	←	U 238 4,5·10 ⁹ a
52												Pa 234m 1,2 min		
50		Pb 214 26,8 min	←	Po 218 3,05 min	←	Rn 222 3,83 d	←	Ra 226 1600 a	←	Th 230 8·10 ⁴ a	←	U 234 2,5·10 ⁵ a		
48			Bi 214 19,8 min		218		222		226		230			
46		Pb 210 22,3 a	←	Po 214 164 μs					α			β		
44			Bi 210 5,0 d		214									
42		Pb 206 stabil	←	Po 210 138,4 d										
51		Actiniumreihe ($A = 4n + 3$)										Th 231 25,5 h	←	U 235 7·10 ⁸ a
49										Ac 227 22 a	←	Pa 231 3,3·10 ⁴ a		
47		Pb 211 36,1 min	←	Po 215 1,8 ms	←	Rn 219 3,9 s	←	Ra 223 11,4 d	←	Th 227 18,7 d		231		
45	Tl 207 4,8 min	←	Bi 211 2,2 min		215		219		223		227			
43		Pb 207 stabil		211										
52		Thoriumreihe ($A = 4n$)										Ra 228 5,75 a	←	Th 232 1,4·10 ¹⁰ a
50										Ac 228 6,13 h				
48		Pb 212 10,6 h	←	Po 216 0,15 s	←	Rn 220 55,6 s	←	Ra 224 3,64 d	←	Th 228 1,91 a		232		
46	Tl 208 3,1 min	36 %	Bi 212 60,6 min	64 %	216		220		224		228			
44		Pb 208 stabil	←	Po 212 0,3 μs										

Abb. 2: Die drei natürlichen Zerfallsreihen (Stolz, 2003)

2.2 Zerfälle, Aktivität und Gleichgewichte

2.2.1 Arten von Zerfällen und Strahlung

Es gibt verschiedene Arten radioaktiver Zerfälle. Die drei bedeutendsten Zerfallsarten sind Alpha-, Beta- und Gamma-Zerfall, wobei der Vorgang, bei dem Gamma-Strahlung emittiert wird kein Zerfall im eigentlichen Sinne ist. Weiter wird zwischen Beta-Plus- und Beta-Minus-Zerfällen unterschieden. Folgender Abschnitt orientiert sich an (Stolz, 2003).

Alpha-Zerfall



Alpha instabile Kerne sind vor allem relativ schwere Nuklide. Die leichtesten Nuklide sind dabei Be-8 und Te-105. In Abbildung 3 ist allerdings erkennbar, dass der Alpha-Zerfall (gelb dargestellt) erst ab einer Massenzahl von ca. 144 an Bedeutung gewinnt.

Bei diesem Zerfall formiert sich ein Helium-4 Kern im Mutterkern vor, der dann durch die Potentialbarriere des Mutterkerns tunnelt. Die Halbwertszeit ist dabei, ohne näher darauf einzugehen, von Tunnelwahrscheinlichkeit und Anklopftrate abhängig (Mayer-Kuckuk, 2013). Die Kernladungszahl verringert sich um 2, die Massenzahl um 4. Die Alpha-*Strahlung* besteht also aus einem Helium-Kern, der aus zwei Protonen und zwei Neutronen besteht. Dieser Kern ist positiv geladen und hat eine für das Mutternuklid charakteristische kinetische Energie. Alpha-Strahlung wirkt vor allem durch Ionisation von anderen Atomen und hat eine hohe Ionisationsdichte. Sie ist für die Strahlendosis sehr relevant, da sie durch hohe Energien sehr schädigend ist - unter anderem kann es zur Schädigung der DNA (Doppelstrang-Brüche) kommen. Gleichzeitig ist sie sehr leicht abzuschirmen, hier reichen je nach Energie ein oder mehrere Blatt Papier. Demnach ist der gefährlichste Expositionspfad die Inkorporation, da sie im Körper nicht mehr abgeschirmt werden kann.

Beta-Zerfall



Beta-Plus-Zerfall: Bei diesem Zerfall wandelt sich ein Proton in ein Neutron um und emittiert dabei ein Positron und ein Elektron-Neutrino. Hierbei bleibt die Massenzahl erhalten und die Kernladungszahl verringert sich um 1. Es sind vor allem neutronenarme die diesen Zerfall vollführen. Das emittierte Positron wechselwirkt zum einen durch Ionisation, aber vor allem über Stöße mit Elektronen, wobei die Teilchen annihilieren und zwei Gamma-Quanten mit 511 keV frei werden. Wie auch bei den Beta-Minus-Elektronen ist die Energie beim Beta-Plus-Zerfall kontinuierlich auf Positron und Neutrino verteilt, was anstelle scharfer Linien zu einem kontinuierlichen Energiespektrum für die Positronen führt. Für das Mutternuklid charakteristisch ist die Beta-Endpunktenergie, also die maximale Energie, die auf das Positron oder Elektron übertragen werden kann.

Beta-Minus-Zerfall: Neutronenreiche Kerne zerfallen im Allgemeinen über diese Art. Das Neutron wandelt sich zu einem Proton, ein Elektron und ein Elektron-Anti-Neutrino werden emittiert. Die Massenzahl bleibt auch hier gleich, die Kernladungszahl erhöht sich um 1.

Die Reichweite von Beta-Teilchen in Luft beträgt wenige Meter, einige Millimeter Kunststoff oder Aluminium sind zur Abschirmung ebenfalls ausreichend. Bei Beta-Plus-Teilchen sind jedoch die beiden Gamma-Photonen zu beachten, die bei der Annihilation entstehen. Bei der Abbremsung von geladenen Teilchen in Abschirmmaterial mit hoher Kernladungszahl entsteht Röntgenstrahlung. Aufgrund dessen werden Abschirmungen für Beta-Strahlung meist aus einer Schicht Material mit geringer Kernladungszahl (z.B. Plastik), durch die weniger starke Bremsstrahlung entsteht, und einer Schicht Metall realisiert, die dann die Bremsstrahlung auffängt. Aufgrund der geringeren Ionisationsdichte sind die Beta-Teilchen weniger dosisrelevant als die Alpha-Teilchen.

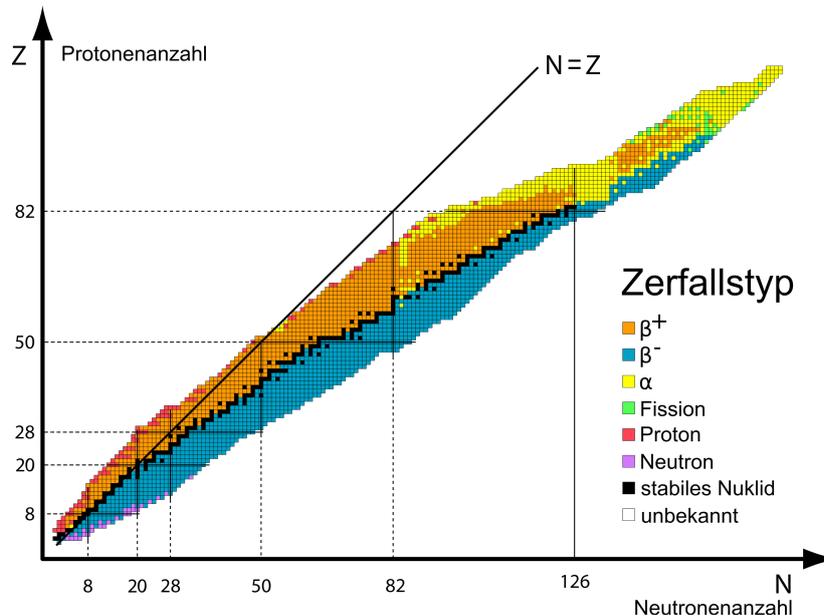
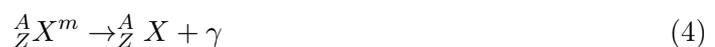


Abb. 3: Eine Darstellung aller Nuklide und ihrer dominanten Zerfallsart. Neben den oben angeführten sind auch weitere Zerfallstypen eingezeichnet, wie Spontanspaltung (Fission) etc. (Quelle: Wikipedia, 2008, aufgerufen am 09.04.2019, Creative Commons)

Gamma-,Zerfall'



Wenn ein Kern einen der oberen Zerfälle durchläuft, verbleibt er oft in einem angeregten Zustand. Die erhöhte Energie verliert er durch Emission eines oder mehrerer Photonen hoher Energie (zw. 50 und 2000 keV) bis der Kern in den Grundzustand relaxiert ist. Diese auch als Gammaquanten bezeichneten Photonen haben eine theoretisch unendliche Reichweite und eine geringe Wechselwirkungswahrscheinlichkeit, was eine starke Abschirmung nötig macht, die in der Regel mit Blei realisiert wird, da es eine hohe Dichte aufweist und dabei günstiger als z. B. Gold ist. Die geringe Wechselwirkungswahrscheinlichkeit ist auch der Grund dafür, dass die Gamma-Strahlung in der Dosisrelevanz vergleichbar mit Beta-Strahlung ist. Da die emittierten Energien im Gegensatz zum Beta-Zerfall sehr scharf sind, kann mit diesen eine gleichzeitige Analyse verschiedener Radionuklide durchgeführt werden, solange die zu betrachtenden Radionuklide bzw. ihre Töchter auch Gammastrahler sind.

2.2.2 Wechselwirkung von Gamma-Strahlung mit Materie

Die hochenergetischen Gammaquanten können auf verschiedene Weise mit Materie wechselwirken. Im Wesentlichen gibt es drei Effekte, die im Folgenden behandelt werden.

Photoeffekt

Beim Photoeffekt absorbiert ein Hüllenelektron das einfallende Photon vollständig. Das Elektron verlässt daraufhin die Hülle und das Atom wird ionisiert. Die Energiebeziehung ist dabei wie folgt:

$$E_e = E_\gamma - E_i, i = K, L, M... \quad (5)$$

Wobei K, L, M usw. die Nummer der Schale angibt, aus welcher das Elektron ionisiert wurde. Die Energie des Photons muss die Ionisierungsenergie E_i jener Schale übersteigen. Die Differenz von Energie des Photons E_γ und der aufgewendeten Ionisierungsenergie bleibt als kinetische Energie des Elektrons erhalten.

In einer Schale ist die Absorptionswahrscheinlichkeit am größten, wenn die Energie des Photons mit der Bindungsenergie übereinstimmt. Ist die Photonenergie kleiner, kann das Photon immer noch von einer höheren Schale absorbiert werden, deren Ionisationsenergien geringer sind. Im Bereich der Energien E_K, E_L, E_M usw. steigt der Wirkungsquerschnitt sprunghaft an. Abseits der sogenannten Absorptionskanten gilt für den totalen atomaren Wirkungsquerschnitt:

$${}_a\sigma_{Photo} \propto \frac{Z^n}{E_\gamma^3} \quad \text{für} \quad E_\gamma \ll m_e c^2, \quad (6)$$

$${}_a\sigma_{Photo} \propto \frac{Z^n}{E_\gamma} \quad \text{für} \quad E_\gamma \gg m_e c^2 \quad (7)$$

Die Potenz n nimmt dabei Werte zwischen 4 und 4,5 an. Auch wenn n variiert, ist eine starke Abhängigkeit von Z zu sehen, was Materialien mit einer hohen Kernladungszahl zu guten Absorbern macht. (Stieghorst, 2010).

Der Photoeffekt ist im niedrigen Photonenenergiebereich der dominante Effekt.

Compton-Streuung

Der Compton-Effekt tritt in den Vordergrund, wenn die Photonenenergie die für den Photoeffekt benötigte Energie überschreitet. Dabei stößt ein Photon an einem freien Elektron und gibt dabei nur einen Teil seiner Energie ab. Der Effekt wirkt auch bei gebundenen Elektronen, wenn diese gegenüber der Photonenenergie eine vernachlässigbare Bindungsenergie aufweisen. Es wird dann von quasifreien Elektronen gesprochen. Bei dem elastischen Stoß ändert das Photon seine Richtung um den Winkel θ bezüglich seiner ursprünglichen Richtung. Der Energieübertrag ist richtungsabhängig und ist am größten, wenn das Photon komplett zurück reflektiert wird, was einem Winkel von π entspricht.

Die verbleibende Energie E'_γ ergibt sich zu:

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{E_\gamma}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (8)$$

Die Energie E_e des Elektrons berechnet sich dabei wie folgt:

$$E_e = E_\gamma - E'_\gamma \quad (9)$$

Das bedeutet für die maximale Energie des Elektrons:

$$E_{e,max}(\theta = \pi) = E_\gamma - \frac{E_\gamma}{1 + \frac{2 \cdot E_\gamma}{m_{e,0} c^2}} \quad (10)$$

Die Bedeutung der Compton-Streuung ist linear proportional zur Anzahl der Hüllenelektronen und steigt damit mit zunehmender Kernladungszahl Z an.

Elektron-Positron-Paarbildung

Weist das Photon eine Mindestenergie auf, die dem zweifachen Ruhemassenäquivalent eines Elektrons (1022 keV) entspricht, kann es zur Paarbildung kommen. Dabei wechselwirkt das Photon mit dem Coulombfeld eines Atomkerns und löst folgende Reaktion aus:



Es entstehen ein Elektron und ein Positron. Hat das Photon eine höhere Energie, wird diese als kinetische Energie unter den beiden entstehenden Teilchen aufgeteilt. Das Positron wird im Absorbermaterial abgebremst bevor es schließlich mit einem Elektron annihiliert. Dabei werden zwei Photonen mit einer Energie von 511 keV emittiert, die im Spektrum als Peak zu sehen sind. Die Wahrscheinlichkeit der Paarbildung ist nahezu proportional zum Quadrat der Kernladungszahl. In Abbildung 4 ist zudem erkennbar, dass, auch wenn dieser Effekt bereits ab 1022 keV möglich ist, ist er erst bei größeren Energien von Relevanz ist.

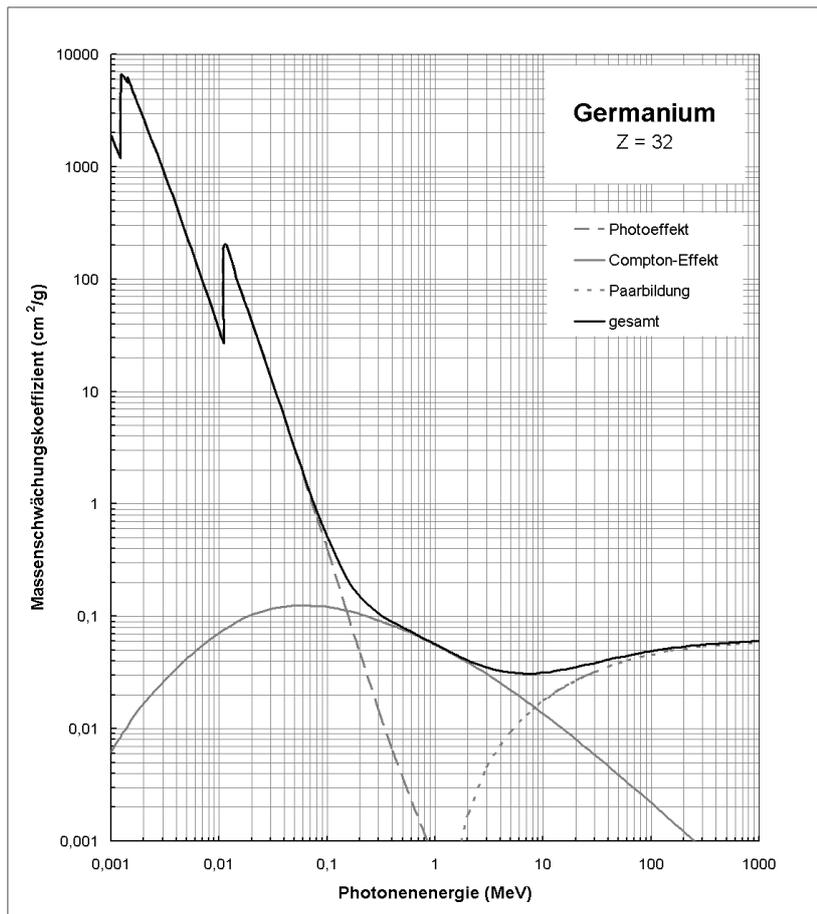


Abb. 4: Wechselwirkung von Gamma-Quanten in Germanium. Die Grafik zeigt in welchem Energiebereich welcher Effekt dominiert (Ritzel, 2008).

2.2.3 Mathematische Beschreibung von Aktivität

Da der Zerfall eines Kerns ein statistischer Vorgang ist, können nur Aussagen über die Zerfallsrate λ getroffen werden. Über ein Ensemble vieler Kerne sind statistische Aussagen möglich: Die Aktivität eines Radionuklids innerhalb eines Stoffes ist definiert durch die Anzahl der Zerfälle pro Zeiteinheit, oder die Änderung der Anzahl der instabilen Teilchen pro Zeiteinheit:

$$A = \lambda \cdot N = -\frac{d}{dt}N \quad (12)$$

$$A(t) = -\lambda N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (13)$$

$$= A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (14)$$

$$\text{Ausserdem gilt } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (15)$$

wobei A die Aktivität, N die Anzahl der Kerne und N_0 und A_0 die Anzahl der Kerne bzw. die Aktivität zum Bezugspunkt sind. $t_{1/2}$ ist die Halbwertszeit, die angibt, nach welcher Zeit die Hälfte der Kerne zerfallen ist.

Die Aktivität wird in der SI-Einheit der reziproken Sekunde $1/s$ angegeben. Zu Ehren des Entdeckers der natürlichen Radioaktivität wurde die Einheit 1975 nach Henri Becquerel benannt.

$$1 \text{ Bequerel} = 1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1} \quad (16)$$

2.2.4 Gleichgewichte

Einige Radionuklide zerfallen nicht direkt zu einem stabilen, sondern zu einem instabilen Kern. Unter bestimmten Bedingungen kann sich ein konstantes Verhältnis zwischen den Aktivitäten einstellen, das als radioaktives Gleichgewicht bezeichnet wird. Die mathematische Beschreibung sieht wie folgt aus:

$$\text{Mutternuklid}(N_1) \rightarrow \text{Tochternuklid}(N_2) \quad (17)$$

$$\frac{d}{dt}N_1 = -\lambda_1 \cdot N_1 \quad (18)$$

$$\frac{d}{dt}N_2 = -\lambda_2 \cdot N_2 + \lambda_1 \cdot N_1 \quad (19)$$

Wird diese Differentialgleichung mit der Randbedingung, dass zum Zeitpunkt $t=0$ die Anzahl der Tochterkerne (N_2) noch 0 ist, gelöst, ergibt sich:

$$\begin{aligned} N_2(t) &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1(0)(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \\ &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 t}(1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}) \\ &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1(t)(1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}) \end{aligned} \quad (20)$$

Ist das Verhältnis beider Nuklide konstant, liegt ein radioaktives Gleichgewicht vor. Dies ist der Fall, wenn in obiger Gleichung der Term $e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}$ für $t \rightarrow \infty$ gegen Null geht. Es folgt:

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1(t) \quad (21)$$

Damit ist das Verhältnis $\frac{N_1}{N_2}$ abhängig von dem Verhältnis der Zerfallswahrscheinlichkeiten von Mutter und Tochter.

Es können drei Fälle eintreten:

- Säkulares Gleichgewicht
- Transientes Gleichgewicht
- Kein Gleichgewicht

Für diese Arbeit ist vor allem das säkulare Gleichgewicht von Bedeutung, da U-238, U-235 und Th-232 viel längere Halbwertszeiten als ihre Töchter haben, also $\lambda_1 \ll \lambda_2$ und damit $\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_2$.

Folgender Ausdruck ergibt sich für Gleichung 20:

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot N_1(t)(1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}) \quad (22)$$

$$\lambda_2 N_2(t) = \lambda_1 N_1(t)(1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}) \quad (23)$$

$$A_2 = A_1(1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}) \quad (24)$$

Für $t \rightarrow \infty$ gilt Gleichung 21, womit sich Gleichung 24 zu Folgendem umformen lässt:

$$A_2 = A_1 \quad (25)$$

$$\frac{A_2}{A_1} = 1 \quad (26)$$

Damit sind die Aktivitäten des Mutter- und Tochternuklids nach einer bestimmten Zeit gleich. Die dafür benötigte Zeit ist abhängig von der Halbwertszeit des Tochternuklids.

$$\frac{A_2}{A_1} = (1 - e^{-\lambda_2 t}) = (1 - \exp\left(\frac{-\ln 2}{t_{\frac{1}{2},2}} t\right)) \quad (27)$$

Mit obiger Gleichung kann das Aktivitätsverhältnis nach einer bestimmten Zeit berechnet werden. Beispielsweise beträgt das Verhältnis $\frac{A_2}{A_1}$ schon 99 % wenn erst 10 Halbwertszeiten des Tochternuklids vergangen sind. Mit diesem Wissen kann die Aktivität des Mutternuklids auch über die Emissionslinien der Töchter ermittelt werden. Zu beachten ist, dass diese Annahmen nur für geschlossene Systeme gelten. Innerhalb der Zerfallsreihen kommen auch Elemente vor, die bei Raumtemperatur gasförmig sind und damit das System verlassen könnten.

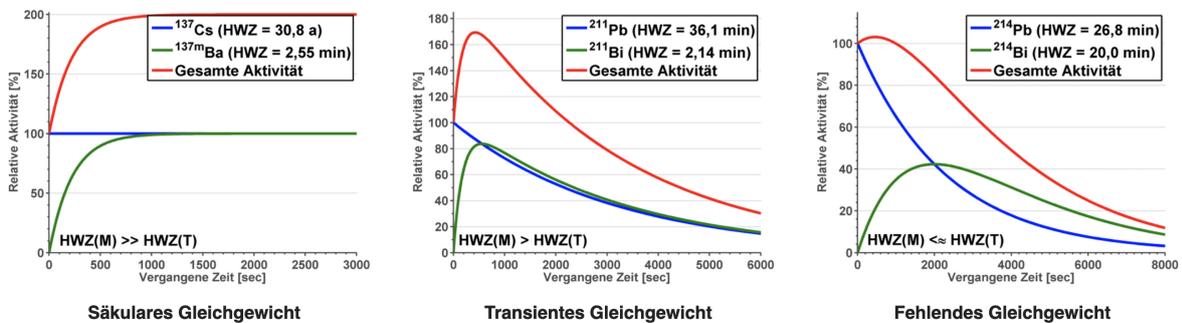


Abb. 5: Darstellung der drei möglichen Gleichgewichte. (Quelle: Wikimedia, 2011, aufgerufen am 18.03.2019, Benutzer: Euphoriceyes, public domain)

3 Grundlagen der Gammaskpektrometrie

3.1 Betrachtete Radionuklide

Wie eingangs angeführt, werden in dieser Arbeit nur die Radionuklide der drei natürlichen Zerfallsreihen und K-40 betrachtet. Bei gammaskpektrometrischen Analysen wird in der Regel nicht direkt eine Emission des untersuchten Radionuklids, sondern das emittierte Photon des noch angeregten Tochternuklids gemessen.

Am Beispiel von K-40 wird dies besonders deutlich:

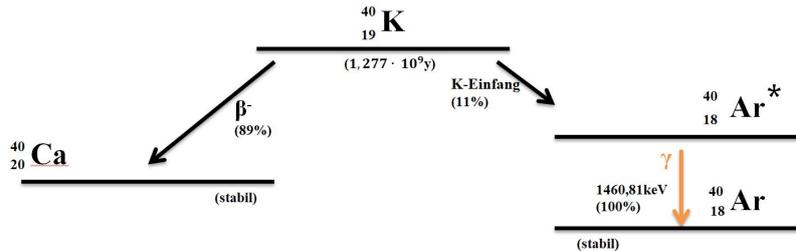


Abb. 6: Zerfallsschema von K-40 (Hentel, 2017).

Der K-40 Kern wandelt sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 89 % zu einem stabilen Ca-40 Kern im Grundzustand um. Zu 11 % wandelt er sich jedoch zu einem angeregten Ar-40 Kern um, der dann nach kurzer Zeit die zusätzliche Energie durch Emission eines Photons abgibt. Dieses Photon wird vom Detektor gemessen und K-40 zugeordnet. Die 11 %, mit denen dieser Zweig gewählt wird, sind zudem wichtig für die Berechnung der Aktivität, da der andere Pfad nicht gammaskpektrometrisch gemessen werden kann. Ähnlich verhält es sich auch mit den weiteren untersuchten Nukliden.

Tab. 1: Betrachtete Nuklide und gemessene Emissionslinien. Basierend auf (Kampmeier, 2016).

Mutternuklid	γ emit. Tochternuklid	Energie [keV]	E.-Wahrscheinlichkeit
U-238	Th-234	63,28	0,041
	Pa-234m	1001,03	0,00839
Ra-226	Pb-214 Bi-214	186,1	0,0351
		295,22	0,1815
		609,31	0,446
		1120,29	0,147
		1764,49	0,151
U-235		143,76	0,1096
		163,33	0,0508
		205,31	0,0501
Th-232	Pb-212 Tl-208	238,63	0,433
		860,56	0,0447
Ra-228 für Th-232	Ac-228	209,25	0,0389
		409,64	0,0194
		911,2	0,258
		968,97	0,158
K-40	Ar-40m	1460,83	0,1067

3.2 Funktionsweise eines Reinstgermaniumdetektors

Für die Messungen dieser Arbeit wurden Reinstgermaniumdetektoren (engl. HPGe, High Purity Germanium) genutzt. Sie werden als rein bezeichnet, da sie weniger als 10^9 Fremdatome

pro Kubikzentimeter aufweisen. Germanium weist eine relativ hohe Kernladungszahl von 32 und als Halbleiter eine relativ kleine Bandlücke auf. Im Vergleich zu Szintillationsdetektoren haben sie eine gute Energieauflösung, was die Untersuchung der in Umweltproben dicht aneinanderliegenden Gamma-Linien erst möglich macht. Ein großer Vorteil der Gammaspektrometrie ist zudem, dass die Proben chemisch zum Teil kaum aufbereitet werden müssen. Auch wenn Methoden wie die Alphapeakspektrometrie empfindlicher sind, hat sich erstere als eines der Standardverfahren zur Untersuchung von Radionukliden in Umweltproben gehalten. Das Detektorsystem setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Im Vordergrund steht dabei der zylindrische Detektorkopf, welcher den hochreinen Germanium-Einkristall beinhaltet. Um diesen Detektorkopf ist eine Bleikammer eingerichtet, die Signale von außen, wie auch von innen austretende Strahlung abschirmt. Um ein Rauschen durch bei Raumtemperatur im Valenzband vorhandener Ladungsträger zu vermeiden, wird der Detektor mit Stickstoff gekühlt. Dabei wird die Wärme mit einem Kühlfinger in ein Dewar abgeleitet, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Weitere Komponenten sind die Hochspannungsquelle, Vor- und Hauptverstärker, Analog-Digital-Wandler, Vielkanalanalysator und ein Rechner, an den die Daten übertragen werden.

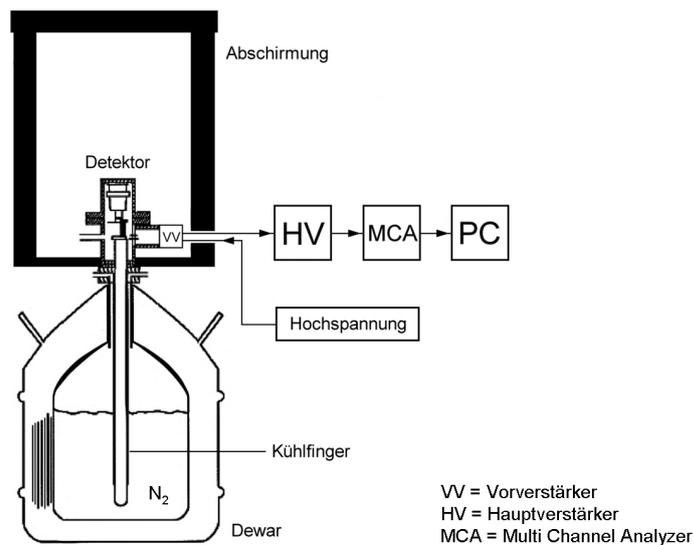


Abb. 7: Aufbau eines Halbleiterdetektors mit Stickstoffkühlung (Stieghorst, 2010)

Der Germaniumdetektor ist ein Halbleiterdetektor, der, wie bereits angemerkt, aus einem hochreinen Kristall besteht. Um diesen für die Detektion zu nutzen, wird eine ladungsträgerarme Zone bzw. Sperrschicht benötigt. Diese wird erzeugt, indem der Kristall dotiert wird. Dafür werden Atome in den Kristall eingesetzt, die entweder Elektronen-Akzeptoren, oder -Donatoren sind. Im ersten Fall wird von p-Typ-Germanium gesprochen, im zweiten von n-Typ-Germanium, die Detektoren sind damit entweder n- oder p-Halbleiter. Bei Anschluss der stark dotierten n^+ - bzw. p^+ -Elektroden an die Betriebsspannung bildet sich beim n-Typ-Germaniumkristall ein n^+ -p-Übergang, im anderen Falle ein p^+ -n-Übergang aus. Die Breite der so verstärkten ladungsträgerarmen Zone lässt sich unter Variation der Betriebsspannung vergrößern oder verkleinern (Kampmeier, 2016).

Wechselwirkt ein einfallendes Teilchen in dieser Zone, ionisiert es die Atome im Gitter und schafft so neue Elektron-Loch-Paare, die Exzitonen genannt werden. Durch die angelegte Spannung können diese nicht sofort rekombinieren und die Elektronen werden in Richtung der Anode abgezogen. Die Ströme, die dabei entstehen, gelten als Nachweis des eingefallenen Teilchens, während die Stromstärke proportional zu dessen Energie ist.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Detektoren mit unterschiedlicher Charakterisierung verwendet.

Tab. 2: Verwendete Detektoren in der Übersicht, n.b. bedeutet "nicht bekannt".

Detektornummer	3	5
Halbleiterdetektortyp	n.b.	n-Typ
Kristallaufbau	koaxial	planar
Hersteller	Ortec	Canberra
Modellnummer	GEM-40200-P	G12820R
Seriennummer	29-Tp20009B	b 97611
Betriebsspannung	+4000 V	-3000 V
Kristalldurchmesser	n.b.	60
Kristalllänge	n.b.	20 mm
Fenstermaterial	Aluminium	Carbon-Epoxy
Abstand Kristall-Fenster	n.b.	5 mm
Rel. Effizienz	42,1 %	28,3 %
Peak zu Compton Verhältnis	62:1	n.b.
FWHM (122 keV)	0,870	n.b.
FWHM (1332 keV)	1,83	n.b.

Der für die Auswertung maßgebliche Unterschied ist, dass Detektor 3 ein Aluminiumfenster hat. Dies hat den Vorteil, dass ungewollte Röntgenstrahlung fast komplett abgeschirmt wird und damit das aufzunehmende Spektrum nicht beeinträchtigt. Gleichzeitig macht aber Aluminium die Messung von niederenergetischen Gammaquanten unmöglich. Dies ist der Grund, warum für die meisten Proben kein Pb-210 gemessen werden konnte, da hierzu die Emissionslinie bei 46 keV benötigt wird.

3.3 Grundlagen der Analyse

Im Folgenden wird auf die grundlegenden Aspekte der Gammaskopimetrie eingegangen.

Die Proben, die in die gewählte Geometrie gebracht wurden, werden möglichst symmetrisch auf den Detektorkopf gelegt. Da Umweltproben relativ wenig Aktivität beinhalten, muss die Messzeit genügend groß gewählt werden, um relative Fehler möglichst gering zu halten. In dieser Arbeit beträgt die Messzeit in der Regel 24 Stunden.

Die Signale des Detektors werden über einen MCA der Firma Canberra an den Messrechner übertragen. Dort werden die Daten mit der Software Genie2k der Firma Canberra verarbeitet. Die Software ist in der Lage das Spektrum graphisch dazustellen und auch später einen großen Teil der Auswertung zu übernehmen, wie etwa die Bestimmung der Netto-Peak-Fläche.

3.3.1 Energiekalibrierung

Während der Messung zeichnet der Messrechner die Anzahl der registrierten Ereignisse in verschiedenen, energieabhängigen Kanälen auf und im Spektrum bilden sich Peaks aus. Um

die Kanäle ihrer Energie zuordnen zu können, muss eine Energiekalibrierung durchgeführt werden. Hierzu wird eine Probe benutzt, bei der die beinhalteten Radionuklide und ihre Emissionslinien bekannt sind. Die gemessenen Peaks werden den entsprechenden Emissionslinien zugeschrieben und der Kanal, auf dem die Ereignisse registriert wurden, deren Energie. Um auch die Kanäle zuzuordnen, die zwischen den Peaks liegen, wird mit folgender Funktion ein Fit durch die erhaltenen Werte durchgeführt.

$$E(x) = a + bx + cx^2 \quad (28)$$

Dabei sind a , b und c reelle Koeffizienten und x die Kanalnummer. Die Energiekalibrierung muss für jeden Detektor einzeln und auch von Zeit zu Zeit wiederholt werden, um genaue Ergebnisse zu garantieren. Der Fit selbst geschieht in Genie2k und wird auch darin gespeichert. Als Standard wurde ein mit Pb-210 versetzter Multinuklidstandard QCY-48 der Firma Eckert und Ziegler Isotope Products verwendet, der Emissionslinien von 46 bis 1700 keV aufweist. Eine genaue Spezifikation des Standards findet sich im Anhang.

3.3.2 Effizienzkalibrierung

Nicht alle Photonen werden in Richtung des Detektors emittiert, einige werden im Material selbst absorbiert, andere wechselwirken nicht im Detektor oder unter den in 2.2.2 Wechselwirkungsarten, die nicht zum Vollenergiepeak führen. Um den Unterschied von tatsächlich emittierten und detektierten Photonen auszugleichen, wird eine Effizienzkalibrierung durchgeführt. Dazu wird mit dem oben erwähnten QCY-Standard eine Standardprobe hergestellt, die in Geometrie und Dichte den zu untersuchenden Proben möglichst gleicht. Generell berechnet sich die Effizienz ϵ wie folgt:

$$\epsilon = \frac{n_{\text{gemessen}}}{n_{\text{emittiert}}} \quad (29)$$

Die Wasserproben wurden in Marinelli-Bchern gemessen, also wird eine identische Probe aus destilliertem Wasser und QCY-Lösung hergestellt. Nun wird aus dem Verhältnis der verarbeiteten und gemessenen Aktivität die Effizienz ausgerechnet, die für die spätere Bestimmung der Aktivitäten der Proben nötig ist. Dabei ist zu beachten, dass die Effizienz stark von der Energie abhängig ist und die Detektoren diesbezüglich unterschiedliche Charakteristiken aufweisen.

Die Feststoffproben weisen alle unterschiedliche Beschaffenheiten auf. Da die Selbstabsorption stark von der Dichte des Stoffs abhängt, wurde die Effizienzbestimmung für jede Probe einzeln durchgeführt. Als Geometrie wurde die Petrischale gewählt und dafür eine gemittelte Effizienz bestimmt: Die definierte Menge Standard wird auf ein Filterpapier getropft, das daraufhin getrocknet und foliert wird. Das Filterpapier muss nun einmal unter, einmal über der Probe auf den Detektor gelegt und vermessen werden. Die Effizienz wird dann mit folgender Formel bestimmt:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_{oben} - \epsilon_{unten}}{\ln \epsilon_{oben} - \ln \epsilon_{unten}} \quad (30)$$

Bekannt ist nun die Effizienz für die Linien, die der Standard emittiert. Für die Energien dazwischen braucht es einen Fit durch die schon bestimmten Punkte. Dazu wird die *Jäckel-Westmeier-Funktion* benutzt und der Fit mit Wolfram Mathematica durchgeführt:

$$\epsilon(E) = \exp \left(\left(a_1 + a_2 \ln E + a_3 \ln^2 E \right) \frac{2}{\pi} \arctan \left(\exp \left(a_4 + a_5 \ln E + a_6 \ln^3 E \right) \right) - 25 \right) \quad (31)$$

Hierbei ist E die Energie, a_i sind reelle Koeffizienten. Außer des QCY-Standards wurde noch ein Eu-152 Standard zur Effizienzkalibrierung benutzt.

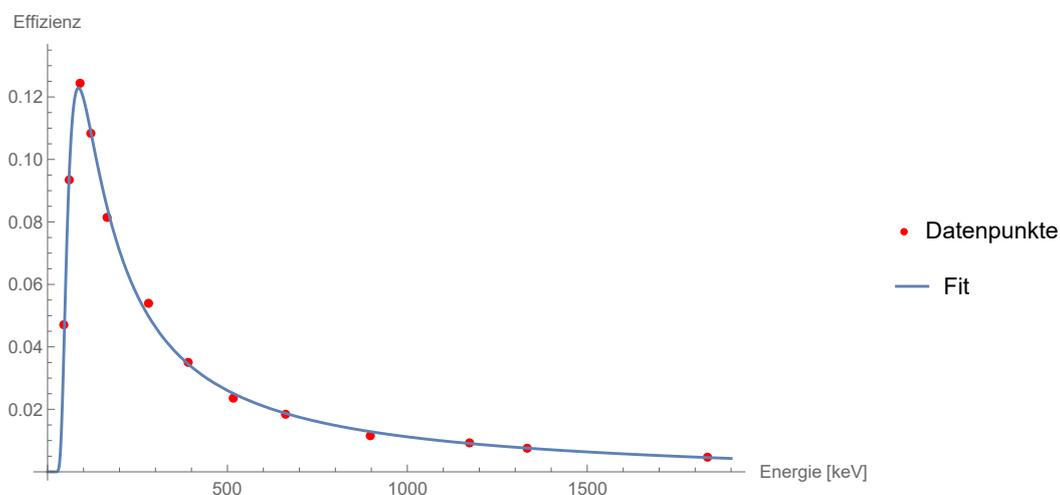


Abb. 8: Effizienzfunktion am Beispiel einer Zementprobe.

3.3.3 Das Gamma-Spektrum

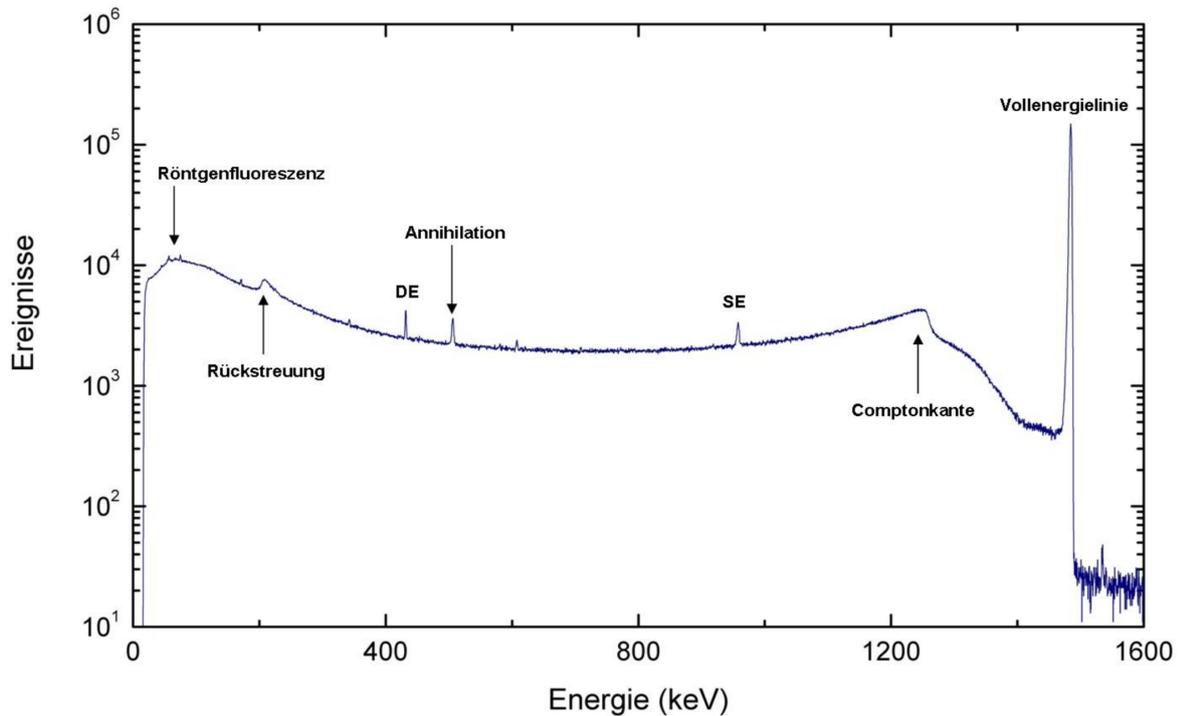


Abb. 9: Typische Effekte im Spektrum von K-40. SE=Single-Escape-Linie, DE=Double-Escape-Linie (Stieghorst, 2010).

Durch die verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten der Gamma-Strahlung in Materie sind in einem Gammaskpektrum folgende Effekte zu erkennen:

- Röntgenfluoreszenz: Photonen, die auf die Abschirmung (in der Regel Blei) treffen, können Röntgenstrahlung auslösen, die dann detektiert wird.
- Full-Energy-Peak: Das Photon gibt seine gesamte Energie direkt ab. Der Peak ist theoretisch durch die Energie-Zeit-Unschärferelation und der von den sich zufällig bewegendenden Atomkernen verursachten Dopplerverbreiterung in Form eines Lorentz-Profiles verbreitert. Praktisch ist das von der Elektronik verursachte Rauschen allerdings deutlich stärker, was am Ende zu einer gaußförmigen Verbreiterung führt.
- Annihilationspeak: Durch die Paarvernichtung kommt es zur Emission von zwei Photonen, deren Energien der Ruhemasse von Elektron und Positron entsprechen. Dabei kann es sich entweder um die Annihilation des bei Paarbildung entstandenen Paares handeln, oder die Annihilation eines Beta-Plus Positrons und einem Hüllenelektron. Es findet sich ein Peak bei 511 keV.
- Double-Escape-Linie: Vor seiner Absorption löst das Photon eine Paarbildung aus. Entweichen beide durch anschließende Paarvernichtung entstandenen 511 keV Photonen aus dem Detektor, ist im Spektrum eine neue Linie erkennbar, die 1022 keV unter dem Full-Energy-Peak liegt.

- Parallel zur Double-Escape-Linie kann auch nur eines der beiden Photonen entweichen, es entsteht eine neue Linie 511 keV unter dem Full-Energy-Peak.
- Compton-Kante: Bis zu dieser erstreckt sich das kontinuierliche Compton-Spektrum, das seinen Ursprung (wie in 2.2.2 erklärt) in der inelastischen Streuung der Photonen hat. Bei einer Rückstreuung um 180° kommt es zum maximalen Energieübertrag durch den Compton-Effekt, im Spektrum wird eine Kante deutlich.
- Rückstreuungspeak: Photonen verlassen teilweise den Detektor, verlieren einen großen Teil ihrer Energie bei Compton-Streuprozessen in der Abschirmung und werden dann wieder im Detektor gemessen. Die den Photonen verbleibende Energie ist komplementär zur Comptonkante - werden beide Energiewerte addiert, findet sich die Energie des Full-Energy-Peaks.

3.3.4 Bestimmung der Aktivitäten

Bei der Auswertung des Gammaskpektrums einer Probe gilt es immer zu bedenken, wie viel Probemasse eigentlich untersucht wurde. Eine Angabe in Bq ohne weitere Informationen liefert keine Vergleichbarkeit der Proben untereinander oder zu anderen Messungen. Deshalb wird die Aktivität immer auf die Masse (eines Kilogramms) normiert. Die daraus resultierende und zur Auswertung verwendete Einheit, Bq/kg, wird als die spezifische Aktivität bezeichnet.

Die technische Auswertung der Spektren geschieht mit Genie2k von Canberra. Das Programm ist in der Lage, die Nettopeakflächen selbst zu ermitteln. Die Verarbeitung der ermittelten Daten geschieht mit Excel 2016 von Microsoft unter Benutzung einer Arbeitsmappe, die sich am IRS bereits bei mehreren vorangegangenen Arbeiten bewährt hat (Kampmeier, 2016).

Die spezifischen Aktivität a einer ungestörten Linie berechnet sich wie folgt:

$$a = \frac{k_s}{\epsilon \cdot p_\gamma \cdot m} \cdot r_n \quad (32)$$

$$= \omega \cdot r_n \quad (33)$$

$$\text{wobei} \quad r_n = r_b - r_0 = \frac{n_b}{t_m} - \frac{n_0}{t_0} \quad (34)$$

Dabei sind r_b die Bruttocounts, t_m die Messzeit, n_0 und t_0 Counts und Messzeit im Untergrundspektrum, m die untersuchte Probenmasse und r bezeichnet die entsprechenden Zählraten.

Die Unsicherheit ist dann

$$u(a) = \sqrt{r_n^2 \cdot u^2(\omega) + \omega^2 \cdot u^2(r_n)} \quad (35)$$

Die Unsicherheit der Nettopeakfläche $u(r_n)$ wird direkt von Genie2k ermittelt. Werden Radionuklide betrachtet, die mehrere mögliche Emissionslinien besitzen, wird für ein genaueres Ergebnis das gewichtete Mittel verwendet (siehe 3.3.5). Generell werden nur Ergebnisse für weitere Berechnungen verwendet, wenn sie über der Nachweisgrenze liegen. Summationspeaks sind Peaks die durch gleichzeitige Messung zweier Photonen entstehen.

Sie können nicht gleichzeitig aufgelöst werden, was dazu führt, dass ein neuer Peak bei der Summe der beiden Energien entsteht. Während der Messungen sind keine deutlichen Summationspeaks beobachtet wurden und darum wird der Summationskorrekturfaktor k_s gleich 1 gesetzt.

Liegen zwei Peaks sehr nah beieinander, können sich diese überlagern. Um die Aktivität eines der beiden Radioklide aus einer dieser sogenannten gestörten Linien zu bestimmen, wird eines herausgerechnet:

$$a_c = \omega \cdot \left(\left(\frac{n_b}{t_b} - \frac{n_0}{t_0} \right) - r'_n \right) \quad (36)$$

$$= \omega \cdot \left(\left(\frac{n_b}{t_b} - \frac{n_0}{t_0} \right) - \frac{a'}{\omega'} \right) \quad (37)$$

$$= \omega \cdot \left(\frac{n_b}{t_b} - \frac{n_0}{t_0} \right) - \frac{\omega}{\omega'} \cdot a' \quad (38)$$

$$= a - \frac{\omega}{\omega'} \cdot a' \quad (39)$$

Die Unsicherheit ergibt sich zu:
$$u(a_c) = \sqrt{r_n^2 \cdot u^2(\omega) + \omega^2 \cdot u^2(r_n) + u^2\left(\frac{\omega}{\omega'} * a'\right)} \quad (40)$$

3.3.5 Messunsicherheiten, Grenzen und Statistik

Bei der Gammasspektrometrie werden statistische Vorgänge untersucht, die durchaus schwankende Ergebnisse erzielen können. Das ist einer der Gründe, warum starke Signale gerne gesehen werden - sie sorgen für eine geringe Unsicherheit. Ist das Signal weniger stark, ist eine genaue Betrachtung der möglichen Fehler- und Unsicherheitsquellen notwendig.

Verschiedene Effekte können die Anzahl der Counts auf einer Linie beeinflussen. Zum einen haben Messgeräte eine gewisse Toleranz und weisen ein gewisses Untergrundrauschen auf. Auch einfallende Strahlung, zum Beispiel von Radon aus der Umwelt oder kosmischen Ursprungs, oder Überschneidung mehrerer Energielinien können zu erhöhten Unsicherheiten führen. In diesem Abschnitt wird auf verschiedene Konzepte eingegangen, die die statistische Betrachtung der Ergebnisse ermöglichen.

Um mehrere Messungen oder Messwerte innerhalb einer Messung miteinander zu kombinieren, kann das Arithmetische Mittel \bar{x} sowie die ihm zugewiesene Standardabweichung s , die ein Maß für die Streuung der einzelnen Messwerte darstellt, genutzt werden:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad s = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (41)$$

Wenn die Zufallsgrößen nicht additiv, sondern multiplikativ zusammenhängen, ist das geometrische Mittel \bar{x}_{geom} eine bessere Näherung. Diesem wird die geometrische Standardabweichung s_{geom} zugewiesen.

$$\bar{x}_{geom} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} \quad (42)$$

$$s_{geom} = \exp \left(\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\ln x_i - \ln \bar{x}_{geom})^2} \right) \quad (43)$$

Einige Mutternuklide wurden über die Aktivitäten verschiedener Tochternuklide (die gleichsam aus verschiedenen Linien bestimmt werden können) bestimmt. Dafür ist \bar{x}_{gew} , das gewichtete Mittel und seine Unsicherheit $u(\bar{x}_{geom})$ vonnöten:

$$\bar{x}_{gew} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{u^2(x_i)} \right)}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{u^2(x_i)} \right)} \quad (44)$$

$$u(\bar{x}_{geom}) = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(x_i)}}} \quad (45)$$

Durch diese Berechnung wird der Einfluss von Messwerten mit großen Unsicherheiten verhältnismäßig geringer.

Wenn ein gesuchtes Radionuklid nicht gemessen werden konnte, kann trotzdem eine Grenze errechnet werden, über der das Nuklid erkannt worden wäre, und somit eine obere Abschätzung der Aktivität getroffen werden. Die Erkennungsgrenze a^* mit der Irrtumswahrscheinlichkeit α ist dann:

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot \bar{u}(0) \quad (46)$$

$$= k_{1-\alpha} \cdot \omega \cdot u(r_n) \quad (47)$$

$$= k_{1-\alpha} \cdot \omega \sqrt{\frac{u^2(n(b))}{t2_m} + \frac{u^2(n(0))}{t_0^2}} \quad (48)$$

Liegt die gemessene Aktivität über der Erkennungsgrenze, kann mit der Nachweisgrenze $a^\#$ eine Aussage darüber getroffen werden, ab welchem Wert der Aktivität das Nuklid als nachgewiesen angesehen werden kann. Mit der Irrtumswahrscheinlichkeit β gilt:

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(a^\#) \quad (49)$$

$$= a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{a^\# \cdot u_{rel}(\omega)}{\omega} \right)^2 + \omega^2 u^2(r_n)} \quad (50)$$

$$= a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{a^\# \cdot u_{rel}(\omega)}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{a^*}{k_{1-\beta}} \right)^2} \quad (51)$$

Wird eine gestörte Linie untersucht, gilt folgendes:

$$a_c^\# = 2 \cdot \frac{a_c^* + \frac{1}{\omega\omega'} a' k^2 u_{rel}^2(\omega)}{1 - k^2 \left(\frac{u_{rel}(\omega)}{\omega} \right)^2} \quad (52)$$

Angenommene Irrtumswahrscheinlichkeiten und Unsicherheiten sind parallel zu vorangegangenen Arbeiten gewählt ((Kampmeier, 2016), (Tawussi, 2012)):

Irrtumswahrscheinlichkeiten $\alpha = \beta = 5\%$, damit ergibt sich für $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = 1,65$.

Masse: $\pm 0,5$ g, Effizienz: unter 100 keV 10 %, zwischen 100 keV und 200 keV 7% und darüber 5%.

Die Erkennungs- und Nachweisgrenzen sind der DIN ISO 11929 entnommen (Hentel, 2017).

4 Ringversuch

Im Rahmen dieser Arbeit wurde am 'Ringversuch zur Bestimmung von Gammastrahlern in Wasser - RV 1/2018' des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) teilgenommen. Hierbei gilt es in zwei verschiedenen Wasserproben (Real- und Modellwasser) zugesetzte Radionuklide zu erkennen und zu messen. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Tab. 3: Ergebnisse RV 1/2018. Angaben in Bq/kg.

Radionuklid	a in Modellwasser [Bq/kg]	a in Realwasser [Bq/kg]
Mn-54	-	$0,191 \pm 0,035$
Co-57	$5,73 \pm 0,18$	-
Co-60	$8,2 \pm 0,1$	$0,86 \pm 0,55$
Cd-109	$39,2 \pm 0,7$	-
Cs-134	$21,3 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,2$
Cs-137	$13,2 \pm 0,11$	$11,6 \pm 0,12$
Eu-152	$10,0 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,15$
Am-241	$3,42 \pm 0,15$	$3,01 \pm 0,46$
K-40	-	$2,69 \pm 0,46$

Die Auswertung der Ergebnisse seitens des BfS wurden vor Beendigung der Arbeit leider nicht erhalten.

5 Probenanalyse

5.1 Probenherkunft und -aufbereitung

Zur Messung wurden insgesamt 60 Proben aus Nigeria bereitgestellt. Davon sind 14 Boden-, 9 Zement-, 7 Frucht (Banane und Papau/Pawpaw), 7 Elefantengras- und 18 Wasserproben, sowie 5 verschiedene Zementrohmaterialien. Die Proben wurden an 8 verschiedenen nigerianischen Standorten genommen, in deren Nähe sich ein Zementwerk befindet.

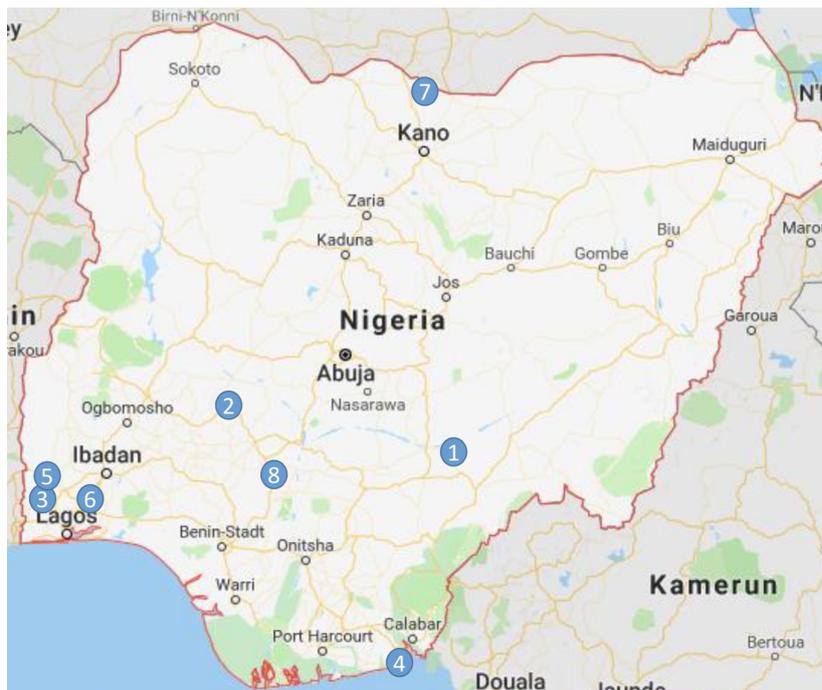


Abb. 10: Probenahmeorte (Karte mit Google Maps erstellt und selbst bearbeitet).

Zu beachten ist, dass nicht jede Art von Probe für jeden Standort verfügbar war, so sind Rohmaterialien zum Beispiel nur von zwei Standorten vorhanden.

Tab. 4: Ort- und Probenzuordnung. 1: Dabei ist R1 Kalkstein, R2 Gips, R3 Kalkstein mit einem CaO Anteil von über 51 %, R4 ist Kalkstein mit über 43 % CaO und R6 ist Zementklinker. R5 und S6 wurden nicht erhalten.

Staat	Fluss	Wasser Mine	Brunnen	Boden	Zement	Rohmat. ¹	Früchte	Gras
Benue	W13	W8	W5	S2, S4	C8		F3	G5
Kogi		W18	W16	S5, S8, S12	C9	R1	F5	G4
Ogun			W17	S3, S13	C7		F7	G2
Gombe			W6	S9	C5			G6
Ogun	W10, W12	W7	W15	S14, S15	C2, C6		F1	G1
Ogun			W14	S11	C3		F4	G7
Sokoto	W1	W2	W3	S1	C4	R2-R6	F6	
Edo	W4			S7, S10	C1		F2	G3

Die Bodenproben bestehen hauptsächlich aus Sand, mit leicht verschiedenen Anteilen an Schluff und Ton. Bis auf S4 weisen alle Proben einen sehr geringen Anteil an organischem Material auf. Grobkörnige Bodenproben, oder Proben die viel Organik enthalten, wurden gesiebt und wenn erforderlich gemörsert, um eine einheitliche Partikelgröße zu garantieren Die Fest-

stoffproben wurden eingewogen, 24 Stunden bei 200° getrocknet, gewogen und anschließend in Petrischalen mit einem Durchmesser von 9 cm abgefüllt. Die Schalen wurden dann mit einem Montagekleber abgeklebt, damit entstehende Gase nicht entweichen können. Die Wasserproben wurden von ca. 1 L auf ungefähr 500 mL unter einer Wärmelampe eingengt, mit destilliertem Wasser auf ein einheitliches Volumen gebracht und in 560 mL Marinelli-Becher abgefüllt, die ebenfalls mit Montagekleber abgedichtet wurden. Vor der Messung müssen sie für 4 Wochen äquilibrieren, damit sich die Gleichgewichte zwischen Mutter- Tochterkernen einstellen. Hierbei geht es vor allem um die Gleichgewichte zwischen Radon und seinen Tochter- und Mutterkernen. Radon ist als Edelgas chemisch inert und kann sehr leicht aus dem Probenmaterial ausgasen.

5.2 Gammaskopmetrische Analyse der Proben

Folgende Daten wurden mit den in Tabelle 1 aufgeführten Emissionslinien bestimmt:

5.2.1 Messdaten

Tab. 5: Die Messdaten der Gammaskopmetrie im Überblick

Probenart	Boden	Zement	Lebensmittel	Gras	Rohmat.
$a_{min}(\text{Th-232})$ [Bq/kg]	$12,7 \pm 0,7$	$18,0 \pm 0,9$	<NG	<NG	$6,9 \pm 0,7$
$a_{max}(\text{Th-232})$ [Bq/kg]	$186,1 \pm 7,6$	$66,8 \pm 3,1$	$18,2 \pm 1,8$	<NG	$22,5 \pm 1,3$
$\bar{a}(\text{Th-232})$ [Bq/kg]	53	30,3	6,4	-	13
$a_{min}(\text{Ra-226})$ [Bq/kg]	$8,71 \pm 0,43$	$23,5 \pm 1,3$	<NG	<NG	$14,3 \pm 1,1$
$a_{max}(\text{Ra-226})$ [Bq/kg]	$127,0 \pm 4,9$	$46,1 \pm 2,0$	$25,1 \pm 3,5$	<NG	$84,3 \pm 2,5$
$\bar{a}(\text{Ra-226})$ [Bq/kg]	35	36	11	-	44
$a_{min}(\text{K-40})$ [Bq/kg]	$23,6 \pm 3,5$	$28,1 \pm 8,4$	428 ± 23	530 ± 70	$19,4 \pm 2,7$
$a_{max}(\text{K-40})$ [Bq/kg]	1010 ± 54	450 ± 25	2930 ± 164	1800 ± 150	$43 \pm 4,3$
$\bar{a}(\text{K-40})$ [Bq/kg]	400	186	1290	1090	30

In den Proben wurden erwartungsgemäß keine anthropogenen Radionuklide (wie etwa Cs-137) gefunden.



Abb. 11: Fest- und Flüssigproben vor den verwendeten Detektoren.

5.2.2 Feststoffproben

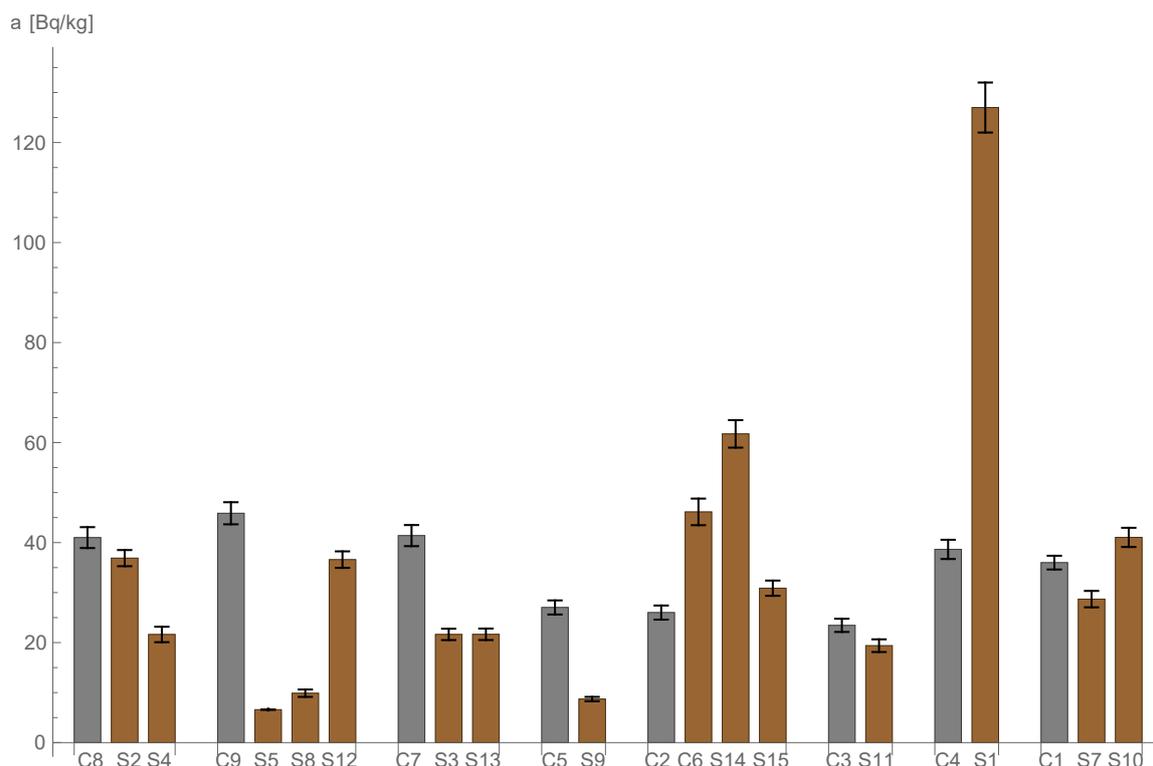


Abb. 12: Ra-226 Aktivitäten in Zement- und Bodenproben nach Entnahmeort gruppiert. Wie auch in den Folgenden Grafiken steht Grau für Zement und Braun für Boden.

In oberer Grafik ist die spezifische Aktivität des Ra-226 in den Proben aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass mit Ausnahme der Probe S1 alle Aktivitäten unter 70 Bq/kg liegen. Der Wert für S1 ist mit $127 (\pm 5)$ Bq/kg sehr hoch, in der vorangegangenen Arbeit von Okedeyi et al. lag der Maximalwert für Bodenproben bei $74,7 (\pm 21,7)$ Bq/kg (Okedeyi et al., 2012). Da die Zementprobe des selben Standortes lediglich $38,6 (\pm 1,9)$ Bq/kg enthält, kann daraus nicht geschlossen werden, dass die Zementverarbeitung für die erhöhte Konzentration von Ra-226 verantwortlich ist. Generell ist an den verschiedenen Standorten kein solcher Trend zu erkennen, bei etwa der Hälfte der Standorte weisen die Zementproben eine höhere Konzentration auf, ohne dass eine signifikante Erhöhung der Konzentrationen im Boden zu erkennen ist. Die anderen Standpunkte haben eine weitaus höhere Aktivität im Boden, allerdings eine niedrigere im Zement. Die Rohmaterialien sind in dieser Grafik nicht aufgetragen, da die Werte im Verlauf des Textes nachvollzogen werden können und die Übersichtlichkeit der Grafik gestört worden wäre. Die Ra-226 Aktivitäten in den Rohmaterialien, die fast ausschließlich von Standort 7 stammen, bewegen sich zwischen $13,8 (\pm 1,1)$ Bq/kg und $84,3 (\pm 2,5)$ Bq/kg.

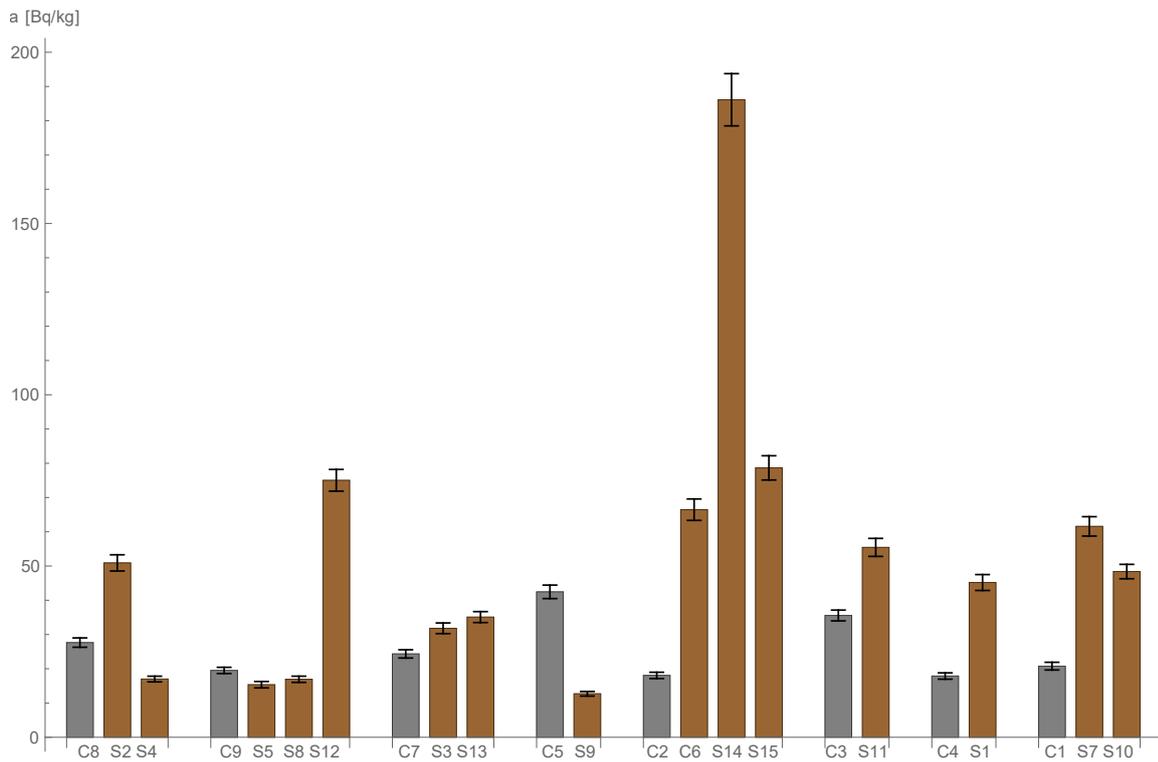


Abb. 13: Th²³² Aktivitäten in Zement- und Bodenproben nach Entnahmeort gruppiert.

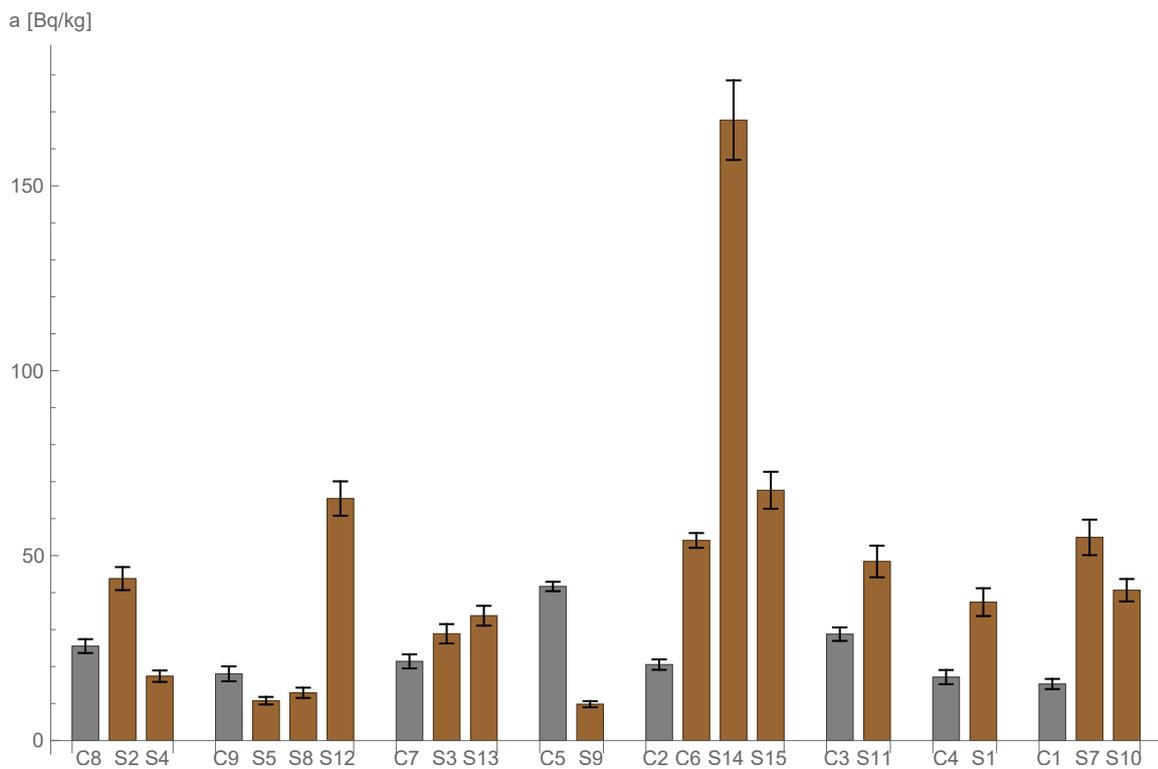


Abb. 14: Ra-228 Aktivitäten in Zement- und Bodenproben nach Entnahmeort gruppiert.

Die Th-232 Aktivitäten im Zement sind sehr gering, sie sind allesamt unter 50 Bq/kg. Das passt, wenn auch etwas erhöht, gut zu den Werten, die in einer vorangegangenen Studie erhoben wurden (Ademola, 2008b), in der die Aktivität von Th-232 in Zement bis 39,2 Bq/kg

betrug.

Die Bodenproben weisen, mit Ausnahme von S14, eine Aktivität im Bereich von $12,7 (\pm 0,7)$ Bq/kg und $78,7 (\pm 3,6)$ Bq/kg auf und sind damit im Vergleich zu den vorangegangenen Arbeiten etwas erhöht. Usikalu et al. hat ebenfalls die Nähe von Zementwerken untersucht und kam auf Werte von $44,8 \pm 1,8$ Bq/kg - $56,6 (\pm 2,0)$ Bq/kg in den Bodenproben (Usikalu et al., 2014). S14 weist mit $186,0 (\pm 7,6)$ Bq/kg eine um den Faktor 3 höhere Aktivität auf. Da beide Zementproben deutlich unter diesem Wert liegen, ist eine direkte Beziehung mit den Industrieprodukten nicht erkennbar.

Bei der spezifischen Aktivität von Ra-228 ist ein ähnliches Muster wie bei der von Th-232 zu erkennen. Da Ra-228 ein Folgeprodukt von Th-232 ist, ist dies im Gleichgewicht auch zu erwarten. In 6.1.2 wird auf diese Gleichgewichte näher eingegangen.

5.2.3 Frucht- und Grasproben

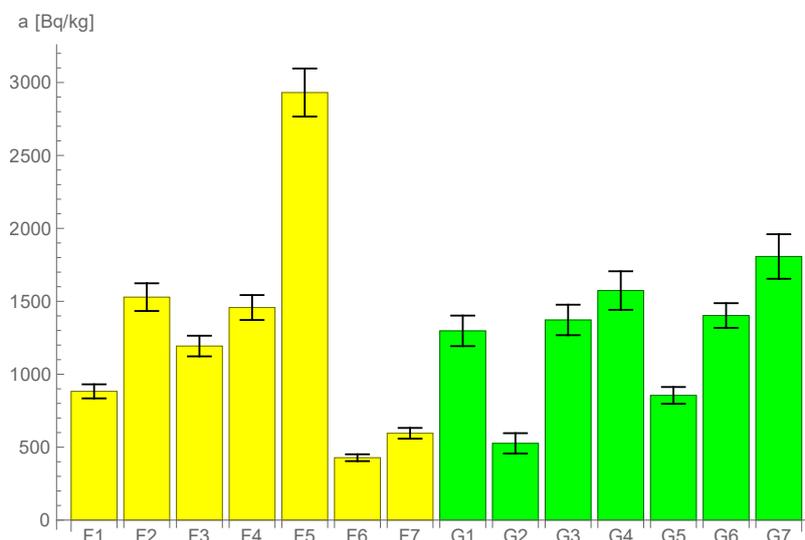


Abb. 15: K-40 Aktivitäten der Lebensmittel- und Grasproben. Gelb steht für Frucht und Grün für Gras.

Die zwei untersuchten Früchte sind Bananen und Pawpaws. Beide haben einen natürlicherweise sehr hohen Kalium Anteil, was sich in den Ergebnissen widerspiegelt. Mit Ausnahme von F5 bewegen sich die Ergebnisse zwischen $427 (\pm 23)$ Bq/kg und $1528 (\pm 94)$ Bq/kg. F5 liegt bei $2930 (\pm 170)$ Bq/kg und ist damit um einen Faktor 2 von der nächsten Probe entfernt. Zum Vergleich enthält die Zementprobe vom gleichen Standort $109 (\pm 8)$ Bq/kg K-40, was wesentlich weniger ist.

In einem Kilogramm Banane (und ähnlich in Pawpaw) sind in etwa 3,6 g Kalium, was bei einem natürlichen Anteil an K-40 (0,0117%) ca. 100 Bq/kg entspricht. Die Proben sind stark getrocknet und das Gewicht nimmt dabei um einen Faktor von ungefähr 3-4 ab. Diese geschätzten 400 Bq/kg finden sich bei zwei der Proben wieder, die restlichen 5 Lebensmittelproben liegen deutlich darüber. Dabei muss beachtet werden, dass der Kaliumgehalt in Pflanzen und deren Früchten natürlicherweise schwankt.

Als Näherung für das Elefantengras wählen wir herkömmliches Ackergras. Dieses hat, je nachdem wann es geerntet wird, einen Kaliumgehalt von 30-45 g/kg in der Trockenmasse (Schonewille, Ram, Klooster, Wouterse & Beynen, 1997). Das entspricht einer spezifischen Aktivität von ungefähr 920-1380 Bq/kg K-40. Damit sind die Ergebnisse, bis auf G7, innerhalb der Fehlergrenzen verträglich. Im Rahmen der Abschätzung kann davon ausgegangen werden, dass beim Gras keine erhöhten Aktivitäten vorhanden sind.

5.3 ICP-MS

Die Aktivitäten der untersuchten Radionuklide in den Wasserproben liegen unter den Nachweisgrenzen der direkten Gammaskpektrometrie (ohne chemische Aufbereitung). Um trotzdem Aussagen über eine mögliche Belastung des Wassers mit Uran treffen zu können, wurden ICP-MS Messungen durchgeführt. Dabei wurde mit einer Spritze Wasser aus den Marinelli-Bechern entnommen, mit HNO_3 1:10 verdünnt und anschließend gemessen.

Die Ergebnisse für U-238 beruhen auf den Emissionslinien der Tochterkerne Th-234 und Pa-234m. Der Großteil der Proben wurde auf einem Detektor gemessen, der aufgrund seiner Aluminiumkappe keine niederenergetischen Photonen wie die von Th-234 und U-238 selbst detektieren kann. Die Linien von Pa-234m haben zudem eine sehr geringe Emissionswahrscheinlichkeit (0,00316 und 0,00839%), was die Messung erschwert.

Da in Frucht- und Grasproben nur sehr geringe Konzentrationen der Tochterkerne gefunden wurden und der Fokus im Folgenden auch auf Zement(-bestandteilen) und Boden liegt, wurde beschlossen, nur diese mittels ICP-MS zu messen.

Die Aufbereitung der Feststoffproben gestaltete sich etwas komplizierter. Für die Zementproben wurde ein Mikrowellenaufschluss mit Flusssäure durchgeführt. Dabei werden 0,5 g einer Probe mit 16 mL Königswasser konz., 6 ml Flusssäure konz., sowie einem U-233 Tracer für die Ausbeutebestimmung vermischt und für 30 Minuten bei 180 °C aufgeschlossen. Die Probelösungen wurden anschließend mit Heizlampen so weit eingeeengt, bis nur noch wenige Tropfen Flüssigkeit übrig blieben, welche in HNO_3 3M aufgenommen und anschließend ca. 12 Stunden gerührt werden mussten. Die erhaltene Flüssigkeit wurde dann filtriert, je nach zu erwartender Aktivitätskonzentration 1:100 oder 1:1000 verdünnt und mittels ICP-MS gemessen.

5.3.1 Ergebnisse der ICP-MS Messungen

Wasserproben

Tab. 6: ICP-MS Ergebnisse der Wasserproben

Probe	a(U-238) [mBq/kg]	u(a)	Probe	a(U-238) [mBq/kg]	u(a)
W1	69,63	0,06	W10	24,36	0,056
W2	34,02	0,06	W11	2,958	0,058
W3	47,50	0,06	W12	0,285	0,059
W4	0,941	0,056	W13	114,20	0,06
W5	5,43	0,06	W14	1,31	0,045
W6	0,626	0,057	W15	<NG	-
W7	4,580	0,055	W16	1,50	0,045
W8	34,6	0,045	W17	1,67	0,057
W9	4,093	0,056	W18	14,48	0,056

In der oberen Tabelle wird ersichtlich, dass die U-238 Gehalte der Proben mit Ausnahme von W1, W3 und W13 unter 40 mBq/kg liegen. W1 und W13 sind Flusswasser, W3 wurde aus einem Brunnen entnommen. Im Vergleich zu den Wasserproben der Zinnmine sind einige Aktivitäten mit Faktoren um bis zu ca. 40 erhöht (Arogunjo et al., 2009). Arogunjo hat Werte zwischen 0 und 3,28 mBq/kg gemessen, womit der Großteil der Proben auch verträglich ist. Im Gegensatz dazu steht die Studie von Tchokossa, bei der Werte von bis zu 4000 mBq/kg für nigerianisches Brunnen- und Leitungswasser gemessen wurden (Tchokossa, Olomo & Balogun, 2011). Dagegen sind die hier gemessenen Werte äußerst niedrig.

Die Aktivitäten für U-235 konnten nur für die Proben mit den höchsten Aktivitäten gemessen werden. Sie betragen für W13: 5,02, W3: 2,18, W2: 1,52 und W1: 0,94 mBq/kg. Damit weisen die Proben (innerhalb der Fehlergrenzen) ebenfalls ein natürliches Aktivitätsverhältnis auf. Die Daten dazu finden sich im Anhang.

U-238 in den Feststoffproben

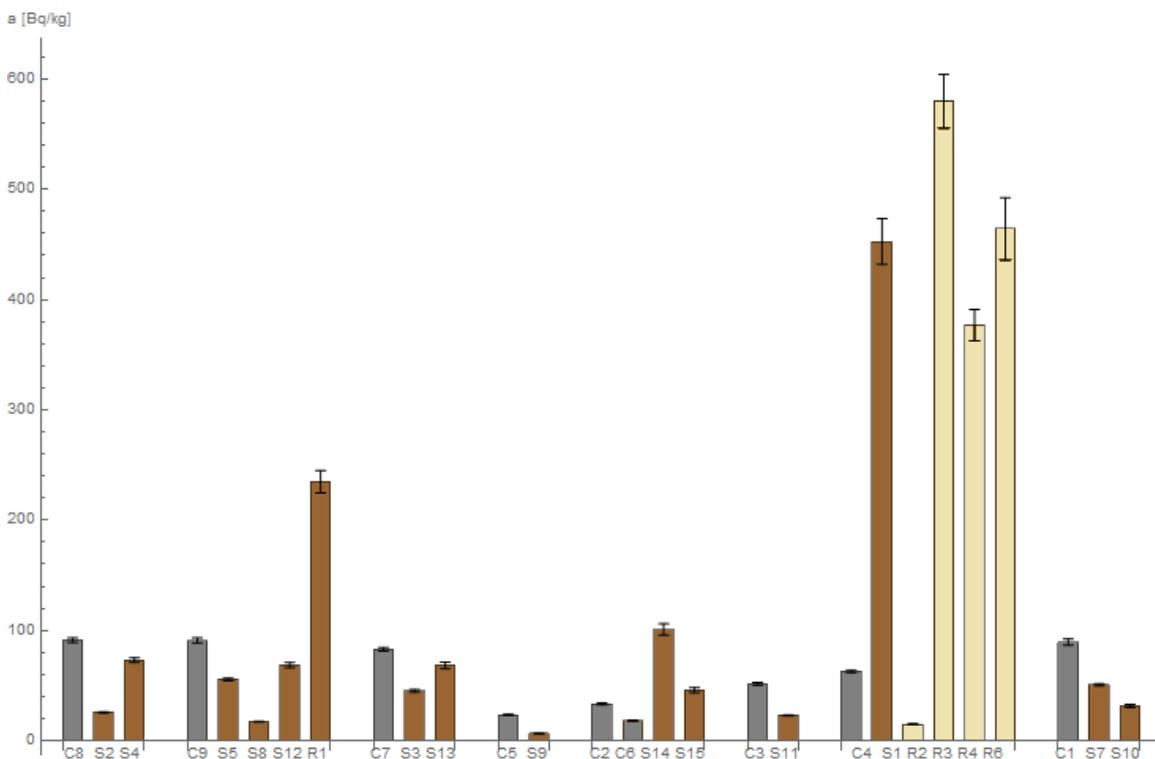


Abb. 16: U-238 Aktivitätskonzentration in Zement (grau), Boden (braun) und Rohmaterialien (beige).

Standort 7 fällt in dieser Grafik besonders ins Auge, von hier kommen die Proben mit der höchsten Aktivität. In den Rohmaterialien findet sich die meiste U-238 Aktivität (bis zu 580 Bq/kg), die sich auf den ersten Blick auch auf die Aktivität der Bodenprobe (452 Bq/kg) dieses Standorts auswirkt. Die übrigen Standorte weisen deutlich kleinere Aktivitäten im Bereich < 100 Bq/kg auf, wobei hier meist keine Muster zu erkennen sind.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Betrachtung der Aktivitätsverhältnisse

Von besonderem Interesse sind die Verhältnisse bestimmter Aktivitätskonzentrationen. Mit ihnen kann ausgewertet werden, ob sich bestimmte Nuklide anreichern und damit natürliche Verhältnisse nicht mehr zutreffen. Falls dem so ist, ist zu untersuchen ob dies an bestimmten Standorten vermehrt auftritt.

Im Folgenden wird zum einen das Verhältnis von U-235 zu U-238 untersucht. Natururan besteht zu 99,3 % aus U-238 und nur zu 0,7 % aus U-235. Falls dieses Verhältnis gestört ist, kann das bedeuten, dass Anreicherungsprozesse stattfinden. An- oder abgereichertes Uran ist in aller Regel anthropogen beeinflusst, allerdings gibt es zwei Orte, nämlich Oklo und Bangombé in Gabun, an denen es insgesamt 15 bekannte, sogenannte Naturreaktoren gibt bzw. gab. Hier war die Urankonzentration so hoch, dass eine durch das Sickerwasser moderierte Kernspaltung ablaufen konnte. Die Kettenreaktionen sind mittlerweile seit mindestens 1,5 Milliarden Jahren beendet, da durch die Spaltprozesse nicht mehr genug U-235 vorhanden war und U-235 zudem schneller zerfällt als U-238 (Kuroda, 1982).

Zudem wird das Verhältnis von Ra-228 zu Th-232 untersucht. Thorium ist schwer löslich und insgesamt sehr schlecht transportierbar, was bedeutet, dass in einem nicht geschlossenen System das Radium ausgetragen werden kann, sich so das Thorium dagegen also anreichert.

Als eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung ob tatsächlich Einbringung natürlicher Radionuklide in die Umwelt stattfindet, kann das Verhältnis von U-238 zu Ra-226 der vermeintlich kontaminierten Probe mit dem der vermeintlich kontaminierenden Probe verglichen werden.

6.1.1 Isotopenverhältnis von Uran

Das natürliche Aktivitätsverhältnis von U-238 zu U-235 liegt in der Erdkruste bei etwa 21,7 zu 1. Mittels ICP-MS Messungen wurden die folgenden Aktivitätsverhältnisse in Boden, Zement und Rohmaterialien gefunden:

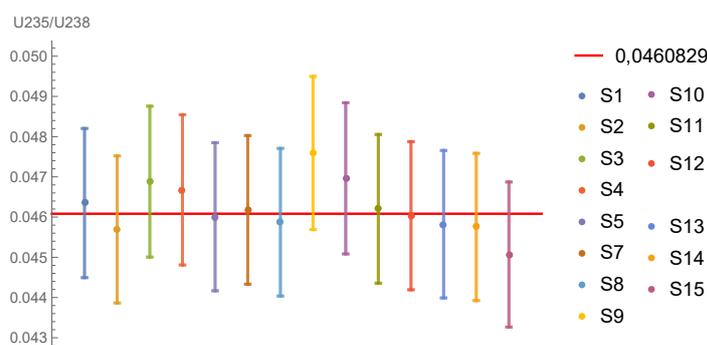


Abb. 17: Aktivitätsverhältnis von U-238 und U-235 in den Bodenproben

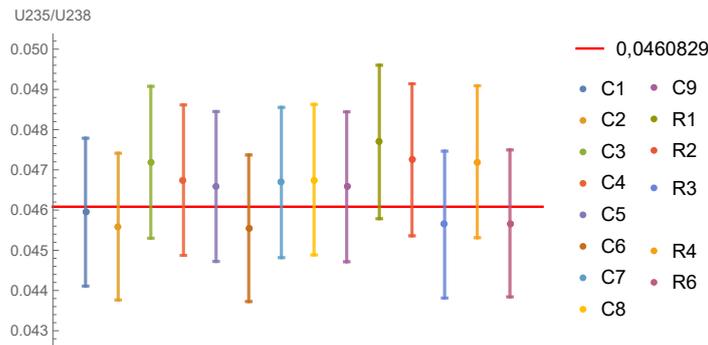


Abb. 18: Aktivitätsverhältnis von U-238 und U-235 in den Zementproben

In beiden Grafiken ist ersichtlich, dass innerhalb der Fehlergrenzen keine Abweichung vom natürlichen Verhältnis zu verzeichnen ist. Dementsprechend fanden wie erwartet keine Anreicherungs-effekte statt. Die Aktivitätswerte für U-235 sind im Anhang zu finden (Tabelle 12)

6.1.2 Aktivitätsverhältnisse innerhalb der Zerfallsreihen

Verhältnis von Ra-228 zu Th-232

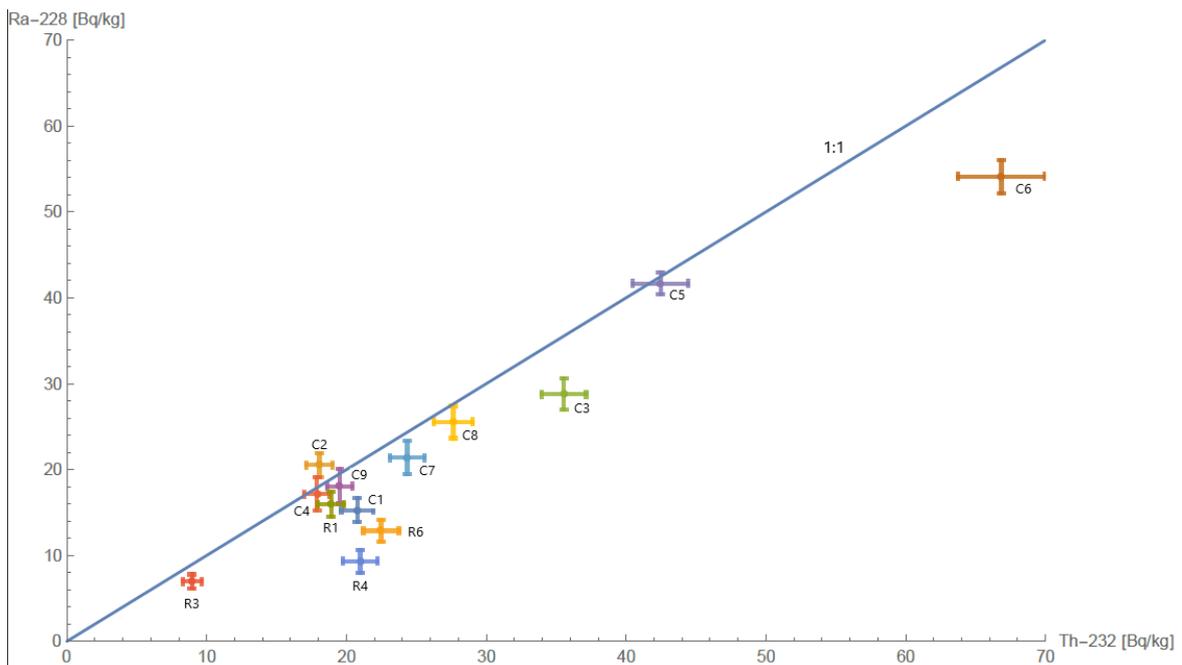


Abb. 19: Aktivitätsverhältnis von Ra-228 und Th-232 in verschiedenen Zement- und Rohmaterialproben.

Das natürliche Verhältnis von Ra-228 und Th-232 ist, wenn keine Anomalien auftreten, ungefähr 1. In Abb. 19 ist ersichtlich, dass das mit wenigen Ausnahmen im Rahmen der Messgenauigkeit für Zementproben zutrifft. Die Zementprobe mit der größten Aktivität ist C6 mit $52 (\pm 3, 9)$ Bq/kg Ra-228 und ca. $67 (\pm 3, 1)$ Bq/kg Th-232, die damit ein Verhältnis von 0,81 aufweist. Die Rohmaterialien weisen Verhältnisse bis 0,49 auf (siehe dazu auch Tab. 7 bzw. für die Aktivitäten 12) und weichen damit signifikant ab. Um eine mögliche Beziehung zu untersuchen, werden im Folgenden die Verhältnisse in den Bodenproben betrachtet.

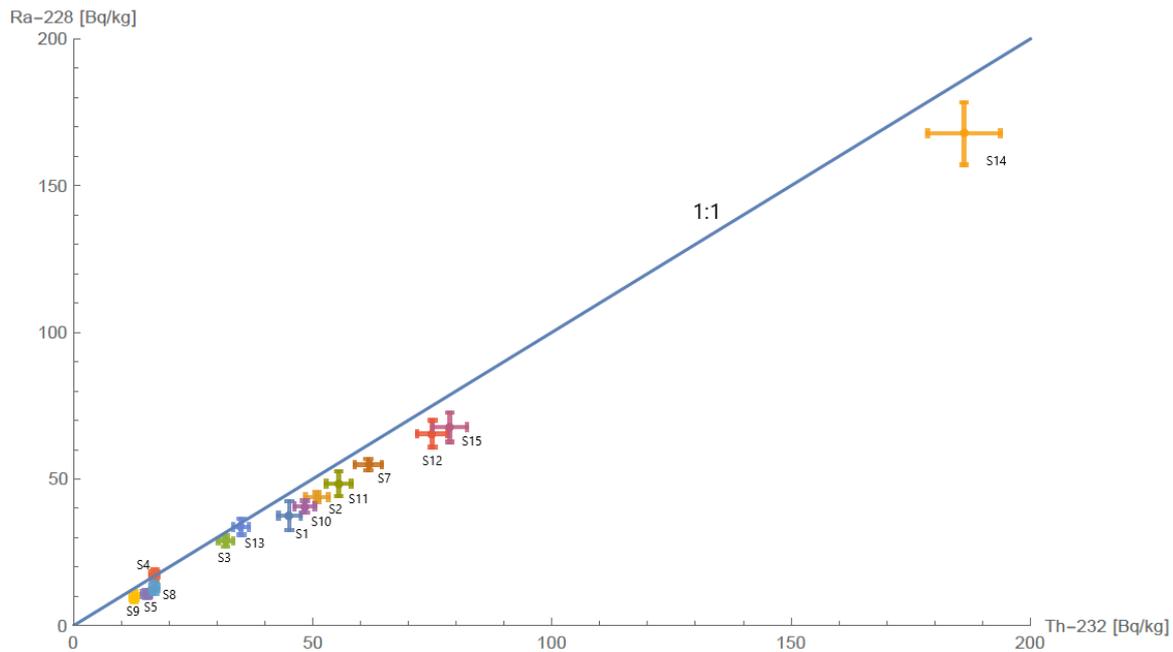


Abb. 20: Aktivitätsverhältnis von Ra-228 und Th-232 der Bodenproben

Wie in der Zuordnung von Proben zu Probenahmeort in Tabelle 4 wurde C6 am gleichen Ort wie S14 und S15, sowie C2 entnommen. Tatsächlich weist S14 die höchste Aktivität der Bodenproben auf, sogar deutlich mehr als C6. Das Aktivitätsverhältnis ist sowohl bei S14, S15 als auch bei C6 unter 1 (0,9 und 0,86 zu 0,81). Auf der anderen Seite weist C2, das von der gleichen Probenahmestelle kommt, ein Verhältnis von 1 auf, was zusammen mit der Tatsache, dass die Bodenproben höhere Aktivitäten aufweisen, eine Beziehung der Aktivitätsverhältnisse von Boden und Zement nicht nahelegt bzw. ausschließt.

Verhältnis von Ra-226 und U-238

Um zu überprüfen, ob zusätzliches U-238 in die Umwelt eingetragen wird, wird das Verhältnis von Ra-226 zu U-238 bestimmt. Ist es erhöht, kann Uran aus dem kontaminierenden Material ausgewaschen worden sein. Bei Erniedrigung gilt Gleiches für Radium.

Insbesondere fällt hierbei Standort 7 (Sokoto) ins Auge: Die Bodenprobe dieses Standorts (S1) weist mit Abstand die höchsten Aktivitäten für Ra-226 und U-238 auf. Die verfügbaren Rohmaterialien stammen bis auf R1 ebenfalls von diesem Standort. Bei der Betrachtung folgender Grafik fällt sofort ins Auge, dass alle Proben (bis auf R2, Gips) einen starken Uranüberschuss aufweisen.

Die Aktivität von Ra-226 wird zum einen über die direkte Emissionslinie bei 186 keV, aber auch über die Tochterkerne Pb-214 und Bi-214 bestimmt, die innerhalb der Reihe erst nach dem Zerfall zum Edelgas Rn-222 entstehen. Ein durch Ausgasung entstandenes Ungleichgewicht zwischen den Tochterkernen von Rn-222 und Ra-226 ist auszuschließen, da sowohl Direktbestimmung als auch Berechnung über die Tochterkerne zur gleichen Ra-226 Aktivität führen.

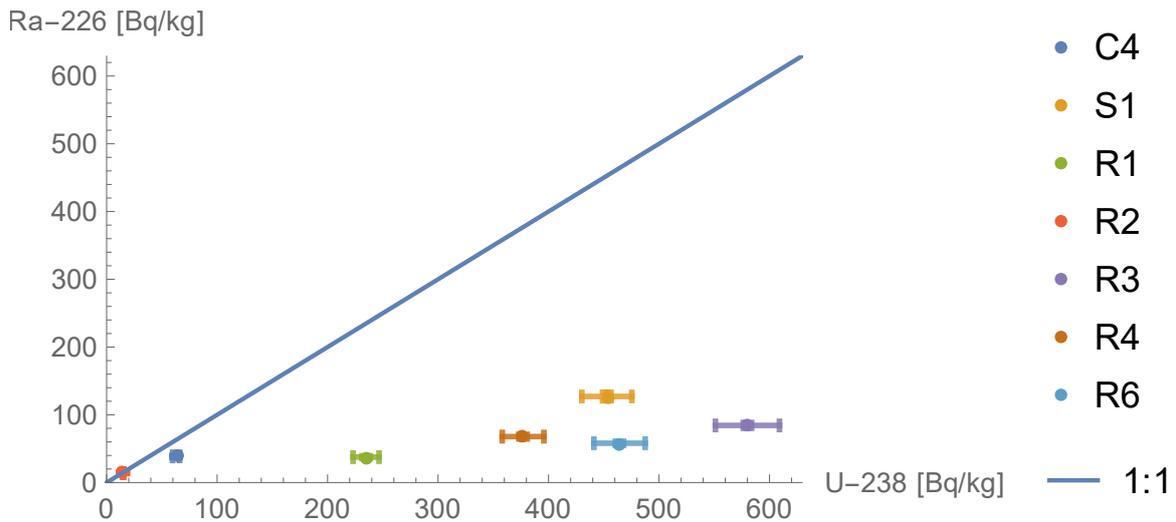


Abb. 21: Aktivitätsverhältnis von U-238 und Ra-226 der Proben von Standort 7.

Wie auch in Tabelle 7 ersichtlich, liegen hier Verhältnisse im Bereich von unter 0,3 vor - eine extreme Abweichung vom Gleichgewicht. Dabei fällt auf, dass das Verhältnis im Boden mit 0,28 deutlich weniger abweicht als die der Rohmaterialien mit bis zu 0,12.

Eine mögliche Erklärung der veränderten Verhältnisse wäre, dass das deutlich mobilere Radium, dessen Auslösung aus dem Kristallgitter durch die drei Alpha-Zerfälle und die daraus resultierenden Alpha-Rückstoßeffekte noch begünstigt wird (Arogunjo, Ofuga & Afolabi, 2005), bald nach seiner Bildung aus dem porösen, dadurch wasserdurchlässigen Kalkstein ausgewaschen wird und nur das Uran zurückbleibt. Dies könnte zudem auch durch ein eventuell vorhandenes reduzierendes Milieu verstärkt werden, in dem das Uran nahezu unlöslich ist. Die Zeit, die bis zum radioaktiven Gleichgewicht vergeht, ist wie in 2.2.4 erläutert von der Halbwertszeit der Tochterkerne abhängig und für die Uran-Radium Reihe sehr lang. Aufgrund dessen ist das Gleichgewicht von U-238 und Ra-226 auch nicht im geschlossenen Probebehälter eingetreten. Diese Unterschiede sind auch beim Verhältnis von Ra-228 zu Th-232 (bis zu 0,45, siehe Tabelle 7 und Abb. 19) zu erkennen, auch wenn der Effekt hier nicht so stark und nur in zwei der Rohmaterialien mit ähnlichem Ausmaß auftritt. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass es von Th-232 zu Ra-228 nur einen (statt drei) Alpha-Zerfall gibt und daher die Rückstoßeffekte und das Austreten aus dem Kristallverbund hier deutlich weniger stark auftritt. Hinzukommend ist die Halbwertszeit von Ra-228 deutlich geringer, was zu einem schnelleren Wiedereinsetzen des Gleichgewichts führt.

Eine alternative, teils widersprüchliche Erklärung wäre eine Lösung des Urans im Gestein, dass dann durch Sickerwasser in tiefere Schichten abtransportiert wird (Stieghorst, 2010).

Das Uran 'hinterlässt' seine Tochterkerne in oberen Schichten und reichert sich in tieferen Schichten an. Wenn diese nun abgetragen oder gesprengt werden, verteilt sich der Kalkstein als Staub in der Umwelt und sorgt für Erhöhung der Konzentrationen von Uran und damit zur Verschiebung der natürlichen Verhältnisse.

Welcher dieser beiden Effekte zutrifft und an welchem Standort was für die Verteilung ausschlaggebend ist, kann hier nicht abschließend geklärt werden. Dafür müssten weitere, genauere Probenahmen und -untersuchung insbesondere von weiteren Rohmaterialien der verschie-

denen Standorte stattfinden.

Im Vergleich von Zement- und Bodenproben sind die Verhältnisse wesentlich näher beieinander und weichen weniger weit von 1 ab. Generell sind die Aktivitäten außerhalb von Standort 7 nicht sonderlich hoch. Ein Beispiel hierfür ist Standort 2, bei dem ähnliche Verhältnisse gefunden wurden, wenn auch mit insgesamt niedrigeren Aktivitäten.

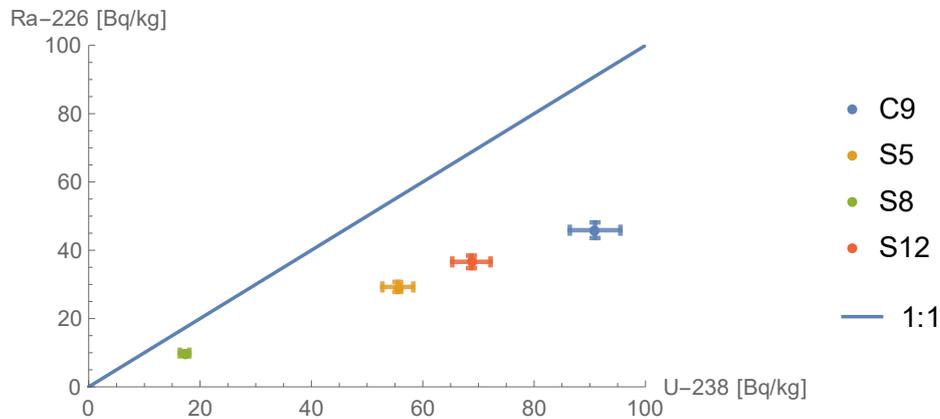


Abb. 22: Aktivitätsverhältnisse von U-238 und Ra-226 der Proben von Standort 2

Alle Proben weisen ein signifikant abweichendes Ra-226/U-238-Verhältnis im Bereich von 0,5 bis 0,6 auf. Die Zementprobe hat sowohl die höchste Aktivitätskonzentration, als auch die höchste Abweichung vom natürlichen Gleichgewicht. Dementsprechend könnte sich hier ein Zusammenhang erschließen. Falls hier Radionuklide eingetragen wurden, sind die Aktivitäten in einem sehr geringen Rahmen.

Tab. 7: Aktivitätsverhältnisse der Zement-, Boden- und Rohmaterialproben a/a'. *Ra-228 bei R2 unter der Nachweisgrenze.

Ort	Ra-228 Th-232		Ra-226 U-238		U-235 U-238	
	Z./RM.	Boden	Z./RM.	Boden	Z./RM.	Boden
1	C8: 0,93	S2: 0,86 S4: 1	C8: 0,45	S2: 1,43 S4: 0,30	C8: 0,0468	S2: 0,0457 S4: 0,0467
2	C9: 0,92 R1: 0,84	S5: 0,70 S8: 0,76 S12: 0,87	C9: 0,50 R1: 0,20	S5: 0,0,53 S8: 0,57 S12: 0,53	C9: 0,0466 R1: 0,0477	S5: 0,0460 S8: 0,0459 S12: 0,0460
3	C7: 0,88	S3: 0,91 S13: 0,96	C7: 0,50	S3: 0,52 S13: 0,32	C7: 0,0467	S3: 0,0469 S13: 0,0458
4	C5: 0,98	S9: 0,77	C5: 1,16	S9: 1,34	C5: 0,0466	S9: 0,0476
5	C2: 1,0 C6: 0,81	S14: 0,9 S15: 0,86	C2: 0,78 C6: 2,53	S14: 0,61 S15: XX	C2: 0,0456 C6: 0,0455	S14: 0,0458 S15: 0,0451
6	C3: 0,81	S11: 0,87	C3: 0,45	S11: 0,85	C3: 0,0472	S11: 0,0462
7	C4: 0,96 R2: * R3: 0,78 R4: 0,45 R6: 0,57	S1: 0,83	C4: 0,61 R2: 0,92 R3: 0,15 R4: 0,18 R6: 0,57	S1: 0,28	C4: 0,0467 R2: 0,0472 R3: 0,0458 R4: 0,0470 R6: 0,0457	S1: 0,0463
8	C1: 0,74	S7: 0,89 S10: 0,84	C1: 0,40	S7: 0,52 S10: 1,23	C1: 0,0460	S7: 0,0462 S10: 0,0470

6.1.3 Mögliche Transportpfade der Radionuklide

Insgesamt scheint der Einfluss des Zements selbst auf die Umgebung also begrenzt zu sein. Daher gilt es, die Zementherstellung näher zu beleuchten, um herauszufinden, bei welchen Prozessen Einbringung von NORM in die Umwelt vorkommt bzw. vorkommen kann. Dazu eine kurze, stark vereinfachte Skizze des Herstellungsprozesses (Verein Deutscher Zementwerke e.V.):

Rohmaterialgewinnung: Die Grundbausteine von Zement sind Kalkstein und Ton. Um diese zu gewinnen, werden meistens Sprengungen durchgeführt, wobei Material in großen Mengen sehr weit in die Umwelt getragen werden kann. Falls Bruchstücke zu groß sind, werden diese weiter zerbrochen und können so als Staub fortgetragen werden.

Rohmaterialverarbeitung: Für die Qualität des späteren Produkts ist die gleichbleibende Zusammensetzung der Rohmaterialien von Bedeutung. Die Rohmaterialien werden vor dem Brennvorgang meist noch in Mengen von bis zu 80.000 Tonnen auf Halden aufgeschüttet, so dass sich beim späteren Abtragen der Schichten hohe Homogenisierungsgrade erreichen lassen. Bei dem Aufschüttungsprozess selbst kommt es zu Verwehungen, die das Material forttragen könnten. Zudem sind die Halden wortwörtlich anfällig für Wind und Wetter, was Abtragung durch Regen und Wind und somit Eintragung in Boden und ähnliches begünstigt. Die oben erwähnte, mögliche Auswaschung von Radium wird durch die Aufschüttung des losen Pulvers ebenfalls erleichtert, da Regenwasser sehr leicht durch das Material fließen kann.

Brennen des Zements: In diesem Teil des Prozesses gibt es mit der Umwelt kaum Berührungspunkte. Es geschieht in abgeschlossenen Hallen in weitestgehend geschlossenen Öfen. Möglicher Transportweg wären hier eventuelle Ablüftungen.

Mahlen und Transport: Das Mahlen des Brennguts wird in der Regel ebenfalls in geschlossenen Hallen durchgeführt. Die Mengen die beim Transport verloren gehen könnten, sind wahrscheinlich ebenfalls zu vernachlässigen.

Von den oben genannten Prozessschritten scheinen insbesondere die ersten beiden ins Gewicht zu fallen, Kontakt zur Umwelt gibt es also vor allem bei der Rohmaterialgewinnung und der Lagerung dessen. Dies stimmt mit den Vermutungen um insbesondere Standort 7 überein: Es scheinen vor allem die wenigen untersuchten Rohmaterialien zu sein, deren Verhältnisse und Aktivitätskonzentrationen Einfluss auf die Bodenproben nehmen. Das Zementwerk selber hat dieser Überlegung nach keinen direkten Einfluss auf die Umwelt, da die Zusammenmischung des Zements vor allem im Geschlossenen stattfindet. Zudem ist nicht bekannt, inwiefern die von den jeweiligen Standorten stammenden Zementproben aus Rohmaterialien bestehen, die aus der Nähe stammen oder zugekauft wurden. Ob der Abbau von Rohmaterialien tatsächlich zu erhöhten NORM-Konzentrationen führt, müsste mit einer großflächigeren Beprobung von Boden und Steinbruch geklärt werden.

6.2 Radiologische Bewertung der Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden deutsche Richtwerte verwendet, um eine möglichst konservative Abschätzung der Auswirkungen der Aktivitätskonzentrationen in Probe- und Konsummaterialien zu liefern.

Landwirtschaft

In Deutschland gibt es einen Richtwert zur maximalen Uran-Konzentration in landwirtschaftlich genutzten Böden, der 200 mBq/kg beträgt (Stieghorst, 2010). Dieser wird lediglich von Probe S1 (452 Bq/kg) überschritten, wodurch sich dieser Boden nach deutschen Richtwerten nicht für eine landwirtschaftliche Nutzung eignet. Alle weiteren in dieser Arbeit untersuchten Proben liegen deutlich unterhalb dieses Wertes und sind dieser Richtlinie nach als unbedenklich einzuschätzen.

Verwendung als Baumaterial

Für Baumaterialien gibt es in Deutschland einen Aktivitätsindex, der den Wert 1 nicht überschreiten darf. Ist der Wert unter 1, kann davon ausgegangen werden, dass der Referenzwert von 1 mSv/a zusätzlicher Dosis nicht überschritten wird (Bundesamt für kerntechnische Entsorgungssicherheit, 2018).

Zement ist ein wichtiger Bestandteil verschiedener Baumaterialien wie zum Beispiel Beton. Da es von diesem viele verschiedene Arten gibt, und die übrigen Bestandteile schwer einzuschätzen sind, wird hier angenommen, dass als Baumaterial reiner Zement benutzt wird.

Folgende Berechnung findet sich in der StrlSchV, Anlage 17 (zu § 159), Aktivitätsindex und nicht zu überschreitende Werte nach § 135 Absatz 1 Satz 3 des Strl SchG:

$$I = \{ [281 + 16,3\rho \cdot d - 0,0161(\rho \cdot d)^2] \cdot a_{Ra226} + [319 + 18,5\rho \cdot d - 0,0178(\rho \cdot d)^2] \cdot a_{Th232} + [22,3 + 1,28\rho \cdot d - 0,00114(\rho \cdot d)^2] \cdot a_{K40} \} \cdot 10^{-6} - 0,29$$

Dabei ist d die Baustoffdicke und ρ die Dichte des Baustoffs. Ist die Baustoffdicke nicht bekannt, kann $d = 0,2$ m angenommen werden. Die Dichte des Zements ρ beträgt 3150 kg/m³.

Tab. 8: Aktivitätsindex für die Zementproben

Probe	C1	C2	C3	C4	C5
I	0,041	0	0,04	0	0,14
Probe	C6	C7	C8	C9	
I	0,4	0,022	0,11	0,036	

Es ist ersichtlich, dass der Index bei keiner Probe über 1 liegt. Dementsprechend sind alle Proben innerhalb dieser Näherung als Baustoff unbedenklich. In der Tabelle ist zu erkennen, dass die Werte für den Index insgesamt zwischen 0 und 0,4 liegen. Die allermeisten Werte sind mit unter 0,11 sehr gering und damit äußerst unbedenklich. Probe C6 sticht mit 0,4 etwas heraus und kann demnach zu etwas zusätzlicher Dosis führen, wenn auch zu keiner bedenklichen.

Einordnung der U-238 Aktivität in den Wasserproben

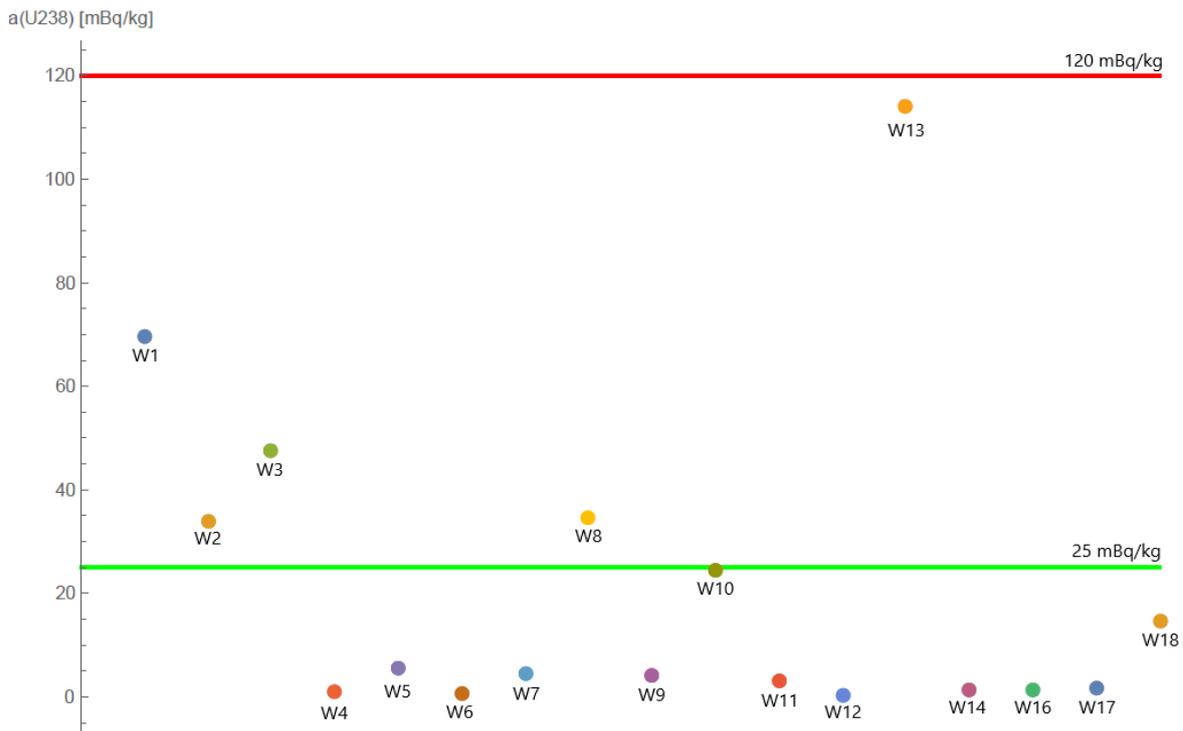


Abb. 23: U-238 Aktivität in den Wasserproben. Die Grenzwerte entsprechen 2 bzw. 10 $\mu\text{g/L}$.

Nach deutscher Trinkwasserverordnung soll die Urankonzentration den Richtwert von 10 $\mu\text{g/L}$ ($\hat{=}$ 120 mBq/kg für U-238) nicht überschreiten. Über diesen Wert kommt keine der Proben, lediglich W13 kommt mit 114 mBq/kg nah an diesen heran.

Verbraucherschutzorganisationen wie die Internationale Organisation Foodwatch fordern jedoch immer wieder eine Herabsetzung dieses Grenzwerts. Gerade für Personen mit schwächeren Immunsystemen wie Säuglinge und Kleinkinder seien Konzentrationen von Über 2 $\mu\text{g/L}$ schädlich für die Nieren. Foodwatch stützt sich dabei auf Erkenntnisse der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (foodwatch e.v., 2011). Wird von diesem Wert ausgegangen, sind 6 der Proben zumindest problematisch für Säuglinge.

Ob die leicht erhöhten Aktivitäten durch die Nähe zur Industrie zustande kommen, oder nur natürlich erhöht sind, kann nicht abschließend geklärt werden. Ohne eine weitere chemische Aufbereitung der Proben, zum Beispiel einer Aufkonzentration des Radiums, ist aufgrund der geringen Konzentrationen keine Bestimmung der Aktivitätsverhältnisse möglich.

7 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurden insgesamt 60 Proben von acht verschiedenen Zementindustriestandorten radio- und massenspektrometrisch vermessen und auf mögliche Anreicherung mit natürlich vorkommenden Radionukliden untersucht.

Der Fokus dieser Arbeit lag im weiteren Verlauf auf der Betrachtung von Aktivitätsverhältnissen der verschiedenen Radiumisotope zu ihren Mutterkernen, speziell die der Uran-Radium Zerfallsreihe, da diese, insbesondere bei den Rohmaterialien, signifikant vom natürlichen Gleichgewicht abweichen.

In den Rohmaterialien wurde ein Ra-226 zu U-238 Verhältnis von bis zu 0,13 bestimmt (Gleichgewicht bei 1), dessen Einfluss sich in der zugehörigen Bodenprobe, die ein Verhältnis von 0,28 aufweist, wiederzufinden scheint. Die Aktivitätskonzentrationen, die dabei gemessen wurden, betragen bis zu 580 Bq/kg U-238 in den Rohmaterialien und 453 Bq/kg in den Bodenproben. Als mögliche Effekte gelten die Auswaschung des Radiums, das vorher durch Alpha-Rückstöße den Kristallverbund verlassen hat (Arogunjo et al., 2009), oder der Transport von gelöstem Uran, das sich in tieferen Gesteinsschichten niederlässt und anschließend durch Sprengungen auf der Oberfläche verteilt wird. Die Frage nach dem Mechanismus, der zu der Verschiebung der Verhältnisse gesorgt hat, konnte nicht abschließend geklärt werden. Insgesamt weisen die Proben mit wenigen Ausnahmen keine wesentlichen Überhöhungen der Aktivitäten auf.

Zudem wurden die Proben nach deutschen Richtwerten radiologisch eingeordnet. Es stellte sich heraus, dass die Wasserproben nach geltenden Richtwerten unbedenklich sind, allerdings innerhalb der von Verbraucherschutzorganisationen geforderten Grenzen als möglicherweise problematisch anzusehen sind. Der Zement ist nach der Berechnung des Aktivitätsindex als Baumaterial geeignet. Von einer landwirtschaftlichen Nutzung der Böden ist nur im Falle eines Standortes abzusehen. Frucht und Grasproben sind radiologisch ebenfalls unbedenklich, die untersuchten Radionuklide waren außer K-40 unterhalb der Nachweisgrenzen.

7.1 Ausblick

Die vorliegende Studie kann in einigen Bereichen erweitert und verbessert werden. So ist zum Beispiel nur sehr wenig über die Proben bekannt, was genaue Aussagen über den Zusammenhang bestimmter Ergebnisse erschwert. Für eine weitere Untersuchung des industriellen Einflusses müsste ein besseres Bild der Situation vor Ort vorliegen, um einschätzen zu können, in welcher örtlichen Beziehung Probenahmeort und Steinbruch/Zementwerk stehen. Zudem wäre eine genauere Spezifikation der Proben, sowie eine genaue Beschreibung der Probenahme (z. B. Tiefe der Bodenproben), notwendig. Informationen über die Abläufe in den Zementwerken wären nützlich, um einzuschätzen, ob es sich um ein vorwiegend verarbeitendes oder ein Rohmaterial produzierendes Werk, z. B. mit angeschlossenem Steinbruch handelt.

Um die Mechanismen hinter den Verschiebungen der Aktivitätsverhältnisse weiter zu beleuchten, könnte eine genaue, ausgebreitete Beprobung verschiedener Steinbrüche und ihrer Umgebung folgen. Mit dem damit auch zahlenmäßig größeren Probenumfang könnte auch die Einbringung von NORM geographisch nachvollzogen werden, falls sich diese bestätigen sollte.

Literatur

- Ademola, J. A. (2008a, nov). Assessment of natural radionuclide content of cements used in Nigeria. *Journal of Radiological Protection*, 28 (4), 581–588. doi: 10.1088/0952-4746/28/4/010
- Ademola, J. A. (2008b, jan). Determination of natural radionuclides content in some building materials in Nigeria by gamma-ray spectrometry. *Health Physics*, 94 (1), 43–48. doi: 10.1097/01.hp.0000279601.26386.af
- Agbalagba, E. & Onoja, R. (2011, jul). Evaluation of natural radioactivity in soil, sediment and water samples of Niger Delta (Biseni) flood plain lakes, Nigeria. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102 (7), 667–671. doi: 10.1016/j.jenvrad.2011.03.002
- Alatise, O., Babalola, I. & Olowofela, J. (2008, nov). Distribution of some natural gamma-emitting radionuclides in the soils of the coastal areas of Nigeria. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99 (11), 1746–1749. doi: 10.1016/j.jenvrad.2008.06.014
- Arogunjo, A., Höllriegl, V., Giussani, A., Leopold, K., Gerstmann, U., Veronese, I. & Oeh, U. (2009, mar). Uranium and thorium in soils, mineral sands, water and food samples in a tin mining area in Nigeria with elevated activity. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100 (3), 232–240. doi: 10.1016/j.jenvrad.2008.12.004
- Arogunjo, A., Ofuga, E. & Afolabi, M. (2005, jan). Levels of natural radionuclides in some Nigerian cereals and tubers. *Journal of Environmental Radioactivity*, 82 (1), 1–6. doi: 10.1016/j.jenvrad.2004.10.010
- Bundesamt für kerntechnische Entsorgungssicherheit. (2018, Dezember). *Aktivitätsindex und nicht zu überschreitende Werte nach § 135 Absatz 1 Satz 3 des Strahlenschutzgesetzes*. Zugriff auf https://www.bfe.bund.de/SharedDocs/Downloads/BfE/DE/rsh/1a-atomrecht/1A-8-StrlSchV-181129.pdf?__blob=publicationFile&v=2
- Fantle, M. S., Maher, K. M. & DePaolo, D. J. (2010, sep). Isotopic approaches for quantifying the rates of marine burial diagenesis. *Reviews of Geophysics*, 48 (3). doi: 10.1029/2009rg000306
- foodwatch e.v. (2011, November). *Wie Hoch muss ein sicherer Grenzwert sein?* Zugriff auf <https://www.foodwatch.org/de/informieren/uran-im-wasser/mehr-zum-thema/grenzwertdebatte/>
- Gilmore, G. (2008). *Practical Gamma-ray Spectroscopy*. Wiley-Blackwell. Zugriff auf https://www.ebook.de/de/product/7349265/gordon_gilmore_practical_gamma_ray_spectroscopy.html
- Hentel, F. (2017). *Gamma-spektrometrische Untersuchungen von Wässern aus norddeutschen Tringwassergewinnungsgebieten* (Bachelorarbeit (BSc, Fachübergreifender Bachelor), Leibniz Universität Hannover). Zugriff auf <https://www.irs.uni-hannover.de/de/forschung/publikationen/>
- Joshua, E., Ademola, J., Akpanowo, M., Oyebanjo, O. & Olorode, D. (2009, apr). Natural radionuclides and hazards of rock samples collected from Southeastern Nigeria. *Radiation*

- Measurements*, 44 (4), 401–404. doi: 10.1016/j.radmeas.2009.04.002
- Kampmeier, T. (2016). *Gammaskpektrometrische Untersuchungen von Sedimentproben aus ehemaligen Uranabbaugebieten (Muldereion)* (Bachelorarbeit (BSc), Leibniz Universität Hannover). Zugriff auf <https://www.irs.uni-hannover.de/de/forschung/publikationen/>
- Kuroda, P. K. (1982). *The Origin of the Chemical Elements and the Oklo Phenomenon*. Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-68667-2
- Mayer-Kuckuk, T. (2013). *Kernphysik*. Teubner Studienbücher Physik. Zugriff auf https://www.ebook.de/de/product/33510622/theo_mayer_kuckuk_kernphysik.html
- Okedeyi, A., Gbadebo, A., Arowolo, T., Mustapha, A. & Tchokossa, P. (2012, dec). Measurement of Gamma-emitting Radionuclides in Rocks and Soils of Saunder Quarry Site, Abeokuta, Ogun State, Nigeria. *Journal of Applied Sciences*, 12 (20), 2178–2181. doi: DOI:10.3923/jas.2012.2178.2181
- Olomo, J., Akinloye, M. & Balogun, F. (1994, dec). Distribution of gamma-emitting natural radionuclides in soils and water around nuclear research establishments, Ile-Ife, Nigeria. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 353 (1-3), 553–557. doi: 10.1016/0168-9002(94)91721-3
- Ritzel, S. (2008). *Natürliche Radionuklide in der Umwelt – Vorkommen, anthropogene Einflüsse und radiologische Relevanz in ausgewählten Bergbauebieten Deutschlands* (Dissertation, Leibniz Universität Hannover). Zugriff auf <https://www.irs.uni-hannover.de/de/forschung/publikationen/>
- Schonewille, J., Ram, L., Klooster, A. V., Wouterse, H. & Beynen, A. (1997, may). Intrinsic potassium in grass silage and magnesium absorption in dry cows. *Livestock Production Science*, 48 (2), 99–110. doi: 10.1016/s0301-6226(97)00017-1
- Stieghorst, C. (2010). *Gammaskpektrometrische Untersuchung von Uran und seinen langlebigen Zerfallsprodukten an landwirtschaftlich genutzten Auenböden entlang der Zwickauer Mulde und Vereingten Mulde* (Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover). Zugriff auf <https://www.irs.uni-hannover.de/de/forschung/publikationen/>
- Stolz, W. (2003). *Radioaktivität*. Teubner Verlag. doi: 10.1007/978-3-663-01497-3
- Tawussi, F. (2012). *Gammaskpektrometrische Untersuchung von Umweltproben - Von der natürlichen Radioaktivität bis zum Fallout von Fukushima* (Masterarbeit (MSc), Leibniz Universität Hannover). Zugriff auf <https://www.irs.uni-hannover.de/de/forschung/publikationen/>
- Tchokossa, P., Olomo, J. B. & Balogun, F. A. (2011). Assessment of Radionuclide Concentrations and Absorbed Dose from Consumption of Community Water Supplies in Oil and Gas Producing Areas in Delta State, Nigeria. *World Journal of Nuclear Science and Technology*, 01 (03), 77–86. doi: 10.4236/wjnst.2011.13012
- Usikalu, M., Akinyemi, M. & Achuka, J. (2014). Investigation of Radiation Levels in Soil Samples Collected from Selected Locations in Ogun State, Nigeria.. doi: doi:10.1016/j.ieri.2014.09.056

Eidesstattliche Erklärung

Erklärung über das selbstständige Verfassen von Tobias Weissenborn

Ich versichere hiermit, dass ich die vorstehende Bachelorarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen dieser Arbeit zum Thema "Radiometrische Analyse von industriell beeinflussten Umweltproben aus Nigeria“, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, habe ich in jedem einzelnen Fall durch die Angabe der Quelle bzw. der Herkunft, auch der benutzten Sekundärliteratur, als Entlehnung kenntlich gemacht.

Dies gilt auch für Zeichnungen, Skizzen, bildliche Darstellungen sowie für Quellen aus dem Internet und anderen elektronischen Text- und Datensammlungen und dergleichen. Die eingereichte Arbeit ist nicht anderweitig als Prüfungsleistung verwendet worden oder in deutscher oder in einer anderen Sprache als Veröffentlichung erschienen.

Mir ist bewusst, dass wahrheitswidrige Angaben als Täuschung behandelt werden.

Hildesheim, den 6. Mai 2019

(Tobias Weissenborn, 3235160)

A Anhang

Tab. 9: Die Messdaten im Überblick

Probenart	Boden	Zement	Lebensmittel	Gras	Rohmat.
$a_{min}(\text{Th-232})$ [Bq/kg]	$12,7 \pm 0,66$	$18,0 \pm 0,92$	<EG	<EG	$6,9 \pm 0,7$
$a_{max}(\text{Th-232})$ [Bq/kg]	$186,1 \pm 7,6$	$66,8 \pm 3,1$	$18,2 \pm 1,8$	<NG	$22,5 \pm 1,3$
$\bar{a}(\text{Th-232})$ [Bq/kg]	53	30,3	6,4	-	13
$a_{min}(\text{Ra-226})$ [Bq/kg]	$8,71 \pm 0,43$	$23,5 \pm 1,3$	<EG	<EG	$14,3 \pm 1,1$
$a_{max}(\text{Ra-226})$ [Bq/kg]	$127,0 \pm 4,9$	$46,1 \pm 2$	$25,1 \pm 3,5$	<NG	$84,3 \pm 2,5$
$\bar{a}(\text{Ra-226})$ [Bq/kg]	35	36	11	-	44
$a_{min}(\text{K-40})$ [Bq/kg]	$23,6 \pm 3,5$	$28,1 \pm 8,4$	428 ± 23	530 ± 70	$19,4 \pm 2,7$
$a_{max}(\text{K-40})$ [Bq/kg]	1010 ± 54	450 ± 25	2930 ± 164	1800 ± 150	$43,4 \pm 4,3$
$\bar{a}(\text{K-40})$ [Bq/kg]	400	186	1290	1090	30
$a_{min}(\text{U-238})$ [Bq/kg]	$6,5 \pm 0,4$	$18,2 \pm 0,4$	-	-	$15,0 \pm 0,4$
$a_{max}(\text{U-238})$ [Bq/kg]	$452 \pm 20,1$	$91 \pm 2,1$	-	-	580 ± 25
$\bar{a}(\text{U-238})$ [Bq/kg]	85	60	-	-	334
$a/a'_{min}(\frac{\text{Ra226}}{\text{U238}})$ [Bq/kg]	0,28	0,40	-	-	0,13
$a/a'_{max}(\frac{\text{Ra226}}{\text{U238}})$ [Bq/kg]	1,09	2,50	-	-	0,92
$a/a'_{min}(\frac{\text{Ra228}}{\text{Th232}})$ [Bq/kg]	0,70	0,74	-	-	0,45
$a/a'_{max}(\frac{\text{Ra228}}{\text{Th232}})$ [Bq/kg]	1,02	1,00	-	-	*

Tab. 11: Einwaage der Feststoffproben nach der Trocknung

m in g	d = 0,01 g						
Früchte	Nur Schale	Mit Probe	Probemasse	Gras:	Nur Schale	Mit Probe	Probemasse
1	13,89	46,13	32,24	1	13,63	22,12	8,49
2	13,9	30,9	17	2	13,63	22,34	8,71
3	13,61	32,34	18,73	3	13,62	24,96	11,34
4	13,9	32,81	18,91	4	13,61	22,12	8,51
5	13,62	38,59	24,97	5	13,6	28,23	14,63
6	13,62	41,35	27,73	6	13,61	33,25	19,64
7	13,63	27,18	13,55	7	13,61	22,55	8,94
Zement	Nur Schale	Mit Probe	Probemasse	Soil	Nur Schale	Mit Probe	Probemasse
1	13,93	71,31	57,38	1	13,65	78,86	65,21
2	13,62	85,99	72,37	2	13,79	99,48	85,69
3	13,62	80,57	66,95	3	13,79	103,23	89,44
4	13,61	71,44	57,83	4	13,8	92,53	78,73
5	13,62	79,73	66,11	5	13,67	128,02	114,35
6	13,61	78,4	64,79	6	0	0	0
7	13,62	71,23	57,61	7	13,79	103,71	89,92
8	13,62	73,44	59,82	8	13,67	106,83	93,16
9	13,62	71,58	57,96	9	13,79	124,53	110,74
				10	13,65	91,1	77,45
Rohm.	Nur Schale	Mit Probe	Probemasse				
1	13,65	78,83	65,18	12	13,69	102,98	89,29
2	13,65	72,1	58,45	13	13,62	103,11	89,49
3	13,64	78,7	65,06	14	13,79	95,39	81,6
4	13,64	94,69	81,05	15	13,87	98,43	84,56
6	13,65	87,83	74,18				

Tab. 10: Einwaage und Verdünnung der Wasserproben

m in g, d=1g Wasserprobe	Mit Flasche	m Flasche	m Waser	Bemerkungen
1	1060	64	995	
2	949	66	883	
3	1051	67	984	
4	1066	64	1001	kleinste Schwebstoffe, leicht orange
5	1037	71	966	
6	1050	65	985,	große, gelbe Partikel
7	1067	65	1002	Flasche etwas undicht
8	963	65	897,	
9	1068	69	999	klar, etwas Schwebstoff
10	1053	65	987	klar, mehr Schwebstoffe
11	1035	64	971	
12	1012	61	951	gelblich, wenige Schwebstoffe
13	976	64	912	etwas dunkel, sehr viele Schwebstoffe
14	1057	64	993	
15	1051	64	987	ein paar rote Flocken
16	1046	69	977	
17	1049	62	987	einige Schwebstoffe
18	1025	63	962	deutlicher, orangener Bodensatz
Realwasser	1134	122	1012	
Modelwasser	1135	106	1029	
ICP-MS	Verdünnungen			
Probe	Röhrchen leer	Mit Probe	Mit HNO3	
W1	6,74239	7,86771	17,02325	
W2	6,75059	7,74588	16,94381	
W3	6,75864	7,79612	16,97278	
W4	6,81941	8,03	17,92524	
W5	6,69877	7,68355	16,86001	
W6	6,78895	7,83775	16,95859	
W7	6,79141	7,79714	16,99153	
W8	6,51	7,91	17,97	
W9	6,85231	8,02637	17,21672	
W10	6,85904	7,96571	17,12978	
W11	6,7589	7,7041	16,83629	
W12	6,77682	7,77385	16,88287	
W13	6,82447	7,84181	16,98358	
W14	6,53	7,73	17,34	
W15	6,75334	7,77625	16,97278	
W16	6,5	7,58	17,34	
W17	6,82306	7,89639	17,07392	
W18	6,81908	7,87708	17,0859	

002935
D-K- 19029-01-01
2019-02

- **Object Calibrated:**

Mass of solution: (5.1547 ± 0.0002) g in 5 mL flame-sealed ampoule
 Chemical form: Multinuclide in 2M HCl
 Density: 1.033 g/mL @ 20°C

- **Calibration Procedure:**

Master nuclide batches were calibrated using an efficiency curve to determine the concentration of each nuclide according to Eckert & Ziegler Isotope Products procedure LP05-24, Revision C "Operating Procedure for Calibration of Multiline Sources". The germanium spectrometer's efficiency curve was generated using standards traceable to a national metrology laboratory. The energies and branching ratios for the gamma rays used are listed in the Measurement Results section.

- **Place of Calibration:**

Eckert & Ziegler Isotope Products
 DBA Isotope Products Laboratories
 24937 Avenue Tibbitts
 Valencia, CA 91355
 USA

- **Measurement Conditions:**

The source was manufactured using gravimetric aliquots from previously calibrated master nuclide batches according to Eckert & Ziegler Isotope Products procedure PM29-01, Revision O "Calibrated Solutions". When applicable, decay corrections were performed using the half life values listed in the Measurement Results section.

- **Environmental Conditions:**

Temperature: (24 ± 2) °C
 Relative humidity: (24 ± 5) %

- **Measurement Results:**

Gamma-Ray Energy (keV)	Nuclide	Half-life	Branching Ratio (%)	Specific Activity	Gammas per second per gram	Total Uncert.
60	Am-241	(432.17 ± 0.66) years	36.0	1040 Bq/g (28.1 nCi/g)	374.4	3.1%
88	Cd-109	(462.6 ± 0.7) days	3.63	14600 Bq/g (395 nCi/g)	530.0	2.5%
122	Co-57	(271.79 ± 0.09) days	85.6	571 Bq/g (15.4 nCi/g)	488.8	2.3%
166	Ce-139	(137.640 ± 0.023) days	79.9	725 Bq/g (19.6 nCi/g)	579.3	2.3%
279	Hg-203	(46.595 ± 0.013) days	81.5	2100 Bq/g (56.8 nCi/g)	1712	2.3%
392	Sn-113	(115.09 ± 0.04) days	64.9	2760 Bq/g (74.6 nCi/g)	1791	2.3%
514	Sr-85	(64.849 ± 0.004) days	98.4	3430 Bq/g (92.7 nCi/g)	3375	2.3%
662	Cs-137	(30.17 ± 0.16) years	85.1	2470 Bq/g (66.8 nCi/g)	2102	2.3%
898	Y-88	(106.630 ± 0.025) days	94.0	5720 Bq/g (155 nCi/g)	5377	2.3%
1173	Co-60	(5.272 ± 0.001) years	99.86	2950 Bq/g (79.7 nCi/g)	2946	2.3%
1333	Co-60	(5.272 ± 0.001) years	99.98	2950 Bq/g (79.7 nCi/g)	2949	2.3%
1836	Y-88	(106.630 ± 0.025) days	99.4	5720 Bq/g (155 nCi/g)	5686	2.3%
			Total:	36400 Bq/g (984 nCi/g)		
			Total:	188 kBq (5.08 µCi)		

Abb. 24: Zertifikat des Multinuklidstandards QCY-48

Tab. 12: Alle Messdaten (Gammaskpektrometrisch und ICP-MS Messungen).

C1	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	4,13	0,18	0,05
U-238	89,58	2,84	Ra226/U238
Ra-226	36,00	1,38	0,40
Th-232	20,76	1,13	Ra228/Th232
Ra-228	18,40	2,03	0,89
K-40	209,42	11,93	
C2	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	1,53	0,06	0,05
U-238	33,39	0,87	Ra226/U238
Ra-226	26,10	1,41	0,78
Th-232	18,06	0,92	Ra228/Th232
Ra-228	18,40	2,03	1,02
K-40	28,27	8,43	
C3	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	2,45	0,07	0,05
U-238	51,77	1,25	Ra226/U238
Ra-226	23,45	1,32	0,45
Th-232	35,55	1,58	Ra228/Th232
Ra-228	28,76	2,42	0,81
K-40	153,48	12,32	
C4	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	2,95	0,12	0,05
U-238	62,88	1,15	Ra226/U238
Ra-226	38,64	1,92	0,61
Th-232	17,88	0,92	Ra228/Th232
Ra-228	17,15	1,76	0,96
K-40	110,21	11,12	
C5	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	1,09	0,03	0,05
U-238	23,40	0,55	Ra226/U238
Ra-226	27,04	1,40	1,16
Th-232	42,46	1,97	Ra228/Th232
Ra-228	41,66	3,02	0,98
K-40	303,79	19,70	
C6	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	0,83	0,04	0,05
U-238	18,22	0,40	Ra226/U238
Ra-226	46,14	1,99	2,53
Th-232	66,85	3,13	Ra228/Th232
Ra-228	54,10	3,91	0,81
K-40	451,84	25,00	
C7	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	3,88	0,12	0,05
U-238	83,01	1,59	Ra226/U238
Ra-226	41,40	2,11	0,50
Th-232	24,34	1,22	Ra228/Th232
Ra-228	21,40	2,06	0,88
K-40	54,82	8,56	
C8	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	4,27	0,17	0,05
U-238	91,12	2,10	Ra226/U238
Ra-226	41,01	2,09	0,45
Th-232	27,64	1,36	Ra228/Th232
Ra-228	25,53	2,13	0,92
K-40	261,21	17,41	

C9	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	4,25	0,18	0,05
U-238	90,95	2,36	Ra226/U238
Ra-226	45,87	2,12	0,50
Th-232	19,52	0,91	Ra228/Th232
Ra-228	18,03	1,41	0,92
K-40	104,85	8,35	
R1	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	11,20	1,08	0,05
U-238	234,84	10,09	Ra226/U238
Ra-226	45,87	2,12	0,20
Th-232	18,89	0,95	Ra228/Th232
Ra-228	15,96	1,49	0,84
K-40	37,79	5,30	
R2	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	0,71	0,03	0,05
U-238	14,98	0,42	Ra226/U238
Ra-226	13,82	1,13	0,92
Th-232	6,85	1,07	Ra228/Th232
Ra-228	<NG	-	
K-40	42,63	5,20	
R3	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	26,47	1,48	0,05
U-238	580,02	24,30	Ra226/U238
Ra-226	84,31	2,51	0,15
Th-232	8,96	0,68	Ra228/Th232
Ra-228	6,97	0,83	0,78
K-40	19,31	2,66	
R4	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	17,79	1,36	0,05
U-238	376,93	14,09	Ra226/U238
Ra-226	67,79	2,24	0,18
Th-232	20,97	1,23	Ra228/Th232
Ra-228	9,34	1,34	0,45
K-40	43,43	4,30	
R6	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	21,20	1,44	0,05
U-238	464,24	28,28	Ra226/U238
Ra-226	58,11	1,91	0,13
Th-232	22,48	1,27	Ra228/Th232
Ra-228	12,87	1,27	0,57
K-40	38,49	4,45	
S1	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	20,86	1,42	0,05
U-238	452,73	20,83	Ra226/U238
Ra-226	127,06	4,88	0,28
Th-232	45,18	2,32	Ra228/Th232
Ra-228	37,47	3,77	0,83
K-40	37,93	5,47	
S2	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	1,17	0,05	0,05
U-238	25,67	0,50	Ra226/U238
Ra-226	36,89	1,62	1,44
Th-232	50,92	2,37	Ra228/Th232
Ra-228	43,76	3,15	0,86
K-40	316,51	16,81	

S3	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	2,12	0,10	0,05
U-238	45,15	1,25	Ra226/U238
Ra-226	23,45	1,32	0,52
Th-232	35,55	1,58	Ra228/Th232
Ra-228	28,76	2,42	0,81
K-40	153,48	12,32	
S4	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	3,41	0,16	0,05
U-238	73,10	2,00	Ra226/U238
Ra-226	21,63	1,16	0,30
Th-232	17,00	0,84	Ra228/Th232
Ra-228	17,40	1,54	1,02
K-40	60,20	6,32	
S5	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	2,55	0,09	0,05
U-238	55,52	1,09	Ra226/U238
Ra-226	29,26	1,23	0,53
Th-232	15,35	0,94	Ra228/Th232
Ra-228	10,77	1,05	0,70
K-40	51,76	3,58	
S7	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	2,54	0,30	0,05
U-238	55,63	3,12	Ra226/U238
Ra-226	28,70	1,64	0,52
Th-232	61,68	2,82	Ra228/Th232
Ra-228	54,94	4,80	0,89
K-40	965,83	51,16	
S8	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	0,79	0,03	0,05
U-238	17,22	0,31	Ra226/U238
Ra-226	9,88	0,74	0,57
Th-232	16,93	0,90	Ra228/Th232
Ra-228	12,90	1,40	0,76
K-40	55,85	4,48	
S9	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	0,31	0,02	0,05
U-238	6,52	0,14	Ra226/U238
Ra-226	8,71	0,43	1,34
Th-232	12,70	0,68	Ra228/Th232
Ra-228	9,81	0,84	0,77
K-40	33,19	2,42	
S10	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	1,55	0,03	0,05
U-238	33,42	0,54	Ra226/U238
Ra-226	41,10	1,92	1,23
Th-232	48,38	2,10	Ra228/Th232
Ra-228	40,64	3,04	0,84
K-40	738,86	40,85	
S11	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	1,06	0,05	0,05
U-238	22,92	0,42	Ra226/U238
Ra-226	19,39	1,27	0,85
Th-232	55,44	2,63	Ra228/Th232
Ra-228	48,42	4,28	0,87
K-40	352,84	19,60	

S12	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	3,34	0,43	0,05
U-238	68,73	2,32	Ra226/U238
Ra-226	36,60	1,64	0,53
Th-232	75,03	3,17	Ra228/Th232
Ra-228	65,43	4,60	0,87
K-40	813,39	43,16	
S13	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	3,40	0,36	0,05
U-238	68,38	2,91	Ra226/U238
Ra-226	21,66	1,15	0,32
Th-232	35,09	1,62	Ra228/Th232
Ra-228	33,75	2,69	0,96
K-40	23,62	3,51	
S14	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	4,68	0,39	0,05
U-238	100,90	5,11	Ra226/U238
Ra-226	61,74	2,74	0,61
Th-232	186,13	7,62	Ra228/Th232
Ra-228	167,76	10,62	0,90
K-40	1013,50	54,31	
S15	a [Bq/kg]	u(a) [Bq/kg]	U235/U238
U-235	2,08	0,34	0,05
U-238	46,06	2,52	Ra226/U238
Ra-226	30,88	1,52	0,67
Th-232	78,65	3,56	Ra228/Th232
Ra-228	67,68	5,00	0,86
K-40	426,47	23,66	
W1	a [mBq/kg]	u(a) [mBq/kg]	
U-238	69,633	0,060	
U-235	0,940		
W2	a [mBq/kg]	u(a) [mBq/kg]	
U-238	34,025	0,060	
U-235	1,522		
W3	a [mBq/kg]	u(a) [mBq/kg]	
U-238	47,504	0,060	
U-235	2,180		
W4	a [mBq/kg]	u(a) [mBq/kg]	
U-238	0,941	0,056	
U-235			
W5	a [mBq/kg]	u(a) [mBq/kg]	
U-238	5,432	0,060	
U-235			
W6	a [mBq/kg]	u(a) [mBq/kg]	
U-238	0,626	0,057	
U-235			
W7	a [mBq/kg]	u(a) [mBq/kg]	
U-238	4,585	0,055	
U-235			
W8	a [mBq/kg]	u(a) [mBq/kg]	
U-238	34,641	0,045	
U-235			
W9	a [mBq/kg]	u(a) [mBq/kg]	
U-238	4,093	0,056	
U-235			

W10 U-238 U-235	a [mBq/kg] 24,368	u(a) [mBq/kg] 0,056
W11 U-238 U-235	a [mBq/kg] 2,959	u(a) [mBq/kg] 0,058
W12 U-238 U-235	a [mBq/kg] 0,285	u(a) [mBq/kg] 0,059
W13 U-238 U-235	a [mBq/kg] 114,204	u(a) [mBq/kg] 0,060
W14 U-238 U-235	a [mBq/kg] 1,318	u(a) [mBq/kg] 0,045
W15 U-238 U-235	a [mBq/kg] 0,000	u(a) [mBq/kg] 0,000
W16 U-238 U-235	a [mBq/kg] 1,496	u(a) [mBq/kg] 0,045
W17 U-238 U-235	a [mBq/kg] 1,676	u(a) [mBq/kg] 0,057
W18 U-238 U-235	a [mBq/kg] 14,483	u(a) [mBq/kg] 0,056
F1 K-40	a [Bq/kg] 883	u(a) [Bq/kg] 48
F2 K-40	a [Bq/kg] 1529	u(a) [Bq/kg] 95
F3 K-40	a [Bq/kg] 1193	u(a) [Bq/kg] 71
F4 K-40	a [Bq/kg] 1457	u(a) [Bq/kg] 85
F5 K-40	a [Bq/kg] 2931	u(a) [Bq/kg] 165
F6 K-40	a [Bq/kg] 428	u(a) [Bq/kg] 23
F7 K-40	a [Bq/kg] 595	u(a) [Bq/kg] 37
G1 K-40	a [Bq/kg] 1297	u(a) [Bq/kg] 105
G2 K-40	a [Bq/kg] 526	u(a) [Bq/kg] 70

G3 a [Bq/kg] u(a) [Bq/kg]
K-40 1372 105

G4 a [Bq/kg] u(a) [Bq/kg]
K-40 1574 132

G5 a [Bq/kg] u(a) [Bq/kg]
K-40 855 57

G6 a [Bq/kg] u(a) [Bq/kg]
K-40 1403 85

G7 a [Bq/kg] u(a) [Bq/kg]
K-40 1807 153

B Verzeichnisse

Tabellen

1	Betrachtete Nuklide und gemessene Emissionslinien. Basierend auf (Kampmeier, 2016).	13
2	Verwendete Detektoren in der Übersicht, n.b. bedeutet "nicht bekannt". . . .	15
3	Ergebnisse RV 1/2018. Angaben in Bq/kg.	22
4	Ort- und Probenzuordnung. 1: Dabei ist R1 Kalkstein, R2 Gips, R3 Kalkstein mit einem CaO Anteil von über 51 %, R4 ist Kalkstein mit über 43 % CaO und R6 ist Zementklinker. R5 und S6 wurden nicht erhalten.	23
5	Die Messdaten der Gammaspektrometrie im Überblick	24
6	ICP-MS Ergebnisse der Wasserproben	28
7	Aktivitätsverhältnisse der Zement-, Boden- und Rohmaterialproben a/a'. *Ra-228 bei R2 unter der Nachweisgrenze.	34
8	Aktivitätsindex für die Zementproben	36
9	Die Messdaten im Überblick	
11	Einwaage der Feststoffproben nach der Trocknung	
10	Einwaage und Verdünnung der Wasserproben	
12	Alle Messdaten (Gammaspektrometrisch und ICP-MS Messungen).	

Abbildungen

1	Deutsches Zementwerk mit anschließendem Steinbruch (nur Beispiel, nicht Gegenstand dieser Arbeit). Rohrdorfer Zementwerke, Werbebanner, https://www.rohrdorfer.eu/	2
2	Die drei natürlichen Zerfallsreihen (Stolz, 2003)	5
3	Eine Darstellung aller Nuklide und ihrer dominanten Zerfallsart. Neben den oben angeführten sind auch weitere Zerfallstypen eingezeichnet, wie Spontanspaltung (Fission) etc. (Quelle: Wikipedia, 2008, aufgerufen am 09.04.2019, Creative Commons)	7
4	Wechselwirkung von Gamma-Quanten in Germanium. Die Grafik zeigt in welchem Energiebereich welcher Effekt dominiert (Ritzel, 2008).	10
5	Darstellung der drei möglichen Gleichgewichte. (Quelle: Wikimedia, 2011, aufgerufen am 18.03.2019, Benutzer: Euphoriceyes, public domain)	12
6	Zerfallsschema von K-40 (Hentel, 2017).	13
7	Aufbau eines Halbleiterdetektors mit Stickstoffkühlung (Stieghorst, 2010) . .	14
8	Effizienzfunktion am Beispiel einer Zementprobe.	17
9	Typische Effekte im Spektrum von K-40. SE=Single-Escape-Linie, DE=Double-Escape-Linie (Stieghorst, 2010).	18
10	Probenahmeorte (Karte mit Google Maps erstellt und selbst bearbeitet). . . .	23
11	Fest- und Flüssigproben vor den verwendeten Detektoren.	24
12	Ra-226 Aktivitäten in Zement- und Bodenproben nach Entnahmeort gruppiert. Wie auch in den Folgenden Grafiken steht Grau für Zement und Braun für Boden.	25
13	Th232 Aktivitäten in Zement- und Bodenproben nach Entnahmeort gruppiert.	26
14	Ra-228 Aktivitäten in Zement- und Bodenproben nach Entnahmeort gruppiert.	26
15	K-40 Aktivitäten der Lebensmittel- und Grasproben. Gelb steht für Frucht und Grün für Gras.	27
16	U-238 Aktivitätskonzentration in Zement (grau), Boden (braun) und Rohmaterialien (beige).	29
17	Aktivitätsverhältnis von U-238 und U-235 in den Bodenproben	30
18	Aktivitätsverhältnis von U-238 und U-235 in den Zementproben	31
19	Aktivitätsverhältnis von Ra-228 und Th-232 in verschiedenen Zement- und Rohmaterialproben.	31
20	Aktivitätsverhältnis von Ra-228 und Th-232 der Bodenproben	32
21	Aktivitätsverhältnis von U-238 und Ra-226 der Proben von Standort 7.	33
22	Aktivitätsverhältnisse von U-238 und Ra-226 der Proben von Standort 2 . . .	34
23	U-238 Aktivität in den Wasserproben. Die Grenzwerte entsprechen 2 bzw. 10 $\mu\text{g/L}$	37
24	Zertifikat des Multinuklidstandards QCY-48	

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Walther für die Möglichkeit dieser Arbeit.

In hohem Maße bedanke ich mich bei Daniel Heine für die Betreuung dieser Arbeit, sowohl im Labor als auch am Schreibtisch.

Der praktische Bereich dieser Arbeit wäre ohne Dr. Stefan Bister in Teilen nicht möglich gewesen. Daher geht ein großer Dank an Dr. Bister für die tatkräftige Unterstützung bei den Aufschlüssen.

Vielen Dank auch an Dr. Beate Riebe für die Einschätzung der Bodenproben und die Informationen über die Klima- und Vegetationszonen Nigerias.

Außerdem geht mein Dank an die Mitarbeiter und Abschlusskandidaten des gesamten Instituts, die die Zeit während der Arbeit hier sehr bereichert haben.

Ich möchte mich zuletzt bei meiner Familie bedanken, die mich während meines Studiums unterstützt und den Weg zu dieser Arbeit mit ermöglicht hat.